## Сравнение сверхпроводящих свойств ферроселенидов калия с изовалентным замещением

 $T. E. Кузьмичева^{+1}, C. A. Кузьмичев^{*+}, A. Д. Ильина^{+}, И. А. Никитченков^{*+}, E. O. Рахманов^{\times +}, A. И. Шилов^{+}, И. В. Морозов^{+}$ 

 $^+$ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 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  $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$  и  $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$  с критическими температурами  $T_c\approx 27-31\,\mathrm{K}$ . 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  $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$  и  $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$ .

DOI: 10.31857/S0370274X25040241, EDN: QCSYMO

1. Введение. Селениды железа семейства  $A_x \text{Fe}_{2-y} \text{Se}_2 \ (A - \text{ щелочной металл}) \ [1] \ являют$ ся родственниками хорошо известного семейства AeFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (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  $A_2 Fe_4 Se_5$  (так называемая 245-фаза). На границах 245-кристаллов растут кристаллиты сверхпроводящей (СП) фазы  $A_x$ Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 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  $A_x$  Fe $_{2-y}$  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  $\approx 1.94$  до 2.0. Итоговый состав  $A_x \mathrm{Fe}_{2-y} \mathrm{Se}_2$  определяется как средний между всеми сосуществующими фазами. Зависимость критической температуры селенидов  $A_x \mathrm{Fe}_{2-y} \mathrm{Se}_2$  от типа замещения необычна и представляет особый интерес: так, например,  $T_c$  меняется скачкообразно от максимального значения  $T_c \approx 33 \, \mathrm{K}$  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<sub>2- $\eta$ </sub>(Se,S)<sub>2</sub> (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

<sup>\*</sup>Физический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия

 $<sup>^{</sup> imes}$  Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

 $<sup>^{1)}</sup>$ e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

 $<sup>^{2)}</sup>$ Здесь и далее краткое цифровое обозначение структуры определяется последовательностью коэффициентов химической формулы, соответствующей стехиометрическому составу. Например, AeFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> – семейство "122".

слоями, данные соединения достаточно быстро деградируют в присутствии даже следовых количеств воды и кислорода (в частности,  $T_c \to 0$  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  $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$  и  $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$  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  $(K,Na)_xFe_{2-y}Se_2$  и  $K_zFe_{2-y}(Se,S)_2$  с критической температурой.

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  $\mathrm{FeS}_{0.25}\mathrm{Se}_{0.75}$ . 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  $Na_{0.8}Fe_2Se_2$ ,  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  и  $K_{0.8}Fe_2(S_{0.25}Se_{0.75})_2$ нагреванием щелочного металла и порошков, синтезированных на первом этапе, в мольном соотношении 0.8:2 в вакуумированных кварцевых

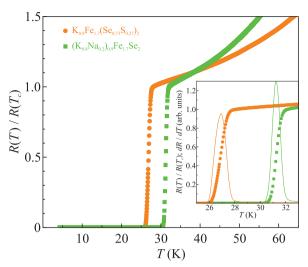


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость сопротивления кристаллов  $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$  (квадраты) и  $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$  (кружки). На вставке приведены детали СП-переходов (квадраты, кружки) и соответствующие производные dR(T)/dT (линии)

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  $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.8}Fe_2Se_2$  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  $1050\,^{\circ}$ C, выдерживали в течение  $10\,$ ч, после этого охлаждали до  $750\,^{\circ}$ C (KNFS) или  $730\,^{\circ}$ C (KFSS) со скоростью  $6\,^{\circ}$ 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-

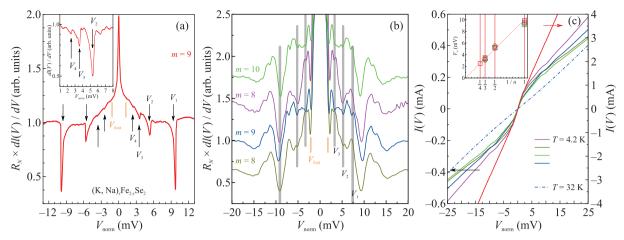


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a), (b) – dI(V)/dV-спектры стопочных SnS-андреевских контактов, полученных в кристаллах (K<sub>0.8</sub>Na<sub>0.2</sub>)<sub>0.9</sub>Fe<sub>1.7</sub>Se<sub>2</sub> при T=4.2 К. Стрелками и вертикальными линиями показано положение  $V_n$  особенностей СГС (n=1-4), штрихами оранжевого цвета – начало "пьедестала"  $V_{\rm foot}$ . 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  $T=32\,{\rm K}>T_c^{\rm local}$ , 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,  $V_{\rm norm}\equiv V/m$ 

меренные четырехточечным методом. Критические температуры  $T_c^{\rm bulk}$ , оцененные по положению максимума производных dR(T)/dT (линии на вставке к рис. 1), составляют  $T_c^{\rm bulk} \approx 31.2\,{\rm K}$  для KNFS и  $T_c^{\rm bulk} \approx 26.9\,{\rm K}$  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  $\xi_0$ ), рассмотрен в работах [14–16]. В случае высокой прозрачности nS-интерфейсов (сила туннельного барьера  $Z \lesssim 0.3$ ) на вольтамперной характеристике (BAX) SnS-контакта относительно омической ВАХ выше  $T_c$ возникает избыточный ток во всем диапазоне смещений eV, при этом сверхтоковая ветвь при eV=0отсутствует [14, 15]. При малых смещениях  $V < V_{\rm foot}$ 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  $V=V_{\mathrm{foot}}$ на соответствующем dI(V)/dV-спектре [15, 16]. При смещениях  $|eV_n(T)| = 2\Delta(T)/n, n = 1, 2, \dots$  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  $\Delta$  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  $\Gamma$  – 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]  $V_1/V_{\rm foot} \equiv 2\Delta/V_{\rm foot}$ :  $n^* \approx l_c/d_c \approx V_1/V_{\rm foot}$ . Для реального SnS-контакта  $(Z, \Gamma \neq 0)$  ожидается, что  $2\Delta/V_{\rm foot} \propto n^*$ .

Для создания туннельных контактов с направлением протекания тока вдоль оси c 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  $T=4.2\,\mathrm{K}$ . Получаемый туннельный режим контролируется в реальном времени на основе вида ВАХ. При прохождении микротрещины через СП-области, для селенидов семейства  $A_x\mathrm{Fe}_{2-y}\mathrm{Se}_2$  характерно образование SnS-контактов размером порядка  $10-50\,\mathrm{hm}$  в режиме ЭНМАО высокой прозрачности. В качестве основных достоинств метода мож-

но 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  $m \leq 1$ ≤ 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)/dV-спектры (a), (b) и ВАХ (c) стопочных SnS-контактов, полученных в кристаллах KNFS из одной закладки при  $T=4.2\,\mathrm{K}$ . На ВАХ 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  $|V_n| \approx 9.8\,\mathrm{mB}$ , 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  $2.5\,\mathrm{mB}$ , детализированы на вставке к рис. 2а. Указанные особенности образуют СГС, усредняя положения которой, можно определить амплитуду СП-щели  $2\Delta(0)\approx 10.35\,\mathrm{mB}$ .

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

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 мB, что в среднем соответствует  $2\Delta(0) \approx 9.8 \,\text{мэВ}$ . 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  $|V_{\rm foot}|\approx 1.9-2.2\,{\rm MB}$  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  $(|V_5|\approx 1.96\,{\rm MB})$ . 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  $T = 4.2 \, \text{K}$ , показаны на рис. 3. На смещениях  $|V|>25\,\mathrm{mB}$  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 мB, могут быть интерпретированы как n = 1 - 3 субгармоники от СП-щели  $2\Delta(0) \approx 9.3\,\mathrm{MpB}$ . Хотя нормальное сопротивление  $R_N$  для представленных контактов меняется в пределах 20% (см. изменение наклона ВАХ на рис. 3b), вариация положений субгармоник не превышает  $\pm 6\%$ . Таким образом, наблюдаемые особенности не могут быть объяснены геометрическими резонансами или поверхностными эффектами, поскольку их положение не коррелирует с параметрами контакта. Аналогично данным рис. 2c, 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-

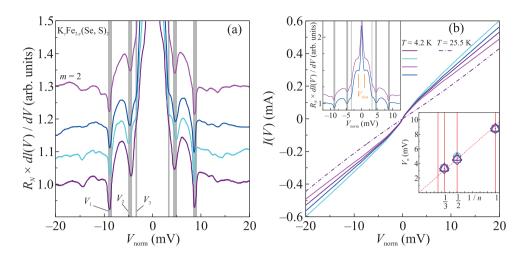


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) — dI(V)/dV-спектры стопочных SnS-андреевских контактов, полученных в одном и том же образце  $K_{0.8}$  Fe<sub>1.7</sub>(Se<sub>0.73</sub>S<sub>0.27</sub>)<sub>2</sub> при T=4.2 K. Вертикальными линиями показано положение  $V_n$  особенностей СГС (n=1-3) от СП-параметра порядка  $2\Delta(0)\approx 9.3$  мэВ, штрихами оранжевого цвета — начало "пьедестала"  $V_{\rm foot}$ . (b) — ВАХ данных контактов, приведенные теми же цветами. Штрихпунктирной линией показана ВАХ в нормальном состоянии при T=25.5 K >  $T_c^{\rm local}$ , 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"  $V_{\rm foot}$ . Для всех контактов ось смещений нормирована на m=2, т.е.  $V_{\rm norm}\equiv V/2$ 

жительно, резонансным взаимодействием характерной для железосодержащих сверхпроводников [21] бозонной моды с андреевскими электронами (участвующими в процессе ЭНМАО внутри n-слоя SnS-контакта). 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  $T_c^{\mathrm{local}} \approx 27.5\,\mathrm{K}$  и  $T_c^{\mathrm{local}} \approx 23.7\,\mathrm{K}$  для KNFS и KFSS соответственно были оценены как температуры, при которых однозонные аппроксимации  $\Delta(T)$ обращаются в ноль. Значительное отличие  $T_c^{\mathrm{local}}$  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  $2\Delta(T)/k_BT_c^{\mathrm{local}}$  от  $T/T_c^{
m local}$  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  $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local}\approx 4.35\pm 0.25$ .

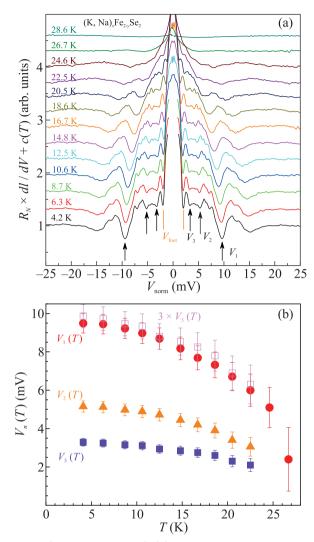


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) — Температурная эволюция dI(V)/dV-спектра SnS-контакта (аналогичен кривой синего цвета на рис. 2b), полученного в образце  $(K_{0.8}Na_{0.2})_{0.9}Fe_{1.7}Se_2$ . Кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения, ось смещений нормирована на m=9. Стрелками отмечены положения  $V_n$  (n=1-3) андреевских субгармоник при  $T=4.2\,\mathrm{K}$ , штрихами оранжевого цвета — начало "пьедестала"  $V_{\mathrm{foot}}$ . (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  $V=V_{\rm foot}$ , часто наблюдаемых на dI(V)/dV-спектрах SnS-контактов в KNFS и KFSS (см. оранжевые штрихи и метки  $V_{\rm foot}$  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-

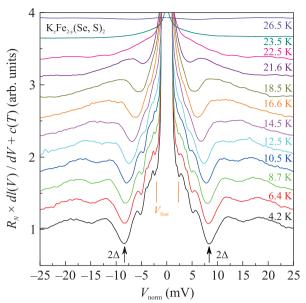


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная эволюция dI(V)/dV-спектра SnS-контакта, полученного в образце  $K_{0.8}Fe_{1.7}(Se_{0.73}S_{0.27})_2$ . Кривые намеренно сдвинуты по вертикали для удобства рассмотрения, ось смещений нормирована на m=5. Черными вертикальными линиями показано положение фундаментальной андреевской гармоники от СП-параметра  $2\Delta(0)\approx 8.4\,\mathrm{mg}$ , штрихами оранжевого цвета — начало "пьедестала"  $V_{\mathrm{foot}}$ 

ло  $\pm 6\%$  (см. рис. 7a), положение  $V_{\rm foot}$  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  $V_{\rm foot}$  воспроизводимо не имеют субгармонической структуры (т.е. на спектрах отсутствуют особенности при  $|V| = V_{\text{foot}}/n, n \ge 2$ ). По этой причине положение  $V_{\text{foot}}$  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  $V_{
m foot}$  зависит от свойств SnS-контакта: отношение  $V_1/V_{
m foot}$  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-

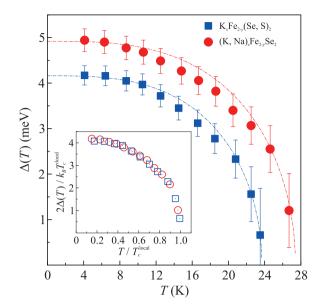


Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости СП-параметра порядка  $\Delta(T)$  в  $(K, \mathrm{Na})_x\mathrm{Fe}_{2-y}\mathrm{Se}_2$  (кружки) и  $K_z\mathrm{Fe}_{2-y}(\mathrm{Se},\mathrm{S})_2$  (квадраты) по данным рис. 4, 5. Локальные  $T_c$  контактов были оценены на основе аппроксимаций однозонной БКШ-образной моделью (штрихпунктирные линии) как температуры, при которых при  $\Delta \to 0$ . На вставке показаны те же зависимости в нормированных координатах  $2\Delta(T)/k_BT_c^{\mathrm{local}}$  от  $T/T_c$ 

кают на dI(V)/dV-спектрах SnS-контактов при резкой смене наклона BAX при смещении  $V_{\rm foot}$  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  $2\Delta(0)/k_BT_c^{
m local} pprox 4.35\pm0.25$  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  $T_c^{\mathrm{local}} \approx 23 - 30 \, \mathrm{K}$  (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-

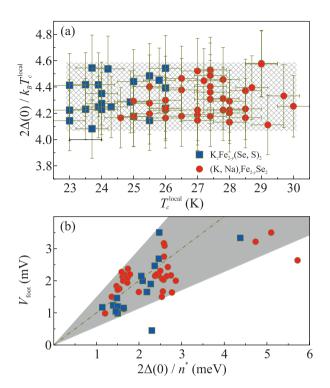


Рис. 7. (Цветной онлайн) (а) — Зависимость характеристического отношения  $2\Delta(T)/k_BT_c^{\rm local}$  СП-параметра порядка от локальной критической температуры в (K,Na) $_x$ Fe $_{2-y}$ Se $_2$  (кружки) и K $_z$ Fe $_{2-y}$ (Se,S) $_2$  (квадраты). На панели (b) теми же символами показана зависимость положения "пьедестала"  $V_{\rm foot}$  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  $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local}$  (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  $K_z \text{Fe}_{2-y} (\text{Se,S})_2$ 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  $2\Delta(0)/k_BT_c^{\rm local} \approx 4.1-4.6$ . 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).
- 11. 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).