Сравнение сверхпроводящих свойств ферроселенидов калия с изовалентным замещением

 $T. E. Кузьмичева^{+1}$, С. А. Кузьмичев^{*+}, А. Д. Ильина⁺, И. А. Никитченков^{*+}, Е. О. Рахманов^{×+}, А. И. Шилов⁺, И. В. Морозов⁺

+ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

*Физический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[×]Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 марта 2025 г. После переработки 24 марта 2025 г. Принята к публикации 24 марта 2025 г.

С помощью спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений исследованы свойства сверхпроводящей фазы селенидов железа $(K,Na)_x Fe_{2-y}Se_2$ и $K_z Fe_{2-y}(Se,S)_2$ с критическими температурами $T_c \approx 27-31$ К. В обоих составах установлено существование единственного сверхпроводящего параметра порядка, напрямую определена его амплитуда и температурная зависимость. Полученная величина характеристического отношения $2\Delta(0)/k_BT_c \approx 4.1-4.6$ является следствием сильной связи в электронных зонах. Сходство щелевой структуры и наблюдаемый скейлинг $\Delta(0)$ с критической температурой указывает на реализацию единого механизма куперовского спаривания в селенидах железа $(K,Na)_x Fe_{2-y}Se_2$ и $K_z Fe_{2-y}(Se,S)_2$.

DOI: 10.31857/S0370274X25040241, EDN: QCSYMO

1. Введение. Селениды железа семейства $A_x \operatorname{Fe}_{2-u} \operatorname{Se}_2$ (A – щелочной металл) [1] являются родственниками хорошо известного семейства AeFe₂As₂ (Ae – щелочно-земельный металл) железосодержащих сверхпроводников (так называемое семейство 122^{2}), однако обладают естественным фазовым расслоением. Около 80% объема кристалла занимает диэлектрическая антиферромагнитная $(A\Phi M)$ фаза со структурой A_2 Fe₄Se₅ (так называемая 245-фаза). На границах 245-кристаллов растут кристаллиты сверхпроводящей (СП) фазы A_x Fe₂Se₂ толщиной порядка 1 мкм (в качестве обзора см. [2-4]). Эмпирически, в результате многочисленных экспериментов, было показано, что необходимым, но не достаточным условием сверхпроводимости селенидов $A_x \operatorname{Fe}_{2-y} \operatorname{Se}_2$ является одновременный небольшой дефицит щелочного металла $x \approx 0.8$ и железа $y \approx 0.2 - 0.5$. Последний преимущественно реализуется в диэлектрической 245-фазе, где вакансии Fe образуют сверхрешетку с периодом $a\sqrt{5}$ (а – параметр решетки фазы 122), что соответствует узкому интервалу валентностей Fe от ≈ 1.94 до 2.0. Итоговый состав $A_x \operatorname{Fe}_{2-y} \operatorname{Se}_2$ определяется как средний между всеми сосуществующими фазами. Зависимость критической температуры селенидов $A_x \operatorname{Fe}_{2-y} \operatorname{Se}_2$ от типа замещения необычна и представляет особый интерес: так, например, T_c меняется скачкообразно от максимального значения $T_c \approx 33$ К до нуля даже при слабом замещении щелочного металла [3], при этом изовалентное замещение (Se,S) плавно понижает T_c , формируя "полуколокол" [5].

Исследования поверхности Ферми селенидов отдельных составов с A = (Tl, K), Cs, K с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) надежно подтвердили присутствие электронных карманов в М-точке зоны Бриллюэна, на которых ниже T_c открывается СП-щель [6–8]. В некоторых работах [6, 7] в центре зоны был также обнаружен электронный карман малого фазового объема, на котором в СП-состоянии наблюдалась вторая СП-щель меньшей амплитуды. Для представленных в работе составов $(K, Na)_x Fe_{2-y} Se_2$ (далее KNFS) и $K_z Fe_{2-\eta}(Se,S)_2$ (KFSS) влияние замещения атомов на различных кристаллографических позициях на СП-свойства неизвестны, исследования поверхности Ферми не проводились, и вопрос количества СПконденсатов остается открытым.

В целом, из-за наличия атомов щелочного металла, интеркалированных между ферроселенидными

¹⁾e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

 $^{^{2)}}$ Здесь и далее краткое цифровое обозначение структуры определяется последовательностью коэффициентов химической формулы, соответствующей стехиометрическому составу. Например, AeFe₂As₂ – семейство "122".

слоями, данные соединения достаточно быстро деградируют в присутствии даже следовых количеств воды и кислорода (в частности, $T_c \rightarrow 0$ в течение нескольких минут экспонирования образца на открытом воздухе). Наряду с естественной многофазностью, это серьезно затрудняет проведение экспериментов: так, например, детальные исследования связи состава и топологии поверхности Ферми, а также систематические прямые измерения структуры СП-параметра порядка селенидов на данный момент отсутствуют. Хотя, несомненно, способствовать верификации и расширению существующих теоретических моделей могли бы учет отсутствия нестинга в Г-М-направлении [6–8] и его влияния на интенсивность спин-флуктуационного канала куперовского спаривания [9, 10], определение силы внутризонной связи (в случае реализации однощелевой сверхпроводимости) в контексте спаривания посредством фононов [11] или орбитальных флуктуаций [12], учет заметного температурного изменения зонной структуры [13] применительно к любому СП-механизму.

В работе на основе прямых измерений методом спектроскопии эффекта некогерентных многократных андреевских отражений проведено сравнение структуры микроскопического СП-параметра порядка в селенидах железа $(K,Na)_x Fe_{2-y}Se_2$ и $K_z Fe_{2-y}(Se,S)_2$ с изовалентным замещением. Собрана значительная статистика данных, однозначно указывающая на реализацию однощелевой сверхпроводимости и сильной связи в куперовской паре. Показана единая эволюция свойств СП-подсистемы $(K,Na)_x Fe_{2-y}Se_2$ и $K_z Fe_{2-y}(Se,S)_2$ с критической температурой.

2. Детали эксперимента. Монокристаллы с номинальным составом $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_2Se_2$ и $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ были получены путем трехстадийного синтеза. Подготовка реакционной смеси для всех стадий, а также отбор кристаллов и их подготовка для проведения экспериментов проводилась в аргоновом перчаточном боксе с концентрацией кислорода и паров воды менее 0.1 ррт. На первом этапе синтезировали FeSe и FeS_{0.25}Se_{0.75}. Реагенты в стехиометрическом соотношении растерли в ступке и поместили в вакуумированные кварцевые ампулы. Для синтеза FeSe ампулу нагрели в муфельной печи до 750 °C и выдержали в течение 48 ч, для получения FeS_{0.25}Se_{0.75} – до 700 °C и выдержали в течение 24 ч. На втором шаге получили прекурсоры состава Na_{0.8}Fe₂Se₂, K_{0.8}Fe₂Se₂ и K_{0.8}Fe₂(S_{0.25}Se_{0.75})₂ нагреванием щелочного металла и порошков, синтезированных на первом этапе, в мольном соотношении 0.8:2 в вакуумированных кварцевых



Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость сопротивления кристаллов ($K_{0.8}Na_{0.2}$)_{0.9}Fe_{1.7}Se₂ (квадраты) и $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$ (кружки). На вставке приведены детали СП-переходов (квадраты, кружки) и соответствующие производные dR(T)/dT(линии)

ампулах в течение 6 ч при температуре 340, 380 и 400 °C, соответственно. На заключительном этапе полученные продукты тщательно перетирали в агатовой ступке и для получения ($K_{0.8}Na_{0.2}$)_{0.8}Fe₂Se₂ и $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ смешивали в необходимом соотношении. Кристаллы синтезировали из расплава собственных компонентов. Для этого навески помещали в алундовые тигли, которые затем изолировали в вакуумированных двойных кварцевых ампулах. Ампулы нагревали в печи до 1050 °C, выдерживали в течение 10 ч, после этого охлаждали до 750 °C (KNFS) или 730 °C (KFSS) со скоростью 6 °C/ч и закаливали в воду.

Во всех случаях получили крупные пластинчатые кристаллы прямоугольной формы с длиной стороны до 8 мм. Количественный анализ полученных кристаллов был выполнен с помощью рентгеноспектрального микроанализа с энергодисперсионным детектором (INCA X-sight, Oxford Instruments), установленном на электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV, с использованием программного обеспечения INCA (Oxford Instruments). Состав кристаллических образцов KNFS и KFSS был установлен в результате совместной статистической обработки данных, полученных в 8-10 точках пяти кристаллов каждого соединения, и составил $(K_{0.82(2)}Na_{0.17(2)})_{0.89(3)}Fe_{1.69(2)}Se_{2.00(2)}$ И $K_{0.78(7)}Fe_{1.70(4)}(Se_{0.73(3)}S_{0.27(2)})_2.$

На рисунке 1 приведены температурные зависимости сопротивления образцов KNFS и KFSS, из-



Рис. 2. (Цветной онлайн) (a), (b) – dI(V)/dV-спектры стопочных SnS-андреевских контактов, полученных в кристаллах (K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se₂ при T = 4.2 K. Стрелками и вертикальными линиями показано положение V_n особенностей СГС (n = 1-4), штрихами оранжевого цвета – начало "пьедестала" V_{foot} . Амплитуда СП-щели составляет $2\Delta(0) \approx 10.35$ мэВ (a) и $2\Delta(0) \approx 9.8$ мэВ (b). На вставке к (a) для детализации андреевской СГС приведен увеличенный фрагмент спектра с подавленным монотонным ходом. (c) – ВАХ данных контактов, приведенные теми же цветами. На панели (c) – ВАХ красного цвета относится к правой вертикальной шкале. Штрихпунктирной линией показана ВАХ в нормальном состоянии при T = 32 K > T_c^{local} , соответствующая контакту, представленному синим цветом. На вставке к (c) символами соответствующих цветов приведены зависимости $V_n(1/n)$ для dI(V)/dV-спектров, показанных на (a), (b). Для каждого контакта ось смещений нормирована на указанное число m, $V_{\text{norm}} \equiv V/m$

меренные четырехточечным методом. Критические температуры T_c^{bulk} , оцененные по положению максимума производных dR(T)/dT (линии на вставке к рис. 1), составляют $T_c^{\text{bulk}} \approx 31.2$ K для KNFS и $T_c^{\text{bulk}} \approx 26.9$ K для KFSS.

Эффект некогерентных многократных андреевских отражений (ЭНМАО), имеющий место ниже T_c в структуре типа сверхпроводник-тонкий нормальный металл-сверхпроводник (SnS) и отсутствием фазовой когерентности между СП берегами (диаметр контакта d много больше длины когерентности ξ_0), рассмотрен в работах [14–16]. В случае высокой прозрачности nS-интерфейсов (сила туннельного барьера $Z \leq 0.3$) на вольтамперной характеристике (BAX) SnS-контакта относительно омической BAX выше T_c возникает избыточный ток во всем диапазоне смещений eV, при этом сверхтоковая ветвь при eV = 0отсутствует [14, 15]. При малых смещениях V < V_{foot} на ВАХ наблюдается область повышенного, однако конечного наклона (так называемый "пьедестал"), внутри которой в динамике андреевских процессов доминирует неупругое рассеяние, а количество андреевских отражений ограничивается характерным временем неупругого рассеяния. Резкое изменение наклона ВАХ – начало "пьедестала" – может сопровождаться появлением минимума при $V = V_{\text{foot}}$ на соответствующем dI(V)/dV-спектре [15, 16]. При смещениях $|eV_n(T)| = 2\Delta(T)/n, n = 1, 2, ...$ на спектре динамической проводимости возникает также серия минимумов субгармонической щелевой структуры (СГС). Согласно расчетам [14, 15], положение минимумов СГС V_n напрямую определяется величиной СП щели Δ *при любых температурах* вплоть до T_c . Важно, что величина V_n не зависит от нормального сопротивления контакта R_N . Число n^* наблюдаемых минимумов СГС для планарного контакта (в случае Z, $\Gamma = 0$, где Γ – параметр размытия) примерно соответствует отношению характерной длины неупругого рассеяния l_c и размера контакта d_c (обе величины взяты вдоль *c*-направления) [15–17] и нормированному положению "пьедестала" [16] $V_1/V_{\text{foot}} \equiv 2\Delta/V_{\text{foot}}$: $n^* \approx l_c/d_c \approx V_1/V_{\text{foot}}$. Для реального SnS-контакта (Z, $\Gamma \neq 0$) ожидается, что $2\Delta/V_{\text{foot}} \propto n^*$.

Для создания туннельных контактов с направлением протекания тока вдоль оси *с* использовалась планарная механически регулируемая модификация [18] техники "break-junction" [19], разработанная применительно к образцам слоистых соединений. Геометрия эксперимента, преимущества и недостатки метода подробно описаны в обзоре [18]. Метод заключается в прецизионном раскалывании образца при T = 4.2 К. Получаемый туннельный режим контролируется в реальном времени на основе вида ВАХ. При прохождении микротрещины через СП-области, для селенидов семейства A_x Fe_{2-y}Se₂ характерно образование SnS-контактов размером порядка 10–50 нм в режиме ЭНМАО высокой прозрачности. В качестве основных достоинств метода можно отметить получение чистых криогенных сколов и хороший теплоотвод, обеспечиваемый массивными СП- берегами контакта, а также локальное измерение энергетических параметров СП-фазы [18].

Как и в любых слоистых соединениях, помимо одиночных SnS-контактов, на ступеньках-и-террасах криогенных сколов также образуются стопочные SnSn-...-S-структуры. В случае получения стопки из *m* SnS-контактов (*m* – целое число) с почти одинаковым R_N , положение любых особенностей, определяемое объемными энергетическими параметрами сверхпроводника, будет увеличено в m раз по сравнению с таковыми для одиночного SnS-контакта: $|eV_n(T)| = 2m \cdot \Delta(T)/n$. Число *m* контактов в стопке может быть однозначно определено путем набора статистики данных и сравнения dI(V)/dV-спектров стопок с различным, однако небольшим (обычно $m \leq 1$ $\lesssim 20$) числом контактов (например, согласно процедуре, описанной в приложении к [20]). Путем тонкой механической регулировки возможно получение одиночных SnS-контактов и SnSn-...-S-структур с различным m и площадью (т.е. с вариацией R_N), что способствует набору статистики данных для проверки воспроизводимости результатов.

3. Экспериментальные данные и обсуждение. На рисунке 2 показаны типичные dI(V)/dVспектры (a), (b) и BAX (c) стопочных SnS-контактов, полученных в кристаллах KNFS из одной закладки при T = 4.2 К. На BAX воспроизводимо отсутствует сверхтоковая ветвь и наблюдается избыточный ток по сравнению с гладкой зависимостью в нормальном состоянии (см. штрихпунктирную линию на рис. 2c). При малых eV наблюдается область повышенной проводимости ("пьедестал"), что указывает на реализацию ЭНМАО-режима высокой прозрачности согласно всем классическим теоретическим представлениям [14–17].

На dI(V)/dV-спектре, показанном на рис. 2а, видны интенсивные минимумы при смещениях $|V_n| \approx$ ≈ 9.8 мВ, которые могут быть интерпретированы как фундаментальная n = 1 андреевская особенность от СП-параметра порядка $2\Delta(0)$, поскольку они обладают наибольшей амплитудой. Субгармоники более высоких порядков n = 2-4, наблюдаемые при $|V_n| \approx 5.4$, 3.6 и 2.5 мВ, детализированы на вставке к рис. 2а. Указанные особенности образуют СГС, усредняя положения которой, можно определить амплитуду СП-щели $2\Delta(0) \approx 10.35$ мэВ.

Спектры динамической проводимости стопочных контактов, полученных последовательно в одном образце с помощью прецизионной механической регулировки, показаны на рис. 2b. Предполагается [18],

Письма в ЖЭТФ том 121 вып. 7-8 2025

что при такой тонкой настройке происходит "перескок" точки касания криогенных сколов на соседние террасы, таким образом, меняется число контактов в стопке m, а также их площадь и R_N в пересчете на один контакт (последнее видно по изменению наклона ВАХ при больших смещениях на рис. 2с). Однако, после нормировки на соответствующие целые числа m положение $|V_n|$ всех основных особенностей dI(V)/dV-спектра практически совпадает, что указывает на объемную природу наблюдаемых эффектов. Положения n = 1, 2, 3 минимумов СГС для представленных на рис. 2b спектров составляют $|V_n| \approx 9.3, 5.1$ и 3.3 мВ, что в среднем соответствует $2\Delta(0) \approx 9.8$ мэВ. Линейная зависимость положений V_n минимумов СГС от их обратного номера 1/n по данным рис. 2a, b показана на вставке к рис. 2с.

При малых смещениях $|V_{\text{foot}}| \approx 1.9-2.2 \text{ мB}$ на dI(V)/dV-спектрах на рис. 2b также присутствуют резкие минимумы, положение которых близко к ожидаемому для n = 5 субгармоники от той же СП-щели $(|V_5| \approx 1.96 \text{ мB})$. Подобные особенности наблюдаются и на спектрах других SnS-контактов в KNFS и KFSS (см. рис. 2a, b и вставку к рис. 3b). Тем не менее мы ассоциируем эти минимумы не с субгармоникой n-го порядка от какой-либо СП-щели, а с началом "пьедестала" динамической проводимости по причинам, обсуждаемым ниже.

Примеры ВАХ и dI(V)/dV-спектров стопочных SnS-структур, полученных последовательной регулировкой в кристаллах KFSS при $T = 4.2 \,\mathrm{K}$, показаны на рис. 3. На смещениях |V| > 25 мВ спектры становятся практически гладкими и не имеют особенностей. Минимумы динамической проводимости, воспроизводимо наблюдаемые на рис. За при средних смещениях $|V_n| \approx 8.8, 4.6$ и 3.3 мВ, могут быть интерпретированы как n = 1 - 3 субгармоники от СП-щели $2\Delta(0) \approx 9.3$ мэВ. Хотя нормальное сопротивление R_N для представленных контактов меняется в пределах 20 % (см. изменение наклона ВАХ на рис. 3b), вариация положений субгармоник не превышает ±6 %. Таким образом, наблюдаемые особенности не могут быть объяснены геометрическими резонансами или поверхностными эффектами, поскольку их положение не коррелирует с параметрами контакта. Аналогично данным рис. 2с, зависимость V_n от 1/n на вставке к рис. 3b хорошо описывается линией, проходящей через начало координат в соответствии с предсказаниями [14, 15] для СГС.

Помимо СГС, на представленных на рис. 2b, 3b спектрах также наблюдается внещелевая тонкая структура и ее субгармоники, вызванная, предполо-



Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – dI(V)/dV-спектры стопочных SnS-андреевских контактов, полученных в одном и том же образце $K_{0.8}$ Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})₂ при T = 4.2 K. Вертикальными линиями показано положение V_n особенностей СГС (n = 1-3) от СП-параметра порядка $2\Delta(0) \approx 9.3$ мэВ, штрихами оранжевого цвета – начало "пьедестала" V_{foot} . (b) – ВАХ данных контактов, приведенные теми же цветами. Штрихпунктирной линией показана ВАХ в нормальном состоянии при T = 25.5 K > T_c^{local} , соответствующая контакту, представленному фиолетовым цветом. На нижней вставке к (b) символами соответствующих цветов приведены зависимости $V_n(1/n)$ для dI(V)/dV-спектров, показанных на (a), на верхней вставке – фрагменты этих спектров при малых смещениях, на которых оранжевыми штрихами отмечено положение "пьедестала" V_{foot} . Для всех контактов ось смещений нормирована на m = 2, т.е. $V_{\text{norm}} \equiv V/2$

жительно, резонансным взаимодействием характерной для железосодержащих сверхпроводников [21] бозонной моды с андреевскими электронами (участвующими в процессе ЭНМАО внутри *n*-слоя SnSконтакта). Эта структура требует отдельного детального изучения.

Температурная эволюция dI(V)/dV-спектра SnSконтакта, полученного в образце KNFS и приведенного синим цветом на рис. 2b, показана на рис. 4. Аналогичные данные для SnS-контакта на базе образца KFSS приведены на рис. 5. На обоих рисунках для удобства кривые вручную сдвинуты по вертикали в порядке увеличения температуры, при этом для данных контактов $R_N(T) \approx \text{const. C}$ увеличением температуры амплитуда особенностей и пьедестала уменьшается, а положения минимумов СГС (отмечены на рис. 4,5 стрелками при $T = 4.2 \,\mathrm{K}$) смещаются в сторону нуля. Для SnS-контакта, созданного в образце KNFS, температурное поведение андреевских минимумов $V_1(T)$, $V_2(T)$ и $V_3(T)$ (сплошные символы на рис. 4b) выглядит схоже. Приведенная в качестве примера открытыми квадратами рис. 4b нормированная зависимость $3 \cdot V_3(T)$ в пределах погрешностей практически соответствует зависимости $V_1(T)$. При температурах $T = 28.6 \,\mathrm{K}$ (рис. 4) и $T = 26.5 \,\mathrm{K}$ (рис. 5) спектры линеаризуются, что соответствует переходу контактных областей в нормальное состояние с неминуемым исчезновением эффектов, связанных с СП-состоянием.

Температурные зависимости СП-щели для KNFS и KFSS, полученные по данным рис. 4, 5, приведены на рис. 6. Для KNFS, приведенная $\Delta(T)$ была определена как среднее между положениями всех ее наблюдаемых субгармоник $n \cdot V_n(T)$. Видно, что зависимости практически соответствуют однозонным БКШобразным функциям, показанным штрихпунктирными линиями. Локальные критические температуры контактов $T_c^{\text{local}} \approx 27.5 \,\text{K}$ и $T_c^{\text{local}} \approx 23.7 \,\text{K}$ для KNFS и KFSS соответственно были оценены как температуры, при которых однозонные аппроксимации $\Delta(T)$ обращаются в ноль. Значительное отличие T_c^{local} для KFSS от температуры линеаризации спектра этого контакта указывает на то, что контактная область была окружена СП-областями с более высокими T_c . В нормированных координатах $2\Delta(T)/k_BT_c^{\text{local}}$ от $T/T_c^{\rm local}$ приведенные для двух СП-соединений зависимости практически совпадают, как показано на вставке к рис. 6.

Зависимость характеристического отношения $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local}$ от локальной T_c для KNFS (кружки) и KFSS (квадраты) показана на рис. 7а. Зависимость получена на основе значительной статистики данных I(V) и dI(V)/dV-характеристик SnS-структур с различным числом контактов в стопке (m = 1-13) и варьирующимся R_N в пересчете на один контакт. Видно, что полученные характеристические отношения воспроизводятся, не зависят от m и R_N и лежат в диапазоне $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local} \approx 4.35 \pm 0.25$.

2025



Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Температурная эволюция dI(V)/dV-спектра SnS-контакта (аналогичен кривой синего цвета на рис. 2b), полученного в образце (K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se₂. Кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения, ось смещений нормирована на m = 9. Стрелками отмечены положения V_n (n = 1-3) андреевских субгармоник при T = 4.2 К, штрихами оранжевого цвета – начало "пьедестала" V_{foot} . (b) – Температурные зависимости смещений V_1 (кружки), V_2 (треугольники), V_3 (квадраты) андреевских субгармоник. Для сравнения, нормированная зависимость $3 \cdot V_3(T)$ показана открытыми квадратами

Вернемся к обсуждению минимумов при $V = V_{\text{foot}}$, часто наблюдаемых на dI(V)/dV-спектрах SnS-контактов в KNFS и KFSS (см. оранжевые штрихи и метки V_{foot} на рис. 2b, 3b, 4, 5). Могут ли они быть следствием существования второй, малой СП-щели? В отличие от андреевских щелевых особенностей, образующих СГС и определяющих характеристическое отношение с погрешностью око-



Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная эволюция dI(V)/dV-спектра SnS-контакта, полученного в образце K_{0.8}Fe_{1.7} (Se_{0.73}S_{0.27})₂. Кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения, ось смещений нормирована на m = 5. Черными вертикальными линиями показано положение фундаментальной андреевской гармоники от СП-параметра $2\Delta(0) \approx 8.4$ мэВ, штрихами оранжевого цвета – начало "пьедестала" $V_{\rm foot}$

ло $\pm 6\%$ (см. рис. 7а), положение V_{foot} для большинства dI(V)/dV-спектров на базе KNFS и KFSS лежит в диапазоне 1.0-3.5 мВ, демонстрируя значительный разброс в 3.5 раза (рис. 7b). Также минимумы при смещениях V_{foot} воспроизводимо не имеют субгармонической структуры (т.е. на спектрах отсутствуют особенности при $|V| = V_{\text{foot}}/n, n \ge 2$). По этой причине положение V_{foot} не может напрямую определять какой-либо объемный СП-параметр порядка KNFS и KFSS: данные минимумы не являются ни субгармониками n-го порядка от наблюдаемой СП-щели, ни фундаментальной (n = 1) андреевской гармоникой от второй, гипотетической малой СП-щели. Напротив, как видно из рис. 7b, смещение $V_{\rm foot}$ зависит от свойств SnS-контакта: отношение $V_1/V_{\rm foot}$ растет при увеличении числа n^* наблюдаемых на dI(V)/dV-спектре особенностей СГС, определяемых в классическом случае отношением длины неупругого рассеяния к диаметру контакта l_c/d_c [15, 16], являющемся характеристикой "баллистического качества" SnS-контакта. За исключением двух "вылетевших" точек, данные для всех исследованных SnS-контактов образуют сектор относительно прямой y = x, соответствующей предсказаниям [15, 16]. Следовательно, рассматриваемые минимумы возни-



Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости СП-параметра порядка $\Delta(T)$ в (K,Na)_xFe_{2-y}Se₂ (кружки) и K_zFe_{2-y}(Se,S)₂ (квадраты) по данным рис. 4, 5. Локальные T_c контактов были оценены на основе аппроксимаций однозонной БКШ-образной моделью (штрихпунктирные линии) как температуры, при которых при $\Delta \rightarrow 0$. На вставке показаны те же зависимости в нормированных координатах $2\Delta(T)/k_BT_c^{\text{local}}$ от T/T_c

кают на dI(V)/dV-спектрах SnS-контактов при резкой смене наклона BAX при смещении V_{foot} и соответствуют началу "пьедестала", т.е. области смещений, где доминирует неупругое рассеяние андреевских электронов.

Из приведенной выше статистики данных на рис. 7 можно однозначно заключить существование единственного СП-параметра порядка в KNFS и KFSS. Величина характеристического отношения $2\Delta(0)/k_B T_c^{\rm local} \approx 4.35 \pm 0.25$ превышает БКШ-предел слабой связи 3.53, что, согласно классической терминологии [22, 23], указывает на реализацию сильной связи в электронных зонах селенидов железа обоих составов. В полученном диапазоне локальных критических температур $T_c^{\rm local}\approx 23{-}30\,{\rm K}$ (вызванном, по всей вероятности, локальной вариацией СПсвойств вследствие неоднородного распределения допанта, химического давления или присутствия дефектов) в селенидах KNFS и KFSS величина характеристического отношения с учетом погрешности сохраняется практически постоянной (находится в пределах 4.1-4.6 без явной тенденции к увеличению или уменьшению). Сходство СП-щелевой структуры и величины характеристического отношения позволяет сделать вывод о реализации анало-



Рис. 7. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость характеристического отношения $2\Delta(T)/k_BT_c^{\text{local}}$ СП-параметра порядка от локальной критической температуры в (K,Na)_xFe_{2-y}Se₂ (кружки) и K_zFe_{2-y}(Se,S)₂ (квадраты). На панели (b) теми же символами показана зависимость положения "пьедестала" V_{foot} от $2\Delta(0)$, нормированной на число видимых субгармоник n^* на dI(V)/dV-спектре. Штрихпунктиная линия – прямая y = x, серым показан диапазон полученных значений

гичного механизма куперовского спаривания в исследованных материалах. Наблюдаемое постоянство характеристического отношения $2\Delta(0)/k_B T_c^{\text{local}}$ (т.е. скейлинг $2\Delta(0)$ и T_c) указывает на единую эволюцию свойств СП-подсистемы селенидов KNFS и KFSS с критической температурой.

Методами ЭНМАО-спект-4. Заключение. роскопии показано, что в селенидах железа $(K,Na)_x Fe_{2-y} Se_2$ и $K_z Fe_{2-y} (Se, S)_2$ реализуется схожая структура СП-параметра порядка. В обоих составах установлена однощелевая сверхпроводимость. Температурная зависимость микроскопического СП-параметра порядка согласуется с однозонной БКШ-образной функцией. Показана реализация сильной связи в электронных зонах с неизменным в диапазоне $T_c \approx 23 - 30 \,\mathrm{K}$ характеристическим отношением $2\Delta(0)/k_B T_c^{\text{local}} \approx 4.1-4.6.$ Скейлинг СП-щели $2\Delta(0)$ и T_c указывает на реализацию единого механизма куперовского спаривания селенидов KNFS и KFSS.

Измерения частично проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках проекта 22-72-10082 Российского научного фонда.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

- J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen, Phys. Rev. B 82, 180520(R) (2010).
- 2. E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. 85, 849 (2013).
- A. Krzton-Maziopa, V. Svitlyk, E. Pomjakushina, R. Puzniak, and K. Conder, J. Phys.: Condens. Matter 28, 293002 (2016).
- 4. A. Krzton-Maziopa, Front. Chem. 9, 640361 (2021).
- P. Mangelis, R.J. Koch, H. Lei, R.B. Neder, M.T. McDonnell, M. Feygenson, C. Petrovic, A. Lappas, and E.S. Bozin, Phys. Rev. B 100, 094108 (2019).
- Y. Zhang, L.X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H.C. Xu, J. Jiang, B.P. Xie, J.J. Ying, X.F. Wang, X.H. Chen, J.P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, and D.L. Feng, Nature Mater. **10**, 273 (2011).
- M. Xu, Q. Q. Ge, R. Peng, Z. R. Ye, J. Jiang, F. Chen, X. P. Shen, B. P. Xie, Y. Zhang, A. F. Wang, X. F. Wang, X. H. Chen, and D. L. Feng, Phys. Rev. B 85, 220504(R) (2012).
- X.-P. Wang, T. Qian, P. Richard, P. Zhang, J. Dong, H.-D. Wang, C.-H. Dong, M.-H. Fang, and H. Ding, EPL 93, 57001 (2011).

- I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, Phys. Rev. B 88, 045115 (2013).
- A. E. Karakozov and M. V. Magnitskaya, J. Surf. Inv. 18, S231 (2024).
- H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
- L.L. Lev, T.E. Kuzmicheva, S.A. Kuzmichev, A.M. Lebedev, V.G. Nazin, R.G. Chumakov, A.I. Shilov, E.O. Rahmanov, and I.V. Morozov, Moscow Univ. Phys. Bull. 79, 2410502 (2024).
- M. Octavio, M. Tinkham, G.E. Blonder, and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B 27, 6739 (1983).
- R. Kümmel, U. Gunsenheimer, and R. Nicolsky, Phys. Rev. B 42, 3992 (1990).
- U. Gunsenheimer and A. D. Zaikin, Europhys. Lett. 41, 195 (1998).
- Z. Popović, S.A. Kuzmichev, and T.E. Kuzmicheva, J. Appl. Phys. **128**, 013901 (2020).
- S.A. Kuzmichev and T.E. Kuzmicheva, Low Temp. Phys. 42, 1008 (2016).
- J. Moreland and J. W. Ekin, J. Appl. Phys. 58, 3888 (1985).
- T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, K. S. Pervakov, and V. A. Vlasenko, Phys. Rev. B 104, 174512 (2021).
- M. M. Korshunov, V. A. Shestakov, and Yu. N. Togushova, Phys. Rev. B 94, 094517 (2016).
- B. Mitrović, H. G. Zarate, and J. P. Carbotte, Phys. Rev. B 29, 184 (1984).
- 23. J. P. Carbotte, Rev. Mod. Phys. 62, 1027 (1990).