ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 537.9

ОДНОЩЕЛЕВАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ ПО ДАННЫМ ТУННЕЛЬНОЙ И АНДРЕЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т. Е. Кузьмичева[1], С. А. Кузьмичев[2,1], Е. О. Рахманов[3,1], И. В. Морозов[3]

Впервые с помощью туннельной и андреевской спектроскопии планарных наноконтактов на микротрещине исследованы свойства сверхпроводящей подсистемы монокристаллов селенидов железа $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ с естественным фазовым расслоением и напрямую определены ее энергетические характеристики: амплитуда сверхпроводящего параметра порядка $\Delta(0)$ и его характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_BT_c$. Показано, что полученная температурная зависимость сверхтока $I_c(T)/I_c(0)$ может быть описана в рамках формулы Амбегаокара–Баратова с использованием экспериментальной величины $2\Delta(0)/k_BT_c$.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, железосодержащие сверхпроводники, туннельная спектроскопия, сверхпроводящий параметр порядка.

Введение. Феррохалькогениды щелочных металлов семейства $A_{1-x}Fe_2Se_2$ (A – Na, K, Rb, Cs, Tl) демонстрируют ряд уникальных свойств, нехарактерных для других железосодержащих сверхпроводников, оставаясь, тем не менее, до сих пор малоизученными. Слоистая кристаллическая структура $A_{1-x}Fe_2Se_2$ (далее для простоты написания AFe_2Se_2) состоит из антифлюоритоподобных слоев FeSe, интеркалированных атомами щелочных металлов [1–3]. Однако эти удивительные соединения обладают естественным фазовым расслоением. Возможное количество сосуществующих фаз и их состав в

[1] ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru.

[2] МГУ им. М. В. Ломоносова, физический ф-т, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.

[3] МГУ им. М. В. Ломоносова, химический ф-т, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

настоящее время дискутируется, при этом установлено, что основной объем монокристалла занимает изолирующая антиферромагнитная (АФМ) фаза с кристаллической структурой $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$, в которой вакансии железа образуют сверхрешетку с периодом $a^* \approx \sqrt{5}a$. На границах АФМ фазы растут кластеры сверхпроводящей (СП) фазы $A_xFe_2Se_2$ ($x \approx 0.2$) толщиной до ≈5 мкм [4].

Для халькогенидов семейства KFe_2Se_2 максимальная критическая температура СП перехода по данным [5] реализуется при слабом дефиците калия $K_{0.8}Fe_{1.8}Se_2$ и составляет $T_c^{\max} \approx 33$ К. При изовалентном замещении (Se, S) сверхпроводимость системы постепенно подавляется, а T_c образует "полуколокол" допирования [5–7].

На поверхности Ферми халькогенидов семейства AFe_2Se_2 присутствуют электронные цилиндры вокруг M-точки зоны Бриллюэна, слабо гофрированные вдоль k_z-направления; при этом дырочные зоны вокруг Г-точки, в отличие от большинства железосодержащих сверхпроводников, отсутствуют [1, 8–11]. Исследования методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) для некоторых составов соединений AFe_2Se_2 также указывают на существование около Г-точки электронного цилиндра малого фазового объема [8–10].

Для объяснения особенностей СП подсистемы в железосодержащих сверхпроводниках были предложены две основные теоретические модели образования куперовских пар посредством спиновых ($s^{\pm}$) [12] и орбитальных флуктуаций (s^{++}) [13]. Щелевая структура селенидов железа, не имеющих дырочного цилиндра на поверхности Ферми вокруг Г-точки, подробно рассмотрена в работах [14–18] в рамках s^{++}- и $s^{\pm}$-моделей. Для подобных соединений также широко обсуждается модель [19–23], в которой куперовские пары образуются преимущественно на участках поверхности Ферми, образованных определенным типом орбиталей при участии нематических флуктуаций.

Сложность работы с халькогенидами семейства AFe_2Se_2 заключается в быстрой деградации их СП свойств в присутствии даже следовых количеств O_2 и H_2O из-за наличия в структуре щелочного металла. По этой причине процесс подготовки, монтажа образца и эксперимента необходимо проводить в защитной атмосфере. Такая особенность обусловливает крайне малое количество экспериментальных данных о свойствах AFe_2Se_2 в литературе, имеющихся на сегодня. Единственная, почти изотропная СП щель, была обнаружена в различных соединениях семейства AFe_2Se_2 в работах [1, 10] с помощью ФЭСУР для соединений с отсутствием дырочной поверхности Ферми, а также в работе [24] методом андреевской спектроскопии. Признаки двухщелевой сверхпроводимости наблюдались в работах [8, 9, 25]. Данные других групп о топологии по-

верхности Ферми (наличию или отсутствию электронного цилиндра в Г-точке) и СП щелевой структуре монокристаллов исследованного нами состава $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ отсутствуют в литературе.

В данной работе с помощью спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений (ЭНМАО) напрямую определена величина СП щели $\Delta(0)$, ее характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_BT_c$ и температурная зависимость. Полученное температурное поведение критического тока соответствует ожидаемой температурной зависимости концентрации куперовских пар, оцененной на основе экспериментального значения $2\Delta(0)/k_BT_c$.

Детали эксперимента. Все операции по подготовке реакционных смесей проводили в сухом аргоновом перчаточном боксе с содержанием O_2 и H_2O менее 0.1 мд. В качестве прекурсора подготовили $FeSe_{0.75}S_{0.25}$ из смеси порошка Fe (99.97%), порошка Se (99.9%) и порошка S (99.95%) в мольном соотношении Fe:Se:S = 1:0.75:0.25 в запаянной кварцевой ампуле при нагревании до 700 °C в течение 24 часов. Затем порошок $FeSe_{0.75}S_{0.25}$ и металлический K (99.9%) поместили в кварцевую ампулу в соотношении $K:FeSe_{0.75}S_{0.25} = 0.8:2$, после чего кварцевую ампулу запаяли и отжигали в течение 6 часов при $T = 400$ °C. Полученный продукт тщательно перетерли в агатовой ступке. Кристаллы с номинальным составом $K_{0.8}Fe_2(Se_{0.75}S_{0.25})_2$ синтезировали методом кристаллизации из расплава собственных компонентов. Для этого навеску поместили в алундовый тигель, затем изолировали в маленькой вакуумированной кварцевой ампуле, которую запаяли под вакуумом в большую кварцевую ампулу. Ампулу нагрели в печи до 1050 °C в течение 10 часов, после этого охладили до 730 °C со скоростью 6 °C/ч и закалили в воду. Размер выращенных монокристаллов достигал 8–10 мм.

Реальный состав кристаллов – $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ – был определен с помощью рентгеноспектрального микроанализа с энергодисперсионным детектором (INCA X-sight, Oxford Instruments), установленном на электронный микроскоп с полевой эмиссией JEOL JSM 6490 LV с W-катодом. Количественный анализ спектров проводился с использованием программного обеспечения INCA (Oxford Instruments). Наличие единственной СП фазы с объемной критической температурой $T_c \approx 25$–26 K было установлено по данным измерений температурной зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости.

При $T = 4.2$ K в монокристаллах $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ с помощью техники “break-junction” [26] создавались туннельные наноконтакты. Используемая нами конфигурация эксперимента со слоистыми образцами, преимущества и недостатки метода подроб-

но описаны в обзоре [27]. При прохождении микротрещины через СП кластеры были получены различные типы туннельных структур.

Энергетические характеристики СП подсистемы $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ были напрямую определены с помощью спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений (ЭНМАО), который наблюдался в SnS-контактах (S – сверхпроводник, n – тонкий нормальный металл). Эффект вызывает избыточный ток на вольтамперной характеристике (ВАХ) SnS-контакта *во всем* диапазоне смещений eV и повышенную (однако, конечную) андреевскую проводимость при $eV = 0$, а также появление субгармонической щелевой структуры (СГС) на $dI(V)/dV$-спектре – серию особенностей при $eV(T) = 2\Delta(T)/n$, где $n = 1, 2, \ldots$ [28–32]. В случае высокой прозрачности барьера (барьерный параметр $Z < 0.3$) СГС представляет собой серию минимумов [28, 29, 31, 32]; при отсутствии фазовой когерентности между СП берегами контакта на ВАХ отсутствует сверхтоковая ветвь [28, 31, 32].

Также были получены туннельные структуры, состоящие из ScS-контакта (c – СП закоротка или сужение), подключенного последовательно с SnS-контактом или нормальным резистором, в качестве которого может выступать поверхность СП кластера, потерявшая СП свойства (напр., из-за деградации), т. е. структуры типа SnS-ScScS... Для ScS-контакта ВАХ при eV = 0 имеет сверхтоковую ветвь, а при превышении критического тока I_c закоротка переходит в нормальное состояние, на ней скачком появляется падение напряжения, и происходит "срыв" на квазичастичную ветвь. Для контакта на основе классического сверхпроводника температурная зависимость сверхтока описывается формулой Амбегаокара–Баратова [33]:

$$I_c(T) = \frac{\pi}{2}\frac{\Delta(T)}{eR_N}\tanh\frac{\Delta(T)}{2k_BT}. \quad (1)$$

Однако из-за присутствия последовательно подключенного конечного сопротивления у SnS-андреевского контакта в полученных нами SnS-ScScS-структурах на ВАХ, полученных с помощью источника тока, вместо вертикальной сверхтоковой ветви при $eV = 0$ в эксперименте наблюдается наклонный участок, а на месте "срыва" на квазичастичную ветвь появляется гистерезис при токе $I^*(T)$. Далее мы будем полагать $I^*(T) \equiv I_c(T)$, поскольку в конфигурации установки с источником тока, он един для всех элементов, включенных в цепь последовательно.

Результаты и обсуждение. На рис. 1(а) показана ВАХ SnS-контакта, созданного в монокристалле $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ при $T = 4.2$ K. Ее запись произведена с использованием источника тока в обоих направлениях: как при росте, так и при уменьше-

нии тока. ВАХ не имеет сверхтоковой ветви и гистерезисов, симметрична относительно $eV = 0$ и имеет избыточный ток (по сравнению с омической зависимостью в нормальном состоянии) во всем диапазоне смещений, стремящийся к постоянной величине при $eV >> 2\Delta(0)$. Данные особенности ВАХ указывают на реализацию режима ЭНМАО в соответствии со всеми имеющимися теоретическими моделями [28, 29, 31, 32]. Локальная критическая температура контакта, соответствующая переходу контактной области в нормальное состояние, $T_c^{\text{local}} \approx 25$ K.

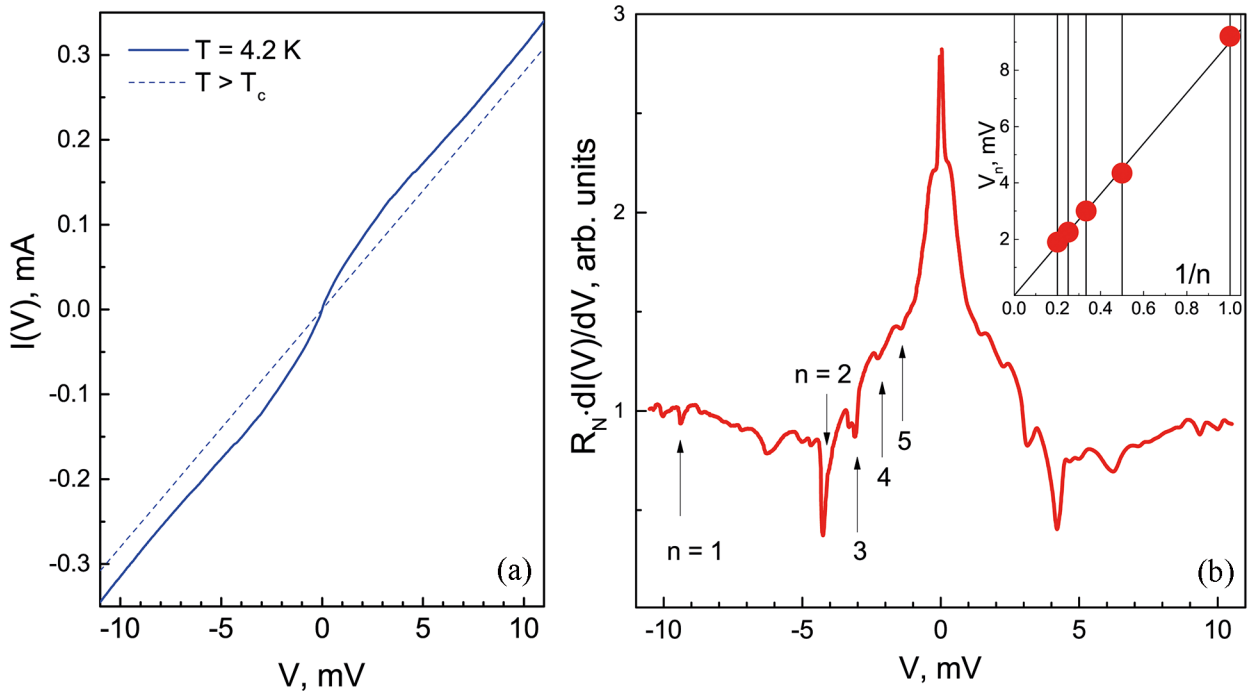


Рис. 1: *(a) ВАХ SnS-контакта в монокристалле* $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.28}S_{0.72})_2$*, измеренная в СП (сплошная линия), по сравнению с омической зависимостью в нормальном состоянии (штриховая линия). Локальная критическая температура контакта* $T_c^{local} \approx 25$ *K; (b) соответствующий* $dI(V)/dV$*-спектр при* $T = 4.2$ *K. Стрелками отмечены особенности СГС, амплитуда СП щели составляет* $\Delta(0) \approx 4.3$ *мэВ. На вставке показана зависимость положения минимумов СГС* V_n *от их обратного номера* $1/n$*.*

На соответствующем $dI(V)/dV$-спектре (рис. 1(b)) наблюдается повышенная проводимость при $eV = 0$ порядка $G_{ZBC} \approx 3G_N$ (где G_N – нормальная проводимость контакта), соответствующая андреевской проводимости $G_A \approx 2G_N$, а также серия особенностей (отмечены стрелками на рис. 1(b)) при $|eV| \approx 9.2$, 4.3, 3.0, 2.25 и 1.9 мэВ. Положения этих особенностей хорошо согласуются с линейной зависимостью от их

обратного номера $1/n$, проходящей через ноль, как показано на вставке к рис. 1(b). Таким образом, данные особенности динамической проводимости могут быть интерпретированы как СГС, состоящей из $n = 1$–5 субгармоник от единственной СП щели $\Delta(0) = 4.3 \pm 0.3$ мэВ. Наблюдаемая помимо основной СГС тонкая структура $dI(V)/dV$-спектра не воспроизводится для других SnS-контактов и, по всей вероятности, вызвана паразитными или поверхностными эффектами, нежели СГС от другой объемной СП щели. Характеристическое отношение для наблюдаемой СП щели $r \equiv 2\Delta(0)/k_B T_c \approx 4$ превышает БКШ-предел слабой связи 3.53 и указывает на сильную связь в электронных зонах. Полученное значение близко к $r \approx 3.9$, определенному нами ранее с помощью ЭНМАО-спектроскопии в родственном селениде $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ с $T_c \approx 31$ K [24].

Типичная ВАХ туннельной структуры, содержащей СП закоротки, получаемая в монокристаллах $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ и измеренная в диапазоне температур $T = 4.2 - 26$ K, показана на рис. 2(a). Данную туннельную структуру можно представить состоящей из двух ScS-контактов, последовательно подключенных к SnS-контакту. При $T = 4.2$ K (кривая черного цвета) и токах $I \approx 8$ и 20 мкА наблюдаются участки с отрицательной динамической проводимостью, соответствующие "срывам" ВАХ на квазичастичную ветвь для двух ScS-контактов. С увеличением температуры данные особенности ВАХ размываются, а их положения по току сдвигаются в сторону нуля. При высоких температурах на каждой ВАХ значения I^* были определены как токи, соответствующие минимумам $dI(V)/dV$.

Температурные зависимости положений данных особенностей $I^*(T)$, нормированные на свое значение при $T << T_c$, показаны на рис. 2(b) кружками и квадратами. Видно, что обе зависимости $I^*(T)$ практически линейно уменьшаются при высоких температурах и могут быть описаны формулой Амбегаокара–Баратова (сплошная и штриховая линии на рис. 2(b)), однако стремятся к разным T_c, что говорит о том, что эти ScS-контакты образовались в разных областях монокристалла, обладающих различными СП свойствами.

Особенность ВАХ при малых токах (обозначена как $I^*_{\rm surf}$ на рис. 2(b)) исчезает при $T_c^{\rm local} \approx 15.6$ K, что меньше критической температуры объемного монокристалла, а аппроксимация формулой (1) дает для соответствующего СП параметра порядка величину характеристического отношения $r = 2.8 < 3.53$. Таким образом, можно предположить поверхностную природу соответствующей СП щели или образование данного ScS-контакта в сильно деградировавшей СП области монокристалла.

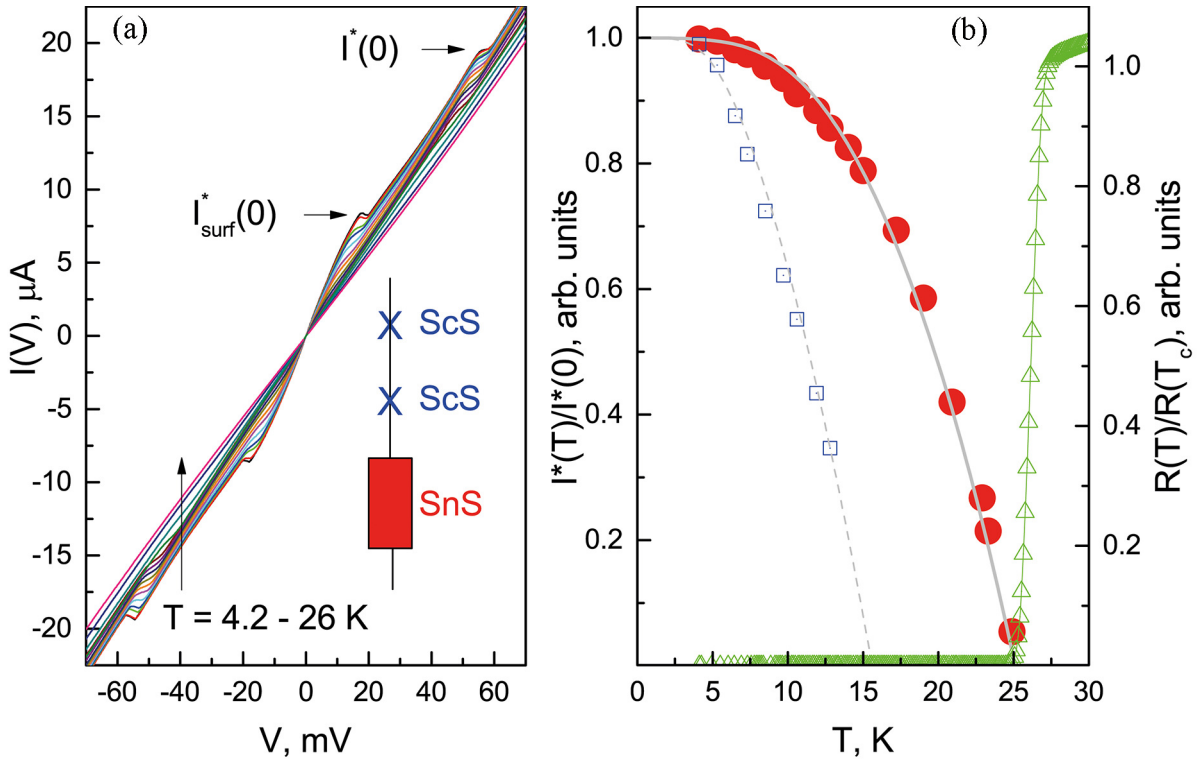


Рис. 2: *(a) вольт-амперная характеристика туннельной структуры, состоящей из последовательно подключенных ScS- и SnS-контактов, при различных температурах; (b) температурная зависимость тока, при котором наблюдается гистерезис на $I(V)$-характеристиках на (a), нормированного на свое значение при $T << T_c$ (левая вертикальная ось, кружки), и ее аппроксимация формулой Амбегаокара–Баратова с использованием экспериментальной величины $2\Delta(0)/k_BT_c$ и БКШ-образной температурной зависимости $\Delta(T)$ (серая сплошная линия). Для сравнения приведен резистивный СП переход объемного монокристалла (треугольники, правая ось).*

Положение по току второго участка с $dI(V)/dV < 0$ (обозначено как I^* на рис. 2(b)) обращается в ноль при $T_c^{\text{local}} \approx 25$ K, соответствующей началу резистивного СП перехода объемного монокристалла (треугольники). Это указывает на объемную природу СП параметра порядка Δ, определяющего температурную зависимость критического $I^*(T)$ в данном ScS-контакте полученной туннельной структуры. Скачок сопротивления (прирост) вблизи особенности $I^*(0)$ составляет $\Delta R \approx 160-400$ Ом, что соответствует оценке диапазона для $\Delta_{\text{shunt}}(0) \approx (2/\pi)eI^*\Delta R \approx 2-5$ мэВ.

Для аппроксимации $I^*(T)$ формулой (1) в качестве температурной зависимости СП щели было использовано выражение $\Delta T = r\frac{k_B T_c}{2}\delta(T)$, где $r = 4$ – экспериментальное значение характеристического отношения, определенное нами по данным ЭНМАО-спектроскопии, и БКШ-образный температурный ход СП щели, который может быть описан упрощенной формулой Таулеса

$$\delta(T) \equiv \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = \tanh\left[1.82 \cdot \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1}\right].$$

Видно, что температурная зависимость критического значения сверхтока $I^*(T)$ на рис. 2(b) хорошо описывается формулой Амбегаокара–Баратова в однозонном приближении при выборе подгоночного параметра $\Delta(0) = 4.0 \pm 0.2$ мэВ. Это указывает на согласованность данных туннельной и ЭНМАО-спектроскопии ($\Delta(0) = 4.3 \pm 0.3$ мэВ) и подтверждает версию о реализации однощелевой сверхпроводимости в $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$.

Выводы. С помощью кристаллизации из расплава собственных компонентов выращены крупные монокристаллы СП халькогенидов $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ с критической температурой $T_c \approx 25$–27 K. Методами туннельной и андреевской спектроскопии планарных наноконтактов на микротрещине, созданных в монокристаллах $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.72}S_{0.28})_2$ с помощью техники планарного "break-junction", установлено, предположительно, существование единственного СП параметра порядка $\Delta(0) = 4.2 \pm 0.4$ мэВ. По данным андреевской спектроскопии (ЭНМАО) напрямую определено его характеристическое отношение $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 3.9-4.4$. Показано, что полученная температурная зависимость критического сверхтока $I_c(T)/I_c(0)$ может быть описана в рамках формулы Амбегаокара–Баратова с использованием экспериментальной величины $2\Delta(0)/k_B T_c$.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-72-10082. Измерения частично проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **85**, 849 (2013).
[2] A. Krzton-Maziopa et al., Front. Chem. **9**, 640361 (2021).
[3] D. Croitori et al., Phys. Rev. B **101**, 054516 (2020).
[4] Y. Chen et al., Nano Res. **14**, 823 (2021).

[5] L. Sun et al., Nature **483**, 67 (2012).
[6] H. Lei et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 137002 (2011).
[7] P. Mangelis et al., Phys. Rev. B **100**, 094108 (2019).
[8] M. Xu et al., Phys. Rev. B **85**, 220504(R) (2012).
[9] D. Mou et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 107001 (2011).
[10] J. Maletz et al., Phys. Rev. B **88**, 134501 (2013).
[11] I. Askerzade, Unconventional Superconductors. Anisotropy and Multiband Effects // Springer Series in Materials Science, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-22652-6.
[12] I. I. Mazin et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
[13] H. Kontani, S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
[14] S. Maiti et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 147002 (2011).
[15] S. Maiti et al., Phys. Rev. B **84**, 224505 (2011).
[16] M. Khodas, A. V. Chubukov, Phys. Rev. Lett. **108**, 247003 (2012).
[17] M. Khodas et al., Phys. Rev. B **89**, 245134 (2014).
[18] T. Saito et al., Phys. Rev. B **83**, 140512(R) (2011).
[19] L. Benfatto et al., npj Quantum Mat. **3**, 56 (2018).
[20] R. M. Fernandes et al., Nature Phys. **10**, 97 (2014).
[21] J. Kang et al., Phys. Rev. Lett. **120**, 267001 (2018).
[22] E. M. Nica et al., npj Quantum Materials **2**, 24 (2017).
[23] A. Kreisel et al., Phys. Rev. B **95**, 174504 (2017).
[24] A. D. Ilina et al., Bull. Lebedev Inst. **50**, 545 (2023).
[25] M. V. Roslova et al., CrystEngComm **16**, 6919 (2014).
[26] J. Moreland, J. W. Ekin, J. Appl. Phys. **58**, 3888 (1958).
[27] S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, Low Temp. Phys. **42**, 1008 (2016).
[28] M. Octavio et al., Phys. Rev. B **27**, 6739 (1983).
[29] D. Averin, A. Bardas, Phys. Rev. Lett. **75**, 1831 (1995).
[30] G. B. Arnold, J. Low. Temp. Phys. **68**, 1 (1987).
[31] R. Kümmel et al., Phys. Rev. B **42**, 3992 (1990).
[32] Z. Popovic et al., J. Appl. Phys. **128**, 013901 (2020).
[33] V. Ambegaokar, A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **10**, 486 (1963).

Поступила в редакцию 9 мая 2024 г.
После доработки 4 июня 2024 г.
Принята к публикации 7 июня 2024 г.