

11. Mazin I I *Nature* **464** 183 (2010)
12. Lumsden M D, Christianson A D *J. Phys. Condens. Matter* **22** 203203 (2010)
13. Wen H-H, Li S *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 121 (2011)
14. Basov D N, Chubukov A V *Nature Phys.* **7** 272 (2011)
15. Stewart G R *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589 (2011)
16. Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I *Rep. Prog. Phys.* **74** 124508 (2011)
17. Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A *Phys. Rev. Lett.* **101** 026403 (2008)
18. Eschrig H, arXiv:0804.0186
19. Ning F et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 013711 (2009)
20. Lebegue S *Phys. Rev. B* **75** 035110 (2007)
21. Singh D J, Du M-H *Phys. Rev. Lett.* **100** 237003 (2008)
22. Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003 (2008)
23. Graser S et al. *New J. Phys.* **11** 025016 (2009)
24. Cao C, Hirschfeld P J, Cheng H-P *Phys. Rev. B* **77** 220506(R) (2008)
25. Kordyuk A A *ФHT* **38** 1119 (2012); *Low Temp. Phys.* **38** 888 (2012)
26. Brouet V et al. *Phys. Rev. B* **86** 075123 (2012)
27. Berk N F, Schrieffer J R *Phys. Rev. Lett.* **17** 433 (1966)
28. Scalapino D J *J. Low Temp. Phys.* **117** 179 (1999)
29. Scalapino D J, Loh E (Jr.), Hirsch J E *Phys. Rev. B* **34** 8190(R) (1986)
30. Kontani H, Onari S *Phys. Rev. Lett.* **104** 157001 (2010)
31. Onari S, Kontani H *Phys. Rev. B* **85** 134507 (2012)
32. Castellani C, Natoli C R, Ranninger J *Phys. Rev. B* **18** 4945 (1978)
33. Oleś A M *Phys. Rev. B* **28** 327 (1983)
34. Kuroki K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004 (2008)
35. Kemper A F et al. *New J. Phys.* **12** 073030 (2010)
36. Ikeda H *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 123707 (2008)
37. Ikeda H, Arita R, Kuneš J *Phys. Rev. B* **81** 054502 (2010)
38. Zhang J et al. *Phys. Rev. B* **79** 220502(R) (2009)
39. Chubukov A V, Efremov D V, Eremin I *Phys. Rev. B* **78** 134512 (2008)
40. Thomale R et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 187003 (2011)
41. Maiti S et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 147002 (2011)
42. Maiti S et al. *Phys. Rev. B* **84** 224505 (2011)
43. Maiti S, Korshunov M M, Chubukov A V *Phys. Rev. B* **85** 014511 (2012)
44. Mazin I I *Phys. Rev. B* **84** 024529 (2011)
45. Korshunov M M et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **26** 2873 (2013)
46. Khodas M, Chubukov A V *Phys. Rev. Lett.* **108** 247003 (2012)
47. Kreisel A et al. *Phys. Rev. B* **88** 094522 (2013)
48. Korshunov M M, Eremin I *Phys. Rev. B* **78** 140509(R) (2008)
49. Maier T A, Scalapino D J *Phys. Rev. B* **78** 020514(R) (2008)
50. Inosov D S et al. *Nature Phys.* **6** 178 (2010)
51. Christianson A D et al. *Nature* **456** 930 (2008)
52. Lumsden M D et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 107005 (2009)
53. Christianson A D et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 087002 (2009)
54. Park J T et al. *Phys. Rev. B* **82** 134503 (2010)
55. Argyriou D N et al. *Phys. Rev. B* **81** 220503(R) (2010)
56. Castellani J-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 177003 (2011)
57. Qiu Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 067008 (2009)
58. Babkevich P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 142202 (2010)
59. Onari S, Kontani H, Sato M *Phys. Rev. B* **81** 060504(R) (2010)
60. Onari S, Kontani H *Phys. Rev. B* **84** 144518 (2011)

PACS numbers: **74.25. -q**, **74.45. +c**, 74.62.Dh, 74.70.Xa  
DOI: 10.3367/UFNr.0184.201408i.0888

## Андреевская спектроскопия железосодержащих сверхпроводников: температурная зависимость параметров порядка и их скейлинг с $T_c$

Т.Е. Кузьмичёва, С.А. Кузьмичёв, М.Г. Михеев,  
Я.Г. Пономарёв, С.Н. Чесноков, В.М. Пудалов,  
Е.П. Хлыбов, Н.Д. Жигадло

### 1. Введение

Одним из ключевых, но весьма неожиданных открытий в истории физики твёрдого тела стало создание [1] в 2006 г. первого представителя класса слоистых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе железа — оксипниктида  $\text{LnOFePn}$  (где Ln — лантаноид, Pn — пниктид); впоследствии эту систему стали обозначать как 1111. С 2008 г. класс железосодержащих сверхпроводников заметно расширился: было синтезировано несколько семейств пниктидов и халькогенидов железа [2–4]. По структуре оксипниктиды схожи с ВТСП-купратами: они представляют собой стопку сверхпроводящих слоёв (Fe–As), чередующихся вдоль  $c$ -направления со спейсерами — несверхпроводящими блоками оксидов (Ln–O). Несмотря на достаточно ярко выраженную слоистость и анизотропию физических свойств, электронная подсистема железосодержащих сверхпроводников по сравнению с таковой в купратах менее квазидвумерна, так как высота блоков Fe–As превосходит толщину  $\text{CuO}_2$ -слоя, а расстояния между сверхпроводящими блоками в железосодержащих сверхпроводниках значительно меньше, чем подобный промежуток в купратах. Этот факт можно назвать одной из причин [5] того, что полученная максимальная критическая температура железосодержащих сверхпроводников  $T_c \approx 57,5 \text{ K}$  [44], хотя и является достаточно высокой, не достигает уровня  $T_c$  купратов.

Сверхпроводимость в железосодержащих материалах возникает при подавлении состояния с волной спиновой плотности с помощью допирования сверхпроводящих блоков Fe–As или приложения внешнего давления [7]. Однако существенное отличие этих материалов от купратов заключается в многозонном характере их недавно открытой сверхпроводимости. Зонные расчёты показали (в качестве обзора см. [8]), что в этих материалах

Т.Е. Кузьмичёва. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, РФ  
E-mail: kute@sci.lebedev.ru

С.А. Кузьмичёв, М.Г. Михеев, Я.Г. Пономарёв, С.Н. Чесноков. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, РФ

В.М. Пудалов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ; Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., РФ

Е.П. Хлыбов. Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, РФ; International Laboratory for High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wrocław, Poland

Н.Д. Жигадло. Laboratory for Solid State Physics, ETH Zurich, Zurich, Switzerland

существуют электронные и дырочные квазидвумерные зоны, а поверхности Ферми состоят из слабо гофрированных вдоль  $c$ -направления цилиндров (около точек  $\Gamma$  и  $M$ ), на которых могут образовываться несколько сверхпроводящих конденсатов.

Вопреки наблюдению сильного изотопического эффекта [9], в одной из ранних теоретических работ было показано [10], что высокотемпературная сверхпроводимость железосодержащих сверхпроводников не может быть основана исключительно на электрон-фононном взаимодействии. Последнее, хоть и играет важную роль, не позволяет [10] воспроизвести наблюдаемые значения  $T_c$  в рамках теории Элиашберга [11]. Принимая во внимание конгруэнтность электронных и дырочных листов поверхности Ферми вдоль  $\Gamma$ – $M$ -направления (так называемый нестинг), близость антиферромагнитного состояния [12, 13], а также появление пика динамической спиновой восприимчивости ("магнитного резонанса"), наблюдаемого экспериментально [14], Мазин и др. [12] предложили теоретическое объяснение механизма сверхпроводимости в пниктидах и селенидах железа посредством введения знакопеременного (в различных зонах) параметра порядка — так называемую  $s^\pm$ -модель. В простейшем случае в этой модели рассматриваются два изотропных параметра порядка (в электронной и дырочной зонах), одинаковых по амплитуде, но находящихся в противофазе (т.е. формально имеющих противоположные знаки). Основную роль в этой модели сверхпроводимости играет сильное межзонное взаимодействие на спиновых флуктуациях вдоль  $\Gamma$ – $M$ -направления, при этом внутризонное электрон-фононное взаимодействие на порядок слабее. Позднее, когда обнаружилась очевидная несостоятельность положений первоначальной модели, связанная, в частности, с неустойчивостью системы с сильным межзонным взаимодействием относительно рассеяния на примесях [15–21],  $s^\pm$ -модель была расширена [22].

Согласно результатам расчётов для  $s^\pm$ -системы энергия магнитного резонанса не должна превышать ширину большей сверхпроводящей щели:  $E_{\text{res}} \leq 2\Delta_L$  [13, 14]. Однако наблюдаемый в экспериментах (см. ссылки, приведённые в работе [16]) пик восприимчивости достаточно размыт, а его положение не всегда удовлетворяет резонансному условию [15, 16]. Более того, в недавней работе по купратам [23] было показано, что подобный "магнитный резонанс" определяется самим сверхпроводником, а его энергия совпадает с  $2\Delta$ . Альтернативная теория двухщелевого сверхпроводящего состояния железосодержащих сверхпроводников основана на спаривании посредством орбитальных флуктуаций [16]. Эта модель позволяет успешно описать такое состояние в рамках знакопостоянного параметра порядка ( $s^{++}$ -тип симметрии).

Тем не менее в обеих конкурирующих теориях [12, 16] не отрицается важность электрон-фононного спаривания, определяющего внутризонное взаимодействие в каждом из сверхпроводящих конденсатов. С другой стороны, как показано в работе [24], расчёт критической температуры по формуле Аллена – Дайнса для железосодержащих сверхпроводников с максимальными  $T_c$  не даёт величин, наблюдаемых экспериментально. Из этого авторы [24] делают вывод, что для таких соединений (в том числе  $\text{LnOFePn}$ ) влияние нефонновых механизмов образования куперовских пар значительно.

Также было показано, что изменение  $T_c$  для разных железосодержащих сверхпроводников связано с вариацией плотности состояний на уровне Ферми. В пределах одного семейства такого изменения можно достичь модификацией химического состава спейсеров. Подобное удалённое допирование ( $\delta$ -допирование) сверхпроводящих блоков успешно применяется для ВТСП-купратов.

Настоящая работа посвящена как экспериментальной проверке вышеуказанной проблемы, так и сравнению значений относительного параметра — характеристического отношения теории Бардина – Купера – Шриффера (БКШ)  $2\Delta_L/(k_B T_c)$ , отражающего силу электрон-бозонной связи в соединениях  $\text{LnOFeAs}$  (семейство 1111) с различными  $T_c$ .

## 2. Обзор экспериментальных исследований

С момента открытия сверхпроводимости на основе железа прошло восемь лет, тем не менее многие её аспекты остаются неясными. До сих пор не установилось единое мнение о характере сверхпроводимости, количестве и типах симметрии параметров порядка. Результаты экспериментов по определению важнейших энергетических параметров железосодержащих материалов — сверхпроводящих щелей и положения магнитного резонанса — крайне противоречивы. Экспериментаторы сталкиваются с рядом трудностей. Большинство традиционных методов определения сверхпроводящих щелей, таких как измерение теплоёмкости, лондоновской глубины проникновения и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), подразумевают обработку экспериментальных данных с помощью моделей, которые, в основном, не учитывают анизотропию транспортных и сверхпроводящих свойств железосодержащих сверхпроводников, поэтому, как правило, дают эффективные величины энергетических параметров, усреднённые по всему объёму образца. В частности, до сих пор не отработан метод синтеза монокристаллов оксипниктидов достаточно больших размеров (см. [25] и приведённые там ссылки), поэтому измерения их свойств обычно ведутся на поликристаллах. Всё это, скорее всего, является причиной низкой разрешающей способности подобных нелокальных методов, а полученные параметры часто оказываются редуцированными.

Действительно, измерения температурной зависимости лондоновской глубины проникновения [26–28] установили существование только одной сверхпроводящей щели с  $2\Delta/(k_B T_c) \leq 3,52$ , причём максимальное значение  $2\Delta/(k_B T_c) \approx 3,4$  получено на монокристаллах [27]. Аналогичные значения характеристического отношения получены в экспериментах по исследованию оптических свойств [29], теплоёмкости [30] и ЯМР [31]. Две сверхпроводящие щели с достаточно высокими отношениями,  $2\Delta_L/(k_B T_c) \approx 7$ –8 и  $2\Delta_S/(k_B T_c) \approx 2$ –3, были разрешены с помощью ЯМР [32, 33], при этом авторами не исключается возможность реализации  $d$ -волновой симметрии.

Популярные локальные методики, например спектроскопия точечных контактов, сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), а также фотоэмиссия с угловым разрешением (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy — ARPES) основаны на исследовании поверхностных свойств образца, поэтому на их результатах сказывается влияние поверхностных дефектов. В случае оксипниктидов так называемой системы 1111, сильная

анизотропия которых позволяет раскалывать их вдоль *ab*-направления, по границе между Fe–As- и Ln–O-слоями, поверхность образца оказывается заряженной [34]. Отсутствие поверхностных зарядов присуще только семейству (Li, Na)FeAs, что должно было бы сделать эту систему (111) главным объектом исследований для поверхностных методик. Но и тут не обошлось без принципиальных сложностей: из-за наличия атомов щелочных металлов сверхпроводники системы 111 чрезвычайно химически активны и быстро деградируют (в том числе в присутствии кислорода и паров воды).

Данных по ARPES, позволяющих различить обе сверхпроводящие щели, для оксипниктидов пока нет. По результатам ARPES хорошо видна большая щель, открывающаяся на дырочном цилиндре около  $\Gamma$ -точки поверхности Ферми, однако нет определённости относительно степени её анизотропии. По данным [35] для монокристаллов Nd-1111 большая щель не имеет точек нулей в *k*-пространстве, а  $2\Delta/(k_B T_c) \approx 6,6$ , что близко к значению, оценённому нами, и характерно для сильного электрон-бозонного взаимодействия. В то же время данные для поликристаллов La-1111 [36] одинаково хорошо описываются как d-волновой, так и s-волновой моделями, а характеристическое отношение теории БКШ имеет меньшее значение:  $2\Delta/(k_B T_c) \sim 3,6$  при аппроксимации s-волновой моделью или  $2\Delta/(k_B T_c) \sim 4,1$  при возможной d-симметрии щели.

Проводимость туннельных NIS-контактов (N — нормальный металл, S — сверхпроводник, I — изолятор) исследовалась в ряде работ с помощью СТМ [37–41]. В этих работах наблюдалась единственная сверхпроводящая щель с  $2\Delta/(k_B T_c) = 3,5–4$ . В работах [42, 43] на поликристаллах Nd-1111 получены NIS-спектры, содержащие две щелевые особенности, обусловленные изотропными  $\Delta_L$  и  $\Delta_S$ . Характеристическое отношение для большой щели было определено как  $2\Delta_L/(k_B T_c) = 6,2 \pm 0,7$ , что согласуется с данными NS-спектроскопии, полученными в [44], и с результатами данной работы. В работе [43] также показано, что воспроизводящая тонкая структура спектров с хорошей точностью соответствует рассчитанной функции Элиашберга  $\alpha^2 F(\omega)$  и фононной плотности состояний, полученной экспериментально в работе [45], и, таким образом, имеет фононную природу [43]. Более того, критическая температура  $T_c^{\text{theory}} = 48,8$  К, оценённая из расчётов  $\alpha^2 F(\omega)$  с использованием однощелевой s-волновой модели, оказалась близкой к критической температуре образца  $T_c^{\text{sample}} \approx 51$  К, что также подтверждает вывод [43] о сильном электрон-фононном взаимодействии.

Впечатляет расхождение в экспериментальных данных не только по величине сверхпроводящих щелей (разброс значений  $2\Delta_L/(k_B T_c)$  более чем в шесть раз:  $2\Delta_L/(k_B T_c) = 3,5–22,3$ ), но и по числу наблюдаемых щелей (см. обзоры [46, 47]). Это несоответствие присуще результатам, полученным с помощью наиболее популярной туннельной методики — спектроскопии точечных NS-контактов. К сожалению, при работе с поликристаллами семейства 1111 эта методика сталкивается с такими проблемами, как низкое качество поверхности и невозможность использования серебряной пасты для создания точечного контакта. На спектрах динамической проводимости, полученных в [48, 49] на La-1111 и Sm-1111, присутствуют достаточно чёткие максимумы, обусловленные малой щелью, при этом особенности, связанные с

большой щелью, практически не видны. Сильная асимметрия NS-спектров и необходимость использования для их аппроксимации семи коэффициентов (в случае двухщелевого сверхпроводника), по-видимому, затрудняют интерпретацию данных и приводят к разбросу результатов. Например, для Sm-1111 с различными концентрациями допанта и диапазоном  $13,5 \leq T_c \leq 52$  К характеристическое отношение для большой щели, по данным [48], варьировалось в пределах 8–22, а для малой щели — в диапазоне 1,9–6,8; столь большие вариации могут быть объяснены только сменой механизма спаривания с изменением уровня допирования.

Подобное предположение, в особенности для семейства 1111, кажется практически невероятным. Температурные зависимости щелей, полученные в [49] для La-1111 и для Sm-1111, сильно различаются. На образцах Sm-1111 в [49] наблюдалось БКШ-образное "закрытие" обеих щелей. В то же время на La-1111 большая щель резко обращалась в нуль уже при температурах порядка  $2/3 T_c$ , а малая щель отклонялась от БКШ-зависимости, почти линейно стремясь к нулю при  $T_c$ . Подобное поведение щелей не описывается системой уравнений Москаленко и Сула [50–52] для двухщелевой сверхпроводимости и не получило подтверждения больше ни в одной из работ по железосодержащим сверхпроводникам. Сами авторы также не дают объяснения такому поведению щелей, считая его "артефактом". Обобщая результаты некоторых экспериментов, в работе [49] эта группа представила зависимости характеристических отношений большой и малой щелей от критической температуры для различных железосодержащих сверхпроводников. Согласно [49],  $2\Delta_{L,S}/(k_B T_c)$  как функция  $T_c$  увеличивается при уменьшении  $T_c$ , резко возрастающая при  $T_c \rightarrow 10$  К. Последнее утверждение кажется нам неубедительным как с точки зрения здравого смысла, так и ввиду отсутствия серьёзного экспериментального обоснования.

### 3. Детали эксперимента

Из представленного в разделе 2 следует, что для разрешения вопросов особенностей и механизмов сверхпроводимости железосодержащих соединений необходимо прежде всего обеспечить непосредственное экспериментальное определение сверхпроводящих щелей и их температурных зависимостей с высокой точностью. Для этого мы использовали андреевскую спектроскопию [53, 54] симметричных контактов типа SnS. В таких контактах при условии их малого диаметра *a* (меньшего квазичастичной длины свободного пробега *l* [55]) реализуется эффект многократных андреевских отражений от двух NS-границ. В этом случае на вольтамперных характеристиках (ВАХ) наблюдаются линейный участок избыточного тока при малых смещениях ("пьедалестал") и серия особенностей на смещениях

$$V_n = \frac{2\Delta}{en}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

называемая субгармонической щелевой структурой (СГС) [56–59]. В случае высокой прозрачности контакта на спектре динамической проводимости  $dI(V)/dV$  появляется серия минимумов. В двухщелевом сверхпроводнике должны наблюдаться две подобные структуры, соответствующие каждой из щелей [60, 61]. Из-за конечного отношения  $l/a$  при малых смещениях *V* вероятность

баллистического прохождения SnS-интерфейса квазичастицей уменьшается, что приводит к постепенному снижению интенсивности андреевских рефлексов с увеличением их порядкового номера  $n$ . Когда  $V$  уменьшится, а  $n$  увеличится настолько, что будет выполнено условие  $an = l$ , избыточный ток достигнет насыщения. При дальнейшем стремлении смещения к нулю ток также начнёт убывать. Последнее объясняет линейность "пье-дестала" на ВАХ.

В наших экспериментах использовалась техника создания контактов на микротрещине (*break-junction*) [62]. Создание такого контакта основано на образовании в объёме образца двух соприкасающихся криогенных сколов, разделённых областью слабой связи (ScS-контакт, где  $s$  — слабая связь). Образец, изготовленный в виде тонкой прямоугольной пластины размером  $3 \times 1,5 \times 0,2$  мм<sup>3</sup>, монтировался на пружинящем измерительном столике по стандартной четырёхточечной схеме подключения. Для закрепления образца на столике на его углы наносились капли жидкого In–Ga-припоя. Далее столик с образцом охлаждался до  $T = 4,2$  К, после чего подвергался деформации, достаточной для образования микротрещины, разделяющей образец на две части.  $I(V)$ - и  $dI(V)/dV$ -характеристики контактов на микротрещине в железосодержащих сверхпроводниках, полученные в наших экспериментах [63–75], типичны для андреевского режима высокой прозрачности с баллистическим пролётом квазичастиц (см. рис. 2b и 5 из [57], а также рис. 4 из [59]).

Известно, что количество разломившихся зёрен при создании криогенного скола зависит от отношения  $P_{\text{grains}}/P_{\text{layers}}$  (где  $P_{\text{grains}}$  — межзёренная прочность,  $P_{\text{layers}}$  — межслоевая прочность). Таким образом, для поликристаллов, полученных посредством многократного отжига, следует ожидать высокого процентного отношения между расслоившимися и нераскрывшимися кристаллитами, вдоль которых прошла микротрещина. Простой расчёт показывает, что уже при  $P_{\text{grains}}/P_{\text{layers}} = 1,1$  следует ожидать появления на сколе около 6 % расслоившихся зёрен, а при  $P_{\text{grains}}/P_{\text{layers}} = 2,5$  расколется примерно каждый второй кристаллит. Последнее позволяет практически с одинаковым успехом применять технику *break-junction* как на монокристаллах, так и на поликристаллических образцах [71].

Благодаря ярко выраженной слоистости железосодержащих сверхпроводников микротрещина проходит вдоль  $ab$ -плоскостей с формированием ступенек и террас на криогенных поверхностях. Очевидно, что высота таких ступенек кратна параметру решётки  $c$ . Ступеньки и террасы могут проявиться в виде не только одиночных ScS-контактов, но и стопочных структур типа  $S-s-S-s-\dots-S$ . В случае сверхпроводников на основе железа роль  $S$  играют блоки Fe–As, а в качестве слабой связи выступают спейсеры Ln–O. Очевидно, что стопочный контакт электрически эквивалентен нескольким идентичным последовательно соединённым ScS-контактам. Следовательно, смещение любых особенностей (отражающих объёмные свойства материала) ВАХ и динамической проводимости стопочного контакта окажется в  $N$  раз больше ( $N$  — число контактов в стопке) по сравнению со смещением особенностей характеристики ScS-контакта. Стопочные контакты впервые были получены на купратах [76–79], а впоследствии и на других слоистых сверхпроводниках [67–72, 74, 75]. Если такая

стопка находится в андреевском режиме (т.е. область слабой связи формально проявляет свойства нормального металла), то в ней должен наблюдаться эффект внутренних многократных андреевских отражений [78], аналогичный внутреннему эффекту Джозефсона [76, 78, 80]. Таким образом, для определения величины щели можно использовать формулу  $V_n = 2\Delta N/(en)$ .

Попытка объяснить получающиеся в эксперименте на микротрещине последовательные  $S-s-S-s-\dots-S$ -контакты не внутренними эффектами, реализующимися на естественных стопочных контактах, а образованием цепочки из кристаллитов, соединённых межзёренными границами, не выдерживает критики. Так, в подобном случае из-за неэквивалентности межзёренных границ положение основных щелевых особенностей должно быть случайным, а не кратным  $2\Delta/e$ . Форма особенностей на спектрах динамической проводимости, так же как и тонкая структура, не должны воспроизводиться при механической перестройке контакта. Более того, с возрастанием числа  $N$  последовательно подключённых зёрен (обладающих разными сопротивлениями в нормальном состоянии) и с сопутствующим увеличением числа неэквивалентных межзёренных границ выраженность особенностей  $dI/dV$ -спектров должна драматически ослабевать с возрастанием  $N$ . Однако нами наблюдается прямо противоположная тенденция: с возрастанием  $N$  качество спектров улучшается, а положение и форма особенностей СГС отлично воспроизводятся при масштабировании оси смещений на целочисленный номер  $N$ . Кроме того, подобное поведение мы наблюдаем на монокристаллах различных сверхпроводников.

Суммируя сказанное, заключаем, что используемая нами техника формирования симметричных контактов на микротрещине обладает рядом преимуществ:

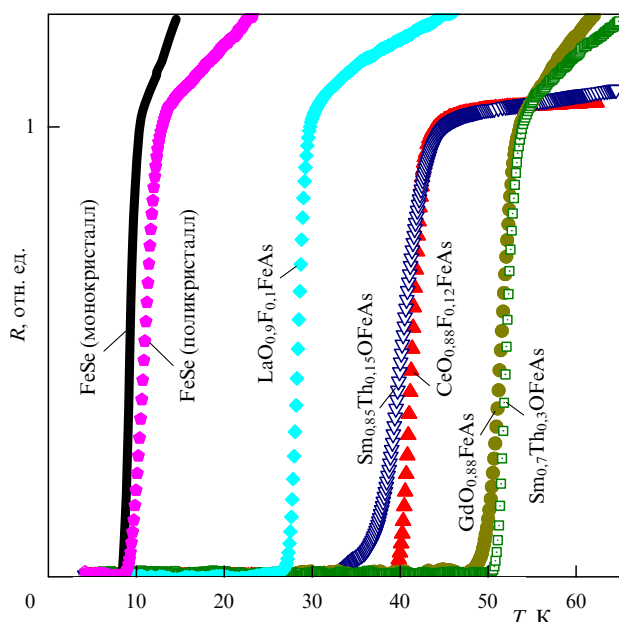
- 1) наличие чистых криогенных сколов в объёме образца: в процессе создания микротрещины сверхпроводящие берега образца прецизионно сдвигаются, скользя относительно друг друга вдоль  $ab$ -плоскостей. Микротрещина при этом не открывается, что препятствует деградации поверхности;
- 2) обеспечение условий для локального измерения сверхпроводящих параметров (в пределах контактной области диаметром порядка нескольких десятков нанометров);
- 3) применимость как для монокристаллических, так и для поликристаллических образцов слоистых соединений. В частности, как нами показано в [71], диаметр получаемого контакта 10–30 нм на несколько порядков меньше как размера кристаллитов, так и типичной ширины террас в исследованных нами образцах;
- 4) возможность получения нескольких десятков одиночных и стопочных контактов на сколах одного образца с помощью механической перестройки, что позволяет набирать статистику данных, судить о их воспроизводимости и оценивать однородность сверхпроводящих образцов на наномасштабах. Последнее приближает возможности методики к возможностям сканирующей туннельной микроскопии;
- 5) исключение перегрева контактной области благодаря удалённости токовых контактов образца (истинное четырёхточечное подключение);
- 6) возможность использовать два метода исследования железосодержащих сверхпроводников: андреевскую и внутреннюю андреевскую спектроскопию. Причём

последний метод при его реализации на высококачественных естественных стопочных контактах (к тому же не подверженных перегреву) гарантирует измерение объёмных величин сверхпроводящих щелей. Вклад поверхностных дефектов в проводимость таких контактов уменьшается в  $N$  раз; это также подразумевает увеличение в  $N$  раз точности определения сверхпроводящих параметров [71].

Подводя итог, заметим, что внутренняя андреевская спектроскопия, реализуемая нами с помощью техники *break-junction*, является сегодня единственным методом, который позволяет определять нередуцированные объёмные величины сверхпроводящих параметров порядка локально. При этом амплитуды щелей могут быть получены непосредственно из динамической проводимости SnS-контактов при любых температурах, вплоть до  $T_c$  [56, 57, 59], без необходимости подгонки расчётных спектров к экспериментальным с использованием семи подгоночных параметров.

#### 4. Характеристики образцов

Мы использовали поликристаллические образцы оксипниктидов на основе различных лантаноидов, а также моно- и поликристаллы FeSe. Типичные нормированные температурные зависимости сопротивления при сверхпроводящем переходе образцов показаны на рис. 1. Почти оптимально допированные образцы  $GdO_{1-x}F_xFeAs$  с номинальными концентрациями фтора  $0,09 \leq x \leq 0,21$  и объёмными критическими температурами  $T_c^{bulk} = 46-53$  К и  $GdO_{0,88}FeAs$  (кружки на рис. 1) с  $T_c^{bulk} \approx 50$  К были синтезированы методом высокого давления, подробно описанным в [66, 81].

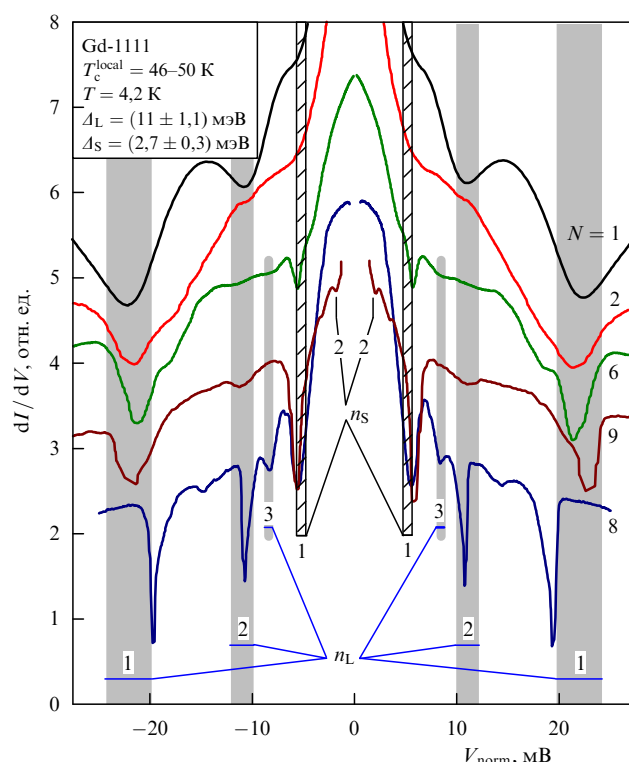


**Рис. 1.** Нормированные зависимости сопротивления от температуры при сверхпроводящем переходе для образцов железосодержащих сверхпроводников: монокристалла FeSe (сплошная кривая) — объёмная критическая температура  $T_c^{bulk} \approx 9,5$  К, и поликристаллов FeSe (пятиугольники) —  $T_c^{bulk} \approx 11$  К,  $LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs$  (ромбы) —  $T_c^{bulk} \approx 28$  К,  $Sm_{0,85}Th_{0,15}OFeAs$  и  $Sm_{0,7}Th_{0,3}OFeAs$  (треугольники вершиной вниз и квадраты) —  $T_c^{bulk} \approx 40$  и  $52$  К соответственно,  $CeO_{0,88}F_{0,12}FeAs$  (треугольники вершиной вверх) —  $T_c^{bulk} \approx 41$  К,  $GdO_{0,88}FeAs$  (кружки) —  $T_c^{bulk} \approx 51,5$  К.

Аналогичный метод использовался для синтеза образцов  $CeO_{0,88}F_{0,12}FeAs$  (треугольники вершиной вверх на рис. 1) с  $T_c^{bulk} \approx 41$  К. Образцы  $Sm_{1-x}Th_xOFeAs$  (треугольники вершиной вниз и квадраты на рис. 1) имели концентрацию допирующего тория в диапазоне  $0,15 \leq x \leq 0,3$  и критические температуры  $T_c^{bulk} = 40-52,5$  К, соответственно; детали их синтеза и характеристики приведены в [82]. Наиболее низкую критическую температуру,  $T_c^{bulk} = 21-29$  К, среди исследованных оксипниктидов имели образцы  $LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs$  (ромбы на рис. 1) [63, 83]. Объёмная критическая температура монокристаллов FeSe (сплошная кривая) составляла  $T_c^{bulk} \approx 10$  К [73], а поликристаллов (пятиугольники на рис. 1) —  $T_c^{bulk} \approx 11$  К [64, 70]. Все  $T_c^{bulk}$  были определены по максимуму производной  $dR(T)/dT$ .

#### 5. Экспериментальные результаты

На рисунке 2 приведены спектр динамической проводимости одиночного SnS-контакта (верхняя кривая) и нормированные спектры стопочных андреевских контактов (с  $N = 2, 6, 9$  и  $8$ ). Контакты получены на различных оптимально допированных образцах  $GdO_{1-x}F_xFeAs$  и  $GdO_{0,88}FeAs$  [65, 66, 71] с критическими температурами  $T_c = 46-50$  К. На спектрах хорошо видны достаточно чёткие особенности: наиболее интенсивные минимумы,



**Рис. 2.** (В цвете онлайн.) Спектры динамической проводимости стопочных SnS-андреевских контактов (четыре нижние кривые), число контактов в стопке  $N = 2, 6, 9$  и  $8$  соответственно, нормированные на спектр одиночного SnS-контакта (верхняя кривая,  $N = 1$ ). SnS-контакты получены на различных образцах  $GdO(F)FeAs$  с критическими температурами  $T_c = 46-50$  К. Положения минимумов субгармонической щелевой структуры от большой щели  $\Delta_L = 11,0 \pm 1,1$  мэВ обозначены серыми областями и номерами, соответствующими индексу  $n_L$ , а от малой щели  $\Delta_S = 2,7 \pm 0,3$  мэВ — заштрихованными областями, стрелками и соответствующими  $n_S$  номерами. Ширина указанных областей соответствует диапазону значений каждой из щелей.

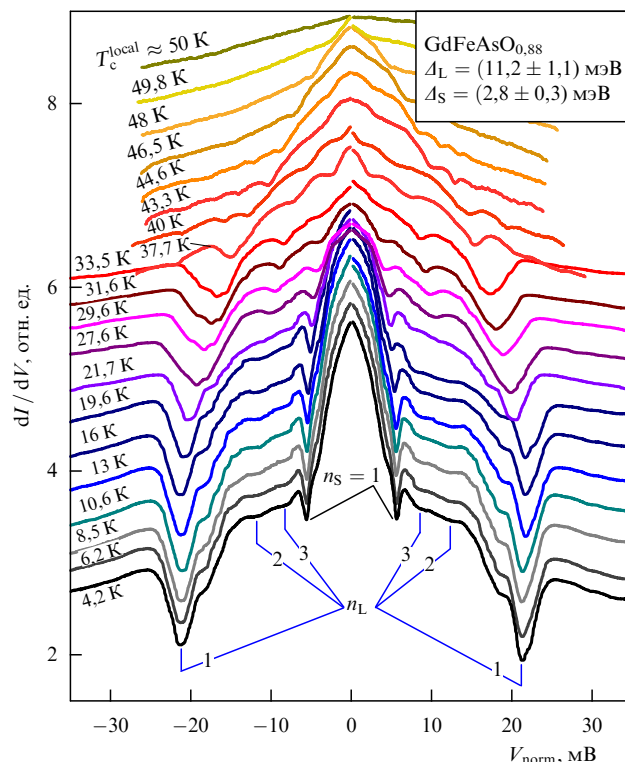
расположенные при смещениях  $V_{L1} \approx 22$  мВ и  $V_{L2} \approx 11$  мВ (их положение отмечено на рис. 2 серыми областями, ширина которых соответствует 10%-ной погрешности, и индексами  $n_L$ ), а также особенности при  $V_{L3} \approx 7,3$  мВ (отмечены как  $n_L = 3$ ). Согласно формуле (1) они являются первым, вторым и третьим андреевскими минимумами от большой щели  $\Delta_L \approx 11$  мэВ. Следующая особенность, расположенная на меньшем смещении,  $V \approx 5,5$  мВ, имеет много большую относительную амплитуду, чем третий минимум от  $\Delta_L$ , поэтому она не может быть интерпретирована как четвёртый андреевский рефлекс, составляющий СГС от большой щели. Следовательно, этот минимум начинается вторую СГС, состоящую из особенностей при  $V_{S1} \approx 5,5$  мВ и  $V_{S2} \approx 2,7$  мВ (отмечены заштрихованными областями, ширина которых покрывает диапазон значений малой щели, и значениями индексов  $n_S$  на рис. 2) и определяющую величину малой щели  $\Delta_S = 2,7 \pm 0,3$  мэВ.

В проведённых нами исследованиях железосодержащих сверхпроводников было получено несколько сотен различных одиночных и стопочных андреевских контактов, на спектрах которых наблюдались две независимые СГС [63–75]. После нормировки стопочных характеристик для приведения их к шкале энергий одиночного SnS-контакта (т.е. масштабирования оси смещений *в целое число раз*) положения особенностей как для большой, так и для малой щелей совпадали.

Таким образом, на ScS-контактах мы стабильно наблюдали эффекты многократных и внутренних многократных андреевских отражений, причём SnS-андреевская и внутренняя андреевская спектроскопии давали сходные величины щелей. Так как стопочные контакты являются частью естественной структуры железосодержащих сверхпроводников, можно заключить, что транспорт вдоль *c*-направления в этих материалах имеет андреевский характер.

Высокое качество контактов на микротрещине позволяет нам различать тонкую структуру андреевских рефлексов. Следует обратить внимание на воспроизводимую слегка асимметричную форму первых минимумов от большой щели (см. рис. 2): при уменьшении напряжения динамическая проводимость сначала резко убывает, достигая минимума, а затем более плавно возрастает. Подобный феномен является, по нашим оценкам, признаком 20–30%-ной анизотропии  $\Delta_L$  в *k*-пространстве (свидетельствуя о гофрированном *s*-волновом типе симметрии параметра порядка) [71]. Сделать выводы о степени анизотропии  $\Delta_S$  пока не представляется возможным, поскольку СГС от малой щели расположена на подъёме проводимости ("пьедестале" от большой щели), что затрудняет интерпретацию формы андреевских рефлексов от  $\Delta_S$ . Значительная амплитуда первых минимумов СГС, как для  $\Delta_L$ , так и  $\Delta_S$ , позволяет косвенно сделать заключение об отсутствии нулей (т.е. узлов) на зависимости сверхпроводящих параметров порядка от направления в *k*-пространстве.

Влияние температуры на СГС от большой и малой щелей на нормированном по смещению в целое число раз  $dI(V)/dV$ -спектре стопочного контакта показано на рис. 3. Соответствующая характеристика, полученная при  $T = 4,2$  К на образце  $\text{GdO}_{0,88}\text{FeAs}$ , приведена на рис. 2 (третья сверху кривая). Для наглядности характеристики были сдвинуты по вертикальной оси в порядке увеличения температуры. Сильную размытость миниму-



**Рис. 3.** (В цвете онлайн.) Динамическая проводимость SnS-контакта, созданного в образце  $\text{GdO}_{0,88}\text{FeAs}$ , измеренная в интервале температур  $4,2 \text{ К} \leq T \leq T_c^{\text{local}}$ . Локальная критическая температура контакта  $T_c^{\text{local}} \approx 50$  К. Для наглядности спектры сдвинуты по оси ординат в порядке увеличения температуры. Положения андреевских минимумов от большой щели при  $T = 4,2$  К обозначены номерами, соответствующими индексу  $n_L$ , а от малой щели — как  $n_S = 1$ .

мов  $n_L = 3$  и  $n_S = 2$  можно объяснить относительно большим диаметром этого контакта, сравнимым с длиной свободного пробега. Тем не менее основные щелевые особенности (обозначенные на рис. 3 как  $n_L = 1$  и  $n_S = 1$ ) достаточно чётко видны при температурах вплоть до  $T_c$ , что позволяет, используя формулу  $2\Delta_{L,S}(T) = V_{nL,S}(T)en$ , построить температурные зависимости большой и малой щелей без дополнительных расчётов.

Следует подчеркнуть, что асимметричная форма минимумов сохраняется при различных  $T$ . С возрастанием температуры эти минимумы сдвигаются в сторону малых смещений, и при  $T = T_c^{\text{local}} \approx 50$  К динамическая проводимость контакта линеаризуется. Это соответствует переходу контактной области размером порядка 10–30 нм в нормальное состояние. Локальная критическая температура образца может отличаться от объёмной  $T_c^{\text{bulk}}$ , полученной нелокальными методами, например с помощью измерений сопротивления (см. рис. 1). Определив  $T_c^{\text{local}}$  контакта, можно вычислить характеристические отношения теории БКШ с высокой точностью: для данного контакта  $2\Delta_L/(k_B T_c^{\text{local}}) \approx 5,2 \gg 3,52$ ,  $2\Delta_S/(k_B T_c^{\text{local}}) \approx 1,3 \ll 3,52$ .

По результатам измерений спектров андреевских контактов в диапазоне температур  $4,2 \text{ К} \leq T \leq T_c^{\text{local}}$  получены температурные зависимости обеих щелей для различных железосодержащих сверхпроводников. Для примера на рис. 4 приведены  $\Delta_L(T)$  (заполненные символы) и  $\Delta_S(T)$  (незаполненные символы) для оксипниктидов на основе самария (треугольники и квадраты) и гадолиния (кружки) [69–74]. Прежде всего, очевидно, что



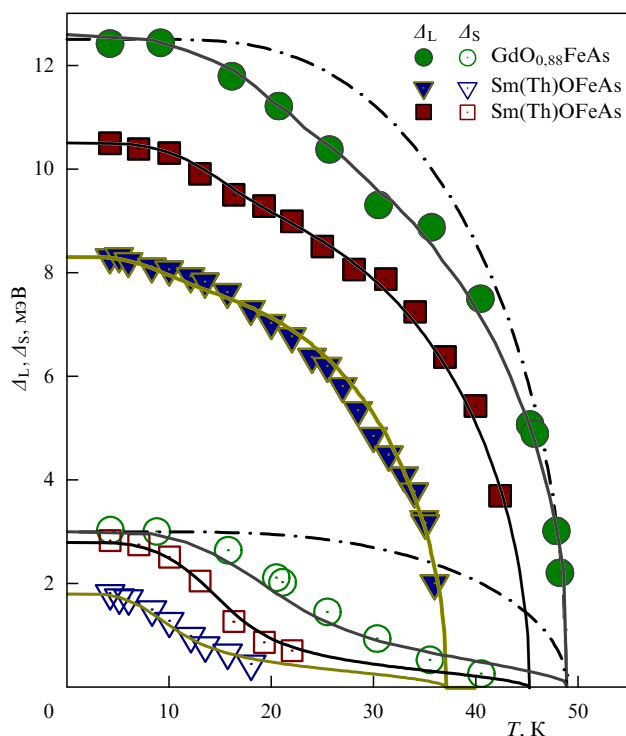


Рис. 4. Температурные зависимости большой щели (заполненные символы) и малой щели (незаполненные символы) для  $\text{GdO}_{0.88}\text{FeAs}$  (кружки) —  $T_c^{\text{local}} \approx 49$  К,  $\text{Sm(Th)OFeAs}$ : квадраты —  $T_c^{\text{local}} \approx 45$  К, и треугольники  $T_c^{\text{local}} \approx 37$  К. Для сравнения приведены теоретические БКШ-образные функции, соответствующие однощелевой модели (штрихпунктирные кривые) и двухщелевой модели (сплошные кривые).

при увеличении температуры большая и малая щели ведут себя по-разному. Зависимость большой щели  $\Delta_L(T)$  в целом соответствует стандартному БКШ-типу (штрихпунктирные кривые), хотя и немного "проседает" относительно него, что является следствием межзонного взаимодействия со вторым конденсатом. Малая щель  $\Delta_S(T)$  отклоняется от БКШ-образной зависимости сильнее: при температурах порядка  $T \sim T_c^{\text{local}}/3$  щель резко уменьшается и затем плавно стремится к нулю при локальной  $T_c$ . Таким образом, сверхпроводимость в обоих конденсатах, судя по всему, исчезает при единой критической температуре  $T_c^{\text{local}}$ .

Различное температурное поведение большой и малой щелей, несоответствие стандартной БКШ-образной функции, а также воспроизводимость формы  $\Delta(T)$ -характеристик (не только для различных контактов на одном и том же образце, но и для контактов, сформированных на образцах различных представителей семейства 1111) подтверждают наблюдение двухщелевой сверхпроводимости (см. рис. 4): особенности  $\text{SnS}$ -спектров относятся к разным СГС и, следовательно, отражают свойства разных конденсатов. Более того, наши исследования показали, что форма температурных зависимостей двух щелей качественно воспроизводится для железосодержащих сверхпроводников различных семейств (см. рис. 4, а также работы [64, 67–70, 72, 74, 75]).

Для анализа полученных температурных зависимостей мы аппроксимировали их двухщелевой системой уравнений Москаленко и Сула [50, 52] с перенормированным БКШ-интегралом (сплошные кривые на рис. 4). Эта

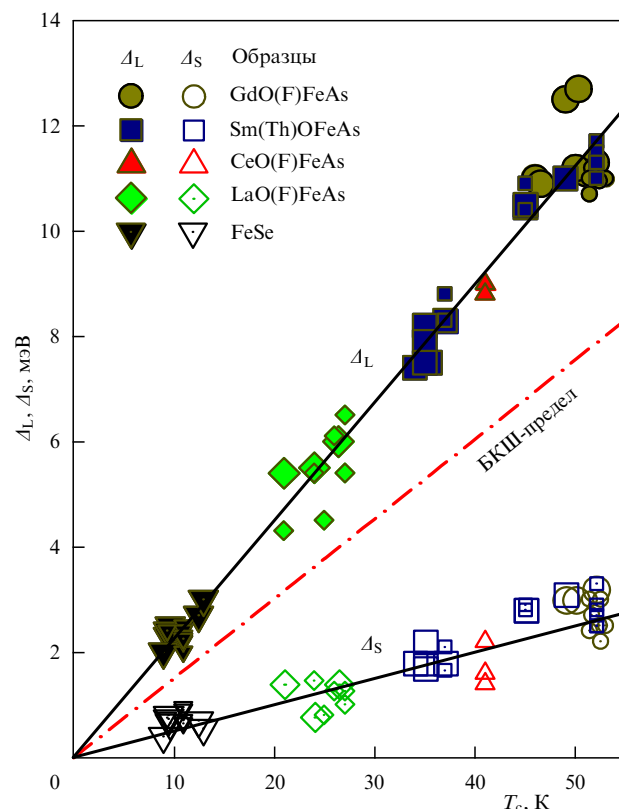


Рис. 5. Зависимость большой (заполненные символы) и малой (незаполненные символы) щели от критической температуры для  $\text{Gd-1111}$  (кружки),  $\text{Sm-1111}$  (квадраты),  $\text{Ce-1111}$  (треугольники вершиной вверх),  $\text{La-1111}$  (ромбы) и  $\text{FeSe}$  (треугольники вершиной вниз). Большими символами обозначены данные, соответствующие  $T_c^{\text{local}}$ , малыми —  $T_c^{\text{bulk}}$ . Сплошные линии приведены для удобства рассмотрения, штрихпунктирной линией показан БКШ-предел слабой связи.

система включает в себя набор из четырёх констант электрон-бозонного взаимодействия  $\lambda_{ij} = V_{ij}N_j$ , где  $V_{ij}$  — матричный элемент взаимодействия в  $k$ -пространстве между  $i$ -й и  $j$ -й зонами,  $N_j$  — нормальная плотность состояний на уровне Ферми  $j$ -й зоны. Как видно из рис. 4, теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными результатами, следовательно, двухщелевая БКШ-образная модель применима для описания сверхпроводящих свойств исследованных железосодержащих сверхпроводников.

Таким образом, наблюдаемые в эксперименте отклонения  $\Delta_L(T)$  и  $\Delta_S(T)$  от однощелевых зависимостей можно объяснить влиянием эффекта близости в  $k$ -пространстве [84] между двумя конденсатами вследствие ненулевого межзонного взаимодействия. Проведённая нами аппроксимация измеренных температурных зависимостей позволила сравнить эффективность внутризонного и межзонного взаимодействий конденсатов для различных представителей семейства 1111.

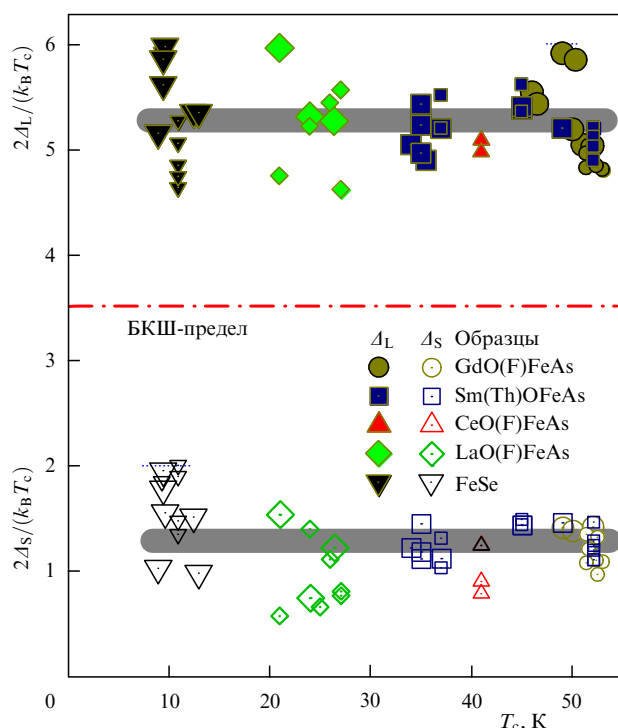
## 6. Обсуждение

На рисунке 5 представлены зависимости большой щели (заполненные символы) и малой щели (незаполненные символы) от  $T_c$  для исследованных нами железосодержащих сверхпроводников:  $\text{Gd-1111}$ ,  $\text{Sm-1111}$ ,  $\text{Ce-1111}$ ,  $\text{La-1111}$  и  $\text{FeSe}$ . Критические температуры исследованных соединений перекрывают практически весь диапазон вплоть до максимального значения  $T_c = 53$  К для ис-

пользованных образцов. Данные для контактов с известной  $T_c^{\text{local}}$  показаны большими символами; для контактов, спектры которых были получены только при  $T = 4,2$  К, была использована  $T_c^{\text{bulk}}$  (малые символы). В большинстве случаев, как и следовало ожидать, точки, построенные относительно  $T_c^{\text{bulk}}$ , оказываются ниже, чем построенные относительно  $T_c^{\text{local}}$ , так как обычно  $T_c^{\text{bulk}} > T_c^{\text{local}}$ . Поэтому становится очевидным, что для более корректной оценки  $2\Delta_{L,S}/(k_B T_c)$  необходимо использовать в расчёте именно локальные сверхпроводящие параметры. Следовательно, выводы о сохранности либо изменении механизма спаривания как при вариации степени электронного допирования для семейств 1111, так и в целом для сверхпроводников различных семейств будут более обоснованными.

Согласно нашим данным (см. рис. 5), обе щели прямо пропорциональны критической температуре в интервале  $9 \leq T_c \leq 53$  К с хорошей точностью. Наблюдаемый скейлинг с  $T_c$  означает, что отношение величины большой щели к величине малой остаётся при этих  $T_c$  примерно постоянным. Так, из данных, приведённых на рис. 5, следует, что усреднённое значение  $\langle \Delta_L/\Delta_S \rangle \approx 4$ . Заметим также, что амплитуды параметров порядка, полученные нами как на поликристаллах FeSe, так и на монокристаллах, совпадают, образуя единую группу точек (треугольники вершиной вниз на рис. 5).

Не меняется в пределах погрешностей и характеристическое отношение для каждой из зон (рис. 6). Для большой щели это отношение составляет  $2\Delta_L/(k_B T_c) =$



**Рис. 6.** Зависимость характеристических отношений  $2\Delta_i/(k_B T_c)$  для большой (заполненные символы) и малой (незаполненные символы) щели от критической температуры для Gd-1111 (кружки), Sm-1111 (квадраты), Ce-1111 (треугольники вершиной вверх), La-1111 (ромбы) и FeSe (треугольники вершиной вниз). Большими символами обозначены данные, соответствующие  $T_c^{\text{local}}$ , малыми —  $T_c^{\text{bulk}}$ . Сплошными линиями показаны усреднённые значения отношений, штрихпунктирная линия соответствует БКШ-пределу слабой связи, равному 3,52.

$= 4,6-6,0$ , что заметно превышает БКШ-предел слабой связи, равный 3,52. По всей вероятности, это объясняется сильным электрон-бозонным взаимодействием в зонах с большой щелью. Сплошные горизонтальные линии на рис. 6 отражают усреднённые значения отношений БКШ. Очевидно, что тенденция к значительному изменению силы связи (и тем более к смене механизма спаривания) не просматривается, а усреднённое значение отношения  $\langle 2\Delta_L/(k_B T_c) \rangle \approx 5,2$ . Аналогичная величина для энергии магнитного резонанса в оксипниктидах  $E_{\text{res}}/(k_B T_c) = 5,1-5,3$  получена из рассеяния поляризованных нейтронов в работах [85, 86]. Для малой щели  $2\Delta_S/(k_B T_c) = 0,6-2,0 \ll 3,52$ . Последнее, очевидно, связано с тем, что наблюдаемая общая  $T_c$  контакта не описывает свойства конденсата с малой щелью, т.е. не является для него "собственной".

"Собственные" параметры каждого из сверхпроводящих конденсатов (в гипотетическом случае нулевого межзонного взаимодействия)  $2\Delta_L/(k_B T_c^L)$  и  $2\Delta_S/(k_B T_c^S)$ , а также относительные константы связи (нормированные на внутризонную  $\lambda_{LL}$  для конденсата с большой щелью  $\Delta_L$ ), отношение плотностей состояний в зонах  $\alpha = \lambda_{LS}/\lambda_{SL} \equiv N_S/N_L$  и силы эффективного внутризонного взаимодействия к межзональному  $\beta = [\lambda_{LL}\lambda_{SS}/(\lambda_{LS}\lambda_{SL})]^{1/2} = (V_{LL}V_{SS})^{1/2}/V_{LS}$  были оценены нами из аппроксимации температурных зависимостей щелей с помощью расширенной модели Москаленко и Сула (см. таблицу). Стоит подчеркнуть, что форма всех полученных  $\Delta_{L,S}(T)$ -зависимостей для разных семейств качественно воспроизводится. Для всех исследованных нами соединений "собственное" значение  $2\Delta_L/(k_B T_c^L)$  для конденсата с большой щелью оказалось порядка 4,2–4,8, а для конденсата с малой щелью — в среднем немного ниже — от БКШ-предела 3,5 до 4,5. Таким образом, сверхпроводимость в

**Таблица.** Параметры сверхпроводящего состояния, рассчитанные из аппроксимации температурных зависимостей большой и малой щелей для оксипниктидов на основе лантана, самария и гадолиния\*

Соединение	Gd-1111 [65]	La-1111	Sm-1111 [70]
Параметры			
$T_c^{\text{local}}$ , К	49	50	21
$T_c^{\text{local}}$ , К	45	45	37
$\Delta_L$ , мэВ	12,5	11,2	5,4
$\Delta_S$ , мэВ	3	3	1,4
$2\Delta_L/(k_B T_c^{\text{local}})$	5,9	5,2	6
$2\Delta_S/(k_B T_c^{\text{local}})$	1,4	1,4	1,5
$2\Delta_L/(k_B T_c^L)$	4,8	4,3	4,4
$2\Delta_S/(k_B T_c^S)$	3,8	3,53	3,7
$T_c^{\text{local}}/T_c^L$	0,81	0,83	0,73
$T_c^{\text{local}}/T_c^S$	0,84	0,84	0,87
$\lambda_{SS}/\lambda_{LL}$	0,63	0,58	0,75
$\lambda_{LS}/\lambda_{LL}$	0,26	0,37	0,36
$\lambda_{SL}/\lambda_{LL}$	0,023	0,073	0,025
$\alpha = \lambda_{LS}/\lambda_{SL} = N_S/N_L$	11,2	5,1	15,5
$\beta = (V_{LL}V_{SS})^{1/2}/V_{LS}$	10,4	4,6	9,4
$\beta = (V_{LL}V_{SS})^{1/2}/V_{LS}$	14,4	14,4	14

\*  $\lambda_{ij} = V_{ij}N_j$  — константы электрон-бозонного взаимодействия,  $i = L, S$ ,  $j = L, S$ .



обоих конденсатах может быть описана в рамках теории сильной связи Элиашберга [11].

Принимая во внимание наличие сильного изотопического эффекта в железосодержащих сверхпроводниках [9] и некоторые экспериментальные данные [19, 43], можно сделать вывод о сильном электрон-фононном спаривании внутри каждой из зон. В зонах с малой щелью взаимодействие слабее: на это указывает также то, что  $\lambda_{SS}$  в среднем составляет  $\sim 60\%$  от  $\lambda_{LL}$ . Хотя внутризонное спаривание играет основную роль в сверхпроводимости оксипниктидов ( $\beta \gg 1$ ), для описания двухщелевого состояния необходимо учитывать и межзонное взаимодействие.

По нашим данным (см. таблицу), конденсаты взаимодействуют достаточно слабо, но именно благодаря  $\lambda_{LS,SL} \neq 0$  малая щель не обращается в нуль при температурах вплоть до значения локальной критической температуры контакта; действительно, в случае отсутствия межзонного взаимодействия, согласно теории [50, 52], малая щель БКШ-образно закрывалась бы при своей "собственной"  $T_c^S$ . Таким образом, при температурах выше  $T_c^S$  сверхпроводимость в  $A_S$ -конденсате имеет наведённый характер вследствие влияния "ведущего"  $A_L$ -конденсата (эффект близости в  $k$ -пространстве). Последнее обуславливает наблюдаемый прогиб температурной зависимости большой щели относительно однощелевой БКШ-образной функции, что влечет за собой понижение общей  $T_c^{\text{local}}$  относительно "собственной"  $T_c^L$ , по нашим данным, примерно на 20–30 % (см. таблицу). Так как подобные прогибы обусловлены влиянием зон с малой щелью, их интенсивность будет зависеть от отношения плотностей состояний в двух зонах (параметр  $\alpha$ ): по нашим оценкам, в зонах с малой щелью плотность состояний в среднем на порядок выше, чем в зонах с большой щелью.

Итак, оценённые нами относительные  $\lambda_{ij}$  и "собственные"  $2\Delta_i/(k_B T_c^i)$  значения остаются примерно постоянными, несмотря на изменение концентрации как допанта, так и образующего лантаноида Sm/Gd/Ce/La. В исследованных образцах варьируется химический состав только спейсеров, а не сверхпроводящих блоков Fe–As. Степень структурного упорядочения последних практически постоянна, при этом изменяется только уровень допирования и, соответственно, величины плотностей состояний в зонах  $N_{L,S}$ .

Таким образом, наши исследования подтверждают, что спейсеры в структуре 1111 играют роль зарядовых резервуаров, не участвуя непосредственно в сверхпроводимости. Можно предположить, что подобные различия состава не влияют на механизм спаривания и силу электрон-фононного взаимодействия. Принимая во внимание одинаковую квазидвумерную размерность  $A_L$ - и  $A_S$ -конденсатов и сходное строение соответствующих поверхностей Ферми для семейства 1111 и FeSe [87], можно легко объяснить наблюдаемый экспериментально скейлинг обеих щелей с критической температурой. Последнее утверждение согласуется с теоретическими представлениями [24].

## 7. Заключение

Итак, нами были проведены исследования железосодержащих сверхпроводников различных семейств с критическими температурами, перекрывающими практически весь диапазон от 9 К вплоть до максимального значения

$T_c = 53$  К. На естественных стопочных контактах, созданных в этих материалах, наблюдался эффект внутренних многократных андреевских отражений. С помощью спектроскопии таких контактов установлено, что в железосодержащих сверхпроводниках андреевские отражения вносят существенный вклад в транспорт вдоль  $c$ -направления. В вышеуказанных материалах нами обнаружена двухщелевая сверхпроводимость, определены величины большой и малой сверхпроводящих щелей и соответствующие характеристические отношения теории БКШ. Получены температурные зависимости большой и малой щелей  $\Delta_{L,S}(T)$ , которые хорошо воспроизводятся для разных семейств железосодержащих сверхпроводников и описываются двухзонной моделью Москаленко и Сула. Сделан вывод об  $s$ -волновом типе симметрии параметра порядка  $\Delta_L$  с анизотропией в  $k$ -пространстве примерно 20–30 % и отсутствием точечных нулей  $\Delta_L$ .

Экспериментально установлено, что для всех исследованных оксипниктидов характеристическое отношение теории БКШ для зоны с большой щелью  $2\Delta_L/(k_B T_c) \approx 5,2$  практически постоянно во всём диапазоне  $T_c$  (сила связи не изменяется), отражает уменьшение  $T_c^{\text{local}}$  относительно  $T_c^L$  примерно на 20% и в пределах погрешностей соответствует энергии магнитного резонанса  $2\Delta_L \approx E_{\text{res}}$ . Этот результат требует специального рассмотрения.

Оценка относительных констант связи и "собственных" характеристических параметров конденсатов (в гипотетическом случае отсутствия межзонного взаимодействия)  $2\Delta_L/(k_B T_c^L) = 4,2–4,8$ ,  $2\Delta_S/(k_B T_c^S) = 3,5–4,5$  позволила косвенно определить, что основную роль в сверхпроводимости железосодержащих оксипниктидов играет сильное электрон-фононное взаимодействие в каждом из конденсатов, которое описывается в рамках теории Элиашберга [11]. При этом конденсаты слабо взаимодействуют между собой ( $\beta \gg 1$ ) (см. таблицу). Тем не менее для исследованных железосодержащих соединений межзонное взаимодействие оказывается сильнее, а внутризонное — слабее по сравнению с таковыми для другого двухщелевого сверхпроводника,  $\text{MgB}_2$ . Так, для  $\sigma$ -зон в  $\text{MgB}_2$  собственное отношение  $2\Delta_\sigma/(k_B T_c^L) \approx 5,1$  и  $\beta = 10–20$  [88], в то время как для соединений Ln-1111 параметр  $\beta = 5–15$ .

По нашим данным, средняя величина отношения составляет  $\Delta_L/\Delta_S \approx 4$  и сохраняется во всём диапазоне  $T_c = 9–53$  К. Наблюдаемый скейлинг сверхпроводящих щелей и  $T_c$ , как обсуждалось выше, вызван изменением плотности состояний  $N_{L,S}$  в зонах. Согласно теории БКШ, за увеличение  $\Delta$  и  $T_c$  отвечает усиление внутризонной константы связи  $\lambda = VN$ . Возможности химического допирования для повышения плотности состояний  $N$  в известных на сегодня железосодержащих сверхпроводниках крайне ограничены. Размышляя о перспективах увеличения  $V$ , укажем на гипотетическую возможность усиления внутризонного взаимодействия посредством увеличения плотности фононных состояний с высокими энергиями. Это могло бы быть осуществлено, например, изменением постоянных кристаллической решётки или внедрением в периодическую структуру слоёв-спейсеров, содержащих лёгкие атомы с незаполненной  $p$ -электронной оболочкой (B, C, N).

Авторы выражают благодарность Ю.Ф. Ельцеву, А.В. Садакову, К.С. Первакову, Л.Ф. Куликовой,

П.И. Арсееву, Н.К. Фёдорову, Д.А. Чарееву, А.Н. Васильеву, О.С. Волковой, Т. Hänke, С. Hess, R. Behr, R. Klingeler, B. Büchner, Th. Wolf. Исследования подержаны РФФИ (гранты 13-02-01451, 14-02-90425).

## Список литературы

- Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012 (2006)
- Садовский М В *УФН* **178** 1243 (2008); Sadovskii M V *Phys. Usp.* **51** 1201 (2008)
- Ивановский А Л *УФН* **178** 1273 (2008); Ivanovskii A L *Phys. Usp.* **51** 1229 (2008)
- Изыумов Ю А, Курмаев Э З *УФН* **178** 1307 (2008); Izyumov Yu A, Kurmaev E Z *Phys. Usp.* **51** 1261 (2008)
- Abrikosov A A *Physica C* **317**–**318** 154 (1999)
- Fujioka M et al., arXiv:1401.5611
- Klauss H-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 077005 (2008)
- Mazin I I, Schmalian J *Physica C* **469** 614 (2009)
- Liu R H et al. *Nature* **459** 64 (2009)
- Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A *Physica C* **469** 628 (2009)
- Элиашберг Г М *ЖЭТФ* **38** 966 (1960); Eliashberg G M *Sov. Phys. JETP* **11** 696 (1960)
- Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003 (2008)
- Korshunov M M, Eremin I *Phys. Rev. B* **78** 140509(R) (2008)
- de la Cruz C et al. *Nature* **453** 899 (2008)
- Paglione J, Greene R L *Nature Phys.* **6** 645 (2010)
- Onari S, Kontani H *Phys. Rev. Lett.* **103** 177001 (2009)
- Efremov D V et al. *Phys. Rev. B* **84** 180512(R) (2011)
- Sato M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 014710 (2010)
- Ikeuchi K et al. *JPS Conf. Proc.* **3** 015043 (2014)
- Ishizuka J et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 123712 (2013)
- Shein I R, Ivanovskii A L *Phys. Lett. A* **375** 1028 (2011)
- Pandey S, Chubukov A V, Khodas M *Phys. Rev. B* **88** 224505 (2013)
- Zhou Y et al., arXiv:1311.0611
- Kuchinskii E Z, Nekrasov I A, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **91** 567 (2010); *JETP Lett.* **91** 518 (2010)
- Zhigadlo N D et al. *Phys. Rev. B* **86** 214509 (2012)
- Malone L et al. *Phys. Rev. B* **79** 140501(R) (2009)
- Hashimoto K et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 017002 (2009)
- Prakash J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 175705 (2009)
- Chen G F et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057007 (2008)
- Mu G et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 2221 (2008)
- Nakai Y et al. *Phys. Rev. B* **79** 212506 (2009)
- Kawasaki S et al. *Phys. Rev. B* **78** 220506(R) (2008)
- Matano K et al. *Europhys. Lett.* **83** 57001 (2008)
- Yin Y et al. *Physica C* **469** 535 (2009)
- Kondo T et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 147003 (2008)
- Sato T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 063708 (2008)
- Sugimoto A et al. *Physica C* **470** 1070 (2010)
- Ekino T et al. *Physica C* **470** S358 (2010)
- Jin R et al. *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054005 (2010)
- Fasano Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 167005 (2010)
- Millo O et al. *Phys. Rev. B* **78** 092505 (2008)
- Miyakawa N et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **23** 575 (2010)
- Tanaka M, Shimada D *J. Supercond. Novel Magn.* **24** 1491 (2011)
- Samuely P et al. *Supercond. Sci. Technol.* **22** 014003 (2009)
- Le Tacon M et al. *Phys. Rev. B* **78** 140505(R) (2008)
- Seidel P *Supercond. Sci. Technol.* **24** 043001 (2011)
- Stewart G R *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589 (2011)
- Daghero D et al. *Supercond. Sci. Technol.* **25** 084012 (2012)
- Daghero D et al. *Rep. Prog. Phys.* **74** 124509 (2011)
- Москаленко В А *ФММ* **8** 503 (1959)
- Москаленко В А *УФН* **113** 340 (1974); Moskalenko V A *Sov. Phys. Usp.* **17** 450 (1974)
- Suhl H, Matthias B T, Walker L R *Phys. Rev. Lett.* **3** 552 (1959)
- Андреев А Ф *ЖЭТФ* **48** 1823 (1964); Andreev A F *Sov. Phys. JETP* **19** 1228 (1964)
- Абрикосов А А и др. *УФН* **180** 109 (2010); Abrikosov A A et al. *Phys. Usp.* **53** 103 (2010)
- Шарвин Ю В *ЖЭТФ* **48** 984 (1965); Sharvin Yu V *Sov. Phys. JETP* **21** 655 (1965)
- Octavio M et al. *Phys. Rev. B* **27** 6739 (1983)
- Flensberg K, Hansen J B, Octavio M *Phys. Rev. B* **38** 8707 (1988)
- Arnold G B *J. Low Temp. Phys.* **68** 1 (1987)
- Kümmel R, Günsenheimer U, Nicolsky R *Phys. Rev. B* **42** 3992 (1990)
- Пономарев Я Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 597 (2004); Ponomarev Ya G et al. *JETP Lett.* **79** 484 (2004)
- Kuzmichev S A et al. *Solid State Commun.* **152** 119 (2012)
- Moreland J, Ekin J W *J. Appl. Phys.* **58** 3888 (1985)
- Ponomarev Ya G et al. *Phys. Rev. B* **79** 224517 (2009)
- Ponomarev Ya G et al. *ЖЭТФ* **140** 527 (2011); *JETP* **113** 459 (2011)
- Shanygina T E et al. *Письма в ЖЭТФ* **93** 95 (2011); *JETP Lett.* **93** 94 (2011)
- Пудалов В М и др. *УФН* **181** 672 (2011); Pudalov V M et al. *Phys. Usp.* **54** 648 (2011)
- Shanygina T E et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **391** 012138 (2012)
- Kuzmichev S A et al. *Письма в ЖЭТФ* **95** 604 (2012); *JETP Lett.* **95** 537 (2012)
- Shanygina T E et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **26** 2661 (2013)
- Ponomarev Ya G et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **26** 2867 (2013)
- Kuzmicheva T E et al. *Europhys. Lett.* **102** 67006 (2013)
- Кузьмичев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **98** 816 (2013); Kuzmichev S A et al. *JETP Lett.* **98** 722 (2013)
- Chareev D et al. *CrystEngComm* **15** 1989 (2013)
- Кузьмичева Т Е, Кузьмичев С А, Жигадло Н Д *Письма в ЖЭТФ* **99** 154 (2014); Kuzmicheva T E, Kuzmichev S A, Zhigadlo N D *JETP Lett.* **99** 136 (2014)
- Roslova M et al. *CrystEngComm* **16** 6919 (2014)
- Ponomarev Ya G et al. *Physica C* **243** 167 (1995)
- Aminov B A et al., in *Advances in Superconductivity V* (Eds Y Bando et al.) (Tokyo: Springer-Verlag, 1993) p. 1037
- Ponomarev Ya G et al. *Inst. Phys. Conf. Ser.* (167) 241 (2000)
- Пономарев Я Г *УФН* **172** 705 (2002); Ponomarev Ya G *Phys. Usp.* **45** 649 (2002)
- Nakamura H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 123712 (2009)
- Khlybov E P et al. *JETP Lett.* **90** 429 (2009); *JETP Lett.* **90** 387 (2009)
- Zhigadlo N D et al. *Phys. Rev. B* **82** 064517 (2010)
- Kondrat A et al. *Eur. Phys. J. B* **70** 461 (2009)
- Yanson I K et al. *Phys. Rev. B* **67** 024517 (2003)
- Wakimoto S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 074715 (2010)
- Shamoto S-I et al. *Phys. Rev. B* **82** 172508 (2010)
- Subedi A et al. *Phys. Rev. B* **78** 134514 (2008)
- Кузьмичев С А, Кузьмичева Т Е, Чесноков С Н *Письма в ЖЭТФ* **99** 339 (2014); Kuzmichev S A, Kuzmicheva T E, Tchesnokov S N *JETP Lett.* **99** 295 (2014)

PACS numbers: **74.25.-q**, **74.45.+c**, **74.70.-b**  
DOI: 10.3367/UFNr.0184.201408j.0897

## Магнитные и транспортные свойства кристаллов железосодержащих сверхпроводников семейства 122

Ю.Ф. Ельцев, К.С. Перваков, В.А. Власенко, С.Ю. Гаврилкин, Е.П. Хлыбов, В.М. Пудалов

### 1. Введение

Сверхпроводники на основе железа, которые были открыты в 2008 г. [1–5], моментально стали предметом

Ю.Ф. Ельцев, С.Ю. Гаврилкин. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ  
E-mail: eltsev@sci.lebedev.ru

К.С. Перваков, В.А. Власенко. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ;  
Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша  
Е.П. Хлыбов. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, РФ;  
Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

В.М. Пудалов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ;  
Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл., РФ