

# СПЕКТРОСКОПИЯ АНДРЕЕВСКОГО ОТРАЖЕНИЯ FeSe: АНАЛИЗ В РАМКАХ ДВУХЗОННОЙ МОДЕЛИ

В. А. Степанов<sup>a\*</sup>, М. В. Голубков<sup>a</sup>, А. В. Садаков<sup>a</sup>, А. С. Усольцев<sup>a</sup>, Д. А. Чареев<sup>b,c,d</sup>

<sup>a</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>c</sup> Государственный университет «Дубна»  
141982, Дубна, Московская обл., Россия

<sup>d</sup> Физико-технологический институт Уральского федерального университета  
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 апреля 2024 г.,  
после переработки 20 мая 2024 г.  
Принята к публикации 27 мая 2024 г.

Измерены спектры андреевского отражения  $\sigma_{NS}(V, T) = (dI/dV)(V, T)$  точечных контактов Ag/FeSe в диапазоне температур  $T = 4\text{--}14$  К. Анализ спектров в рамках двухзонной модели с параметрами порядка  $s$ -симметрии выявил две энергетические щели  $\Delta_i$  ( $i = 1, 2$ ) и позволил построить их зависимости от температуры. Аппроксимация зависимостей  $\Delta_i(T)$  двухзонной изотропной моделью в «чистом» пределе показала, что для их описания необходим учет как внутризонных, так и межзонных взаимодействий сверхпроводящих конденсатов. Такое описание соответствует  $s$ - или  $s^{++}$ -симметрии параметра порядка.

DOI: 10.31857/S0044451024110105

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 2008 г. сверхпроводимости в FeSe, простейшем слоистом сверхпроводнике на основе железа, вызвало огромный интерес, который не исчез и в настоящее время [1, 2]. Теоретические и экспериментальные исследования свойств данного необычного сверхпроводника представлены в множестве обзоров, например [2–5]. Отметим несколько важных для нас точно установленных свойств FeSe: 1) многозонность (две или даже три зоны) [6, 7]; 2) сильная анизотропия энергетических щелей [8–10]; 3) возможность аппроксимации результатов измерений двухзонной моделью с  $s$ -симметрией щелей [10–15]. Амплитуды энергетических щелей FeSe и их зависимости от импульса были измерены методами 1) фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES); 2) туннельной спектроскопии (STM); 3) измерения теплопроводности; 4) по глубине проникновения магнитного поля; 5) с помощью спектроскопии андреевского отражения [8–15]. Значительно меньше работ посвящено измерениям и, особенно, анализу зависимостей энергетических

щелей от температуры  $\Delta_i(T)$  ( $i = 1, 2$ ) в рамках многозонной модели с определением констант спаривающих взаимодействий

$$\lambda_{ij} = V_{ij}N_j, \quad i, j = 1, 2,$$

где  $V_{ij}$  — сила взаимодействия,  $N_j$  — плотность состояний на уровне Ферми [11, 15]. Многозонность значительно усложняет измерение энергетических щелей. В однозонных сверхпроводниках амплитуды  $\Delta(T)$  можно измерить непосредственно по положению пиков в проводимости туннельных контактов сверхпроводник–изолятор–сверхпроводник (SIS) и сверхпроводник–изолятор–нормальный металл (SIN) или микрозакороток нормальный металл–сверхпроводник (NS) в режиме андреевского отражения [16, 17]. В многозонных сверхпроводниках проводимости разных зон суммируются, и для разделения энергетических щелей  $\Delta_i$  придется использовать теоретические модели, учитывающие их число и симметрии [18–20]. Это относится и к непрямые методам измерений энергетических щелей, в которых оценка  $\Delta_i(T)$  проводится по зависящим от энергетической щели характеристикам, например, температурным зависимостям теплоемкости [10], глубины проникновения магнитного поля  $\lambda_{ab}^{-2}(T)$  [11], критического магнитного поля  $H_{c2}(T)$  [15].

\* E-mail: stepanov@lebedev.ru

Исследования авторов работы [11] глубины проникновения магнитного поля в кристаллы FeSe методом  $\mu sR$ -спектроскопии выявили две энергетические щели,  $\Delta_1(0) = 1.3$  мэВ и  $\Delta_2(0) = 0.5$  мэВ, с разными критическими температурами  $T_{c1,2}$  и зависимостями  $\Delta_{1,2}(T)$  типа БКШ (Бардин–Купер–Шриффер) в практически не влияющих друг на друга зонах. Измерения зависимостей  $\Delta_{1,2}(T)$  FeSe в работе [12] методом многократных андреевских отражений в контактах на микротрещине показали наличие двух энергетических щелей (без узлов):  $\Delta_1(0) = 2.8$  мэВ ( $T_{c1} = 9.7$  К) и  $\Delta_2(0) = 0.8$  мэВ ( $T_{c2} = 6-7$  К), и близкие к измеренным в работе [11] зависимости  $\Delta_{1,2}(T)$ . Проведенные авторами работ [13, 14] измерения спектров андреевского отражения «мягких» точечных контактов (ТК) [18–20] Ag/FeSe (несверхпроводящим электродом служил токопроводящий клей с Ag в качестве наполнителя) дали  $\Delta_1(0) \approx 1.8$  мэВ и  $\Delta_2(0) \approx 1.0$  мэВ с  $T_{c1} = T_{c2}$  и близкие к БКШ зависимости  $\Delta_{1,2}(T)$ . Из измерений в работах [11–14] следует практически полное отсутствие или очень слабое межзонное взаимодействие в FeSe. В то же время, изучение температурных зависимостей  $H_{c2}(T)$  [15] в магнитном поле разной ориентации с индукцией до 38 Тл при температурах до  $T/T_c \approx 0.3$  показало, что полученные результаты можно аппроксимировать теоретическими зависимостями в рамках двухзонной изотропной модели в «чистом» пределе при преобладании межзонного рассеяния.

В нашей работе изучены спектры андреевского отражения  $\sigma_{NS}(V, T)$  стабильных мягких ТК Ag/FeSe в диапазоне температур  $T = 4-14$  К. Целью работы являлись проверка применимости двухзонной модели в «чистом» пределе [21–24] с  $s$ -симметриями энергетических щелей для анализа температурных зависимостей  $\Delta_i(T)$  ( $i = 1, 2$ ) в FeSe, определение констант внутризонных и межзонных взаимодействий и оценка симметрии параметра порядка.

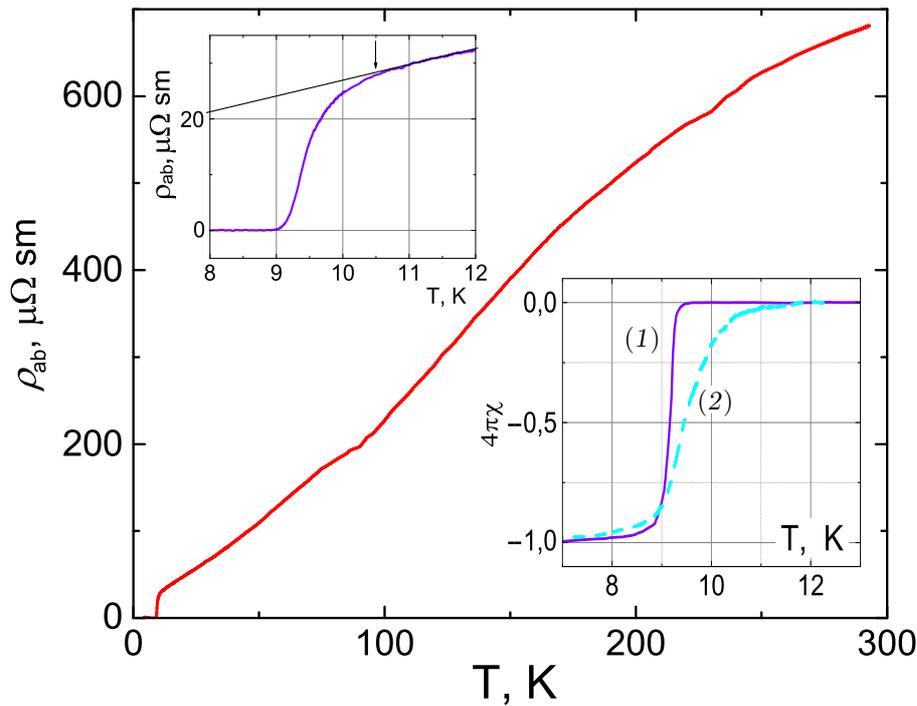
## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались несколько монокристаллических пластин FeSe размерами до  $1.2 \times 0.7$  мм<sup>2</sup> и толщинами 0.08–0.03 мм, полученных расщеплением одного относительно толстого кристалла. Высококачественные монокристаллы FeSe<sub>1-x</sub> ( $x \approx 0.04$ ) были выращены из раствора–расплава порошка Fe и кусочков Se (Fe : Se = 1 : 0.94) в смеси AlCl<sub>3</sub> : KCl = 2 : 1 в откачанной до  $10^{-4}$  бар и запаянной кварцевой ампуле при постоянном температурном градиенте [25, 26]. Измерения температурных зависимостей сопротивления при токе вдоль

плоскости  $ab$  кристалла,  $R_{ab}(T)$ , и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  проводились в изготовленных нами криогенных вставках в транспортный гелиевый дьюар при минимальных токах и магнитных полях.

Описание методов создания ТК, измерений их проводимости и электронных компонент экспериментальной установки приведены в работах [18–20, 27–29]. Классический метод создания ТК — прижатие заостренной металлической проволоки к другому металлу. В нашей работе спектры андреевского отражения — зависимости проводимости баллистических ( $d \ll l$ , где  $d$  — диаметр контакта,  $l$  — длина свободного пробега) микрозакороток (микроконтактов) между сверхпроводящим FeSe и несверхпроводящим Ag от напряжения,  $\sigma_{NS}(V, T)$ , были измерены на мягких ТК. ТК создавались на тонком ребре монокристалла, которое скалывалось непосредственно перед нанесением капли токопроводящего клея. Диаметр контакта не превышал 0.1 мм. Баллистическая микрозакоротка ТК Ag/FeSe должна иметь диаметр  $d < 120$  нм и, соответственно, сопротивление более 5 Ом [30]. Мягкие ТК состояли из множества баллистических микрозакороток между зернами Ag размерами 2–10 мкм и кристаллом [19, 31]. Это позволяло проводить спектроскопические измерения на контактах с сопротивлением 1–2 Ом, как и в работах [13, 14]. Высокая стабильность мягких ТК дала возможность точно измерить проводимости  $\sigma_{NS}(V, T)$  при разных температурах и критическую температуру контакта  $T_c^A$  — температуру, при которой на зависимости  $\sigma_{NS}(V, T)$  исчезает характерная структура, связанная с андреевским отражением. Большая разница удельных сопротивлений вдоль плоскости  $ab$  и оси  $c$  FeSe ( $\rho_c/\rho_{ab} \sim 500$  [36]) приводила к тому, что, несмотря на неровную поверхность скола монокристаллов, транспортный ток ТК всегда тек вдоль плоскости  $ab$  образца.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) контактов записывались с помощью мультиметра 6221 и источника тока 2182A фирмы Keithley. Проводимости были получены численным дифференцированием ВАХ. Температура измерялась RuO-термометром, установленным на медном основании вблизи контакта, и стабилизировалась нагревателем с точностью не хуже 0.01 К. Управление нагревателем осуществлялось LabView-программой, встроенной в подпрограмму для измерений температуры. Проводимости  $\sigma_{NS}(V, T)$ , измеренные при разных температурах, нормировались на проводимость в нормальном состоянии,  $\sigma_N(V)$ , измеренную при темпе-



**Рис. 1.** Зависимости удельного сопротивления  $\rho_{ab}(T)$  одной из пластин FeSe в диапазоне температур  $T = 4\text{--}300$  К. При  $T \approx 90$  К видна особенность, связанная со структурным переходом. На вставках показаны зависимости  $\rho_{ab}(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (кривая 1) того же образца вблизи температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Штрихами на нижней вставке в одном масштабе с зависимостью 1 показана зависимость  $\chi(T)$  кристалла FeSe, интеркалированного органическими растворителями токопроводящего Ag-клея (кривая 2). Хорошо виден сдвиг начала перехода в сверхпроводящее состояние в сторону большей температуры

ратуре, на несколько десятых кельвина большей  $T_c^A$ . Нормированные проводимости

$$\sigma(V, T) = \sigma_{NS}(V, T) / \sigma_N(V)$$

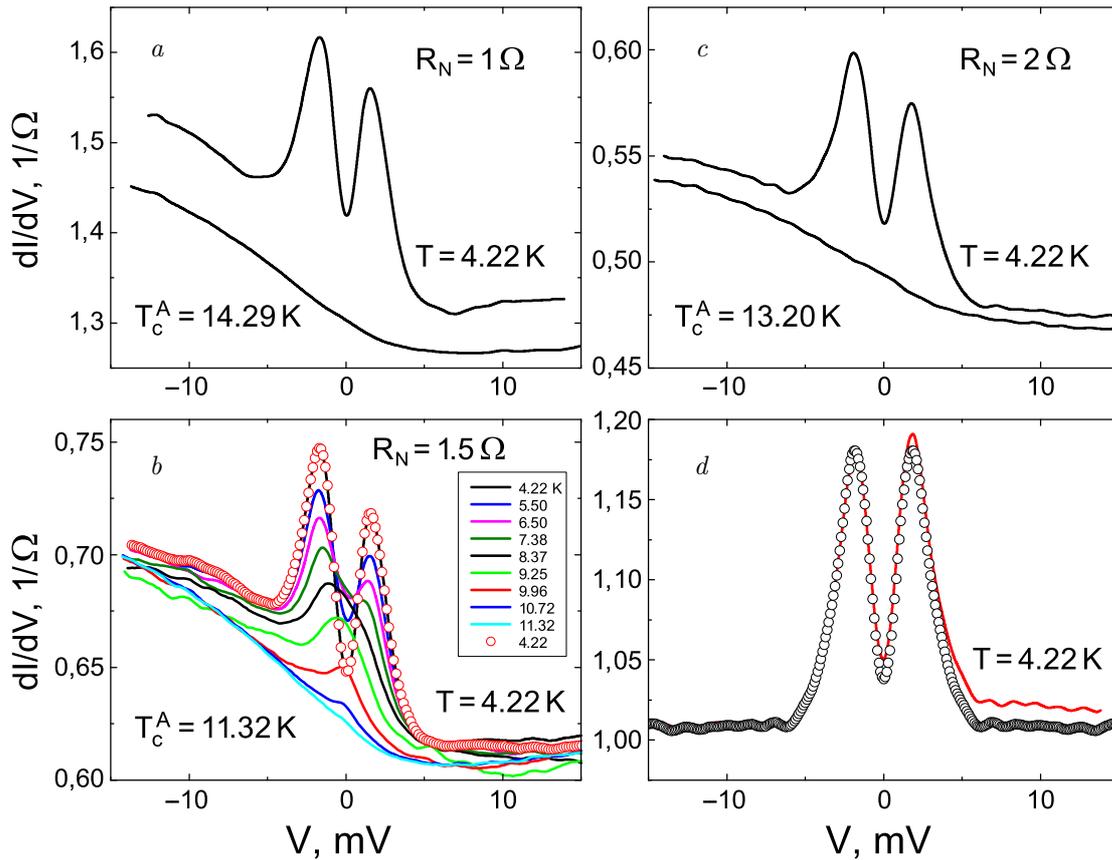
аппроксимировались теоретическими зависимостями, вычисленными по двухзонной модели БТК (Блондер–Тинкхэм–Клапвейк) с параметрами уширения  $\Gamma$  (БТК- $\Gamma$ ) [18–20]. Подгонка вычисленных проводимостей к измеренным проводилась с помощью программы curvefit.m из пакета MatLab по критерию минимума суммы квадратов отклонений измеренных и вычисленных точек. Это дало возможность определить величины и температурные зависимости энергетических щелей FeSe  $\Delta_i(T)$  ( $i = 1, 2$ ), характеристик контактов  $Z_i(T)$  (параметр силы туннельного барьера),  $\Gamma_i(T)$  (параметр уширения) и  $w$  (вклад первой зоны в полную проводимость контакта).

Для аппроксимации температурных зависимостей энергетических щелей  $\Delta_i(T)$  мы использовали простую модель двухзонного сверхпроводника в чистом пределе [21–24], которая позволяла качественно определить константы  $\lambda_{ij}$  межзонного и внутризонного взаимодействий конденсатов, амплитуды энергетических щелей при  $T = 0$  К и критическую температуру  $T_c^\Delta$  кристалла при  $\Delta_i(T_c^\Delta) = 0$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости удельного сопротивления  $\rho_{ab}(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (кривая 1) одной из пластин FeSe. Они демонстрируют типичные особенности, видимые при охлаждении кристаллов [10, 32–35]. Критическая температура, ширина перехода в сверхпроводящее состояние, удельное сопротивление, отношение сопротивлений при 300 и 11 К равны соответственно  $T_c = 9.3$  К,  $\Delta T_c = 0.3$  К (по магнитной восприимчивости),  $\rho(11 \text{ К}) \approx 28 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ ,  $R(300 \text{ К})/R(11 \text{ К}) = 23$ . Эти величины близки к измеренным в работах [10, 32–36] и доказывают высокое качество образцов.

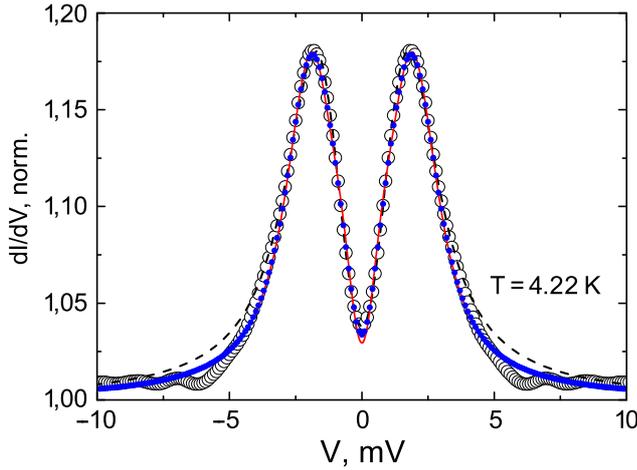
ТК создавался между каплями токопроводящего клея (взвесь микрокристаллов Ag в смеси органических растворителей [37]) и кристаллом FeSe. Известно, что кристаллический FeSe легко интеркалировался щелочными металлами и органическими растворителями. Критическая температура при этом увеличивалась [38]. Органические растворители токопроводящего клея могли изменить свойства поверхности образца в районе капли. Для проверки влияния токопроводящего Ag-клея на FeSe неболь-



**Рис. 2.** Записи проводимостей  $\sigma_{NS}(V, T) = dI/dV$  трех мягких ТК Ag/FeSe с сопротивлениями  $R_N \approx 1$  (a), 1.5 (b), 2 (c) Ом ( $R_N = 0.5[R_N(-10 \text{ мВ}) + R_N(+10 \text{ мВ})]$ ) при  $T = 4.22 \text{ К}$  и при критической температуре андреевского контакта  $T_c^A$ . Показаны также (b) записи нескольких проводимостей при разных температурах. Стабильность контакта доказывает совпадение проводимостей, записанных при 4.2 К перед повышением температуры и после окончания записи температурной зависимости. На рис. d линией красного цвета показана нормированная проводимость ТК (b)  $\sigma(V, 4.22 \text{ К}) = \sigma_{NS}(V, 4.22 \text{ К})/\sigma_N(V, 11.3 \text{ К})$  и символами — симметризованная проводимость этого контакта. Небольшая асимметрия, осцилляции и щелевые пики сохранялись при нормировании

шой (примерно  $0.1 \times 0.2 \text{ мм}^2$ ) кристалл был помещен в каплю растворителя на время около 15 мин (среднее время от нанесения капли клея на кристалл при изготовлении ТК до его охлаждения). Зависимость магнитной восприимчивости FeSe, интеркалированного растворителем клея, приведена нижней вставке к рис. 1 штриховой линией 2 рядом с зависимостью  $\chi(T)$  основного образца (кривая 1). Для удобства сравнения обе зависимости даны в одном масштабе. Видно, что растворитель Ag-клея вызвал увеличение ширины перехода в сверхпроводящее состояние в результате роста температуры начала перехода примерно на 2 К. Это доказало, что под действием растворителя на поверхности FeSe образуется слой с более высокой по сравнению с исходным кристаллом критической температурой. Температура начала перехода в сверхпроводящее состояние интеркалированного слоя для разных образцов достигала 14.5 К.

На рис. 2a,b,c приведены записи проводимостей  $\sigma_{NS}(V, T)$  нескольких ТК с сопротивлениями  $R_N \approx 1, 1.5, 2$  Ом при  $T = 4.22 \text{ К}$  и  $T_c^A \approx 11.3\text{--}14.3 \text{ К}$ . Проводимости, записанные при  $T_c^A$ , являются проводимостями ТК в нормальном состоянии,  $\sigma_N(V)$ . На рис. 2b показаны записи нескольких проводимостей ТК с сопротивлением  $R_N \approx 1.5$  Ом при разных температурах. Стабильность контакта доказывает совпадение проводимостей, записанных при 4.22 К перед повышением температуры до  $T_c^A$  и после охлаждения ТК до первоначальной температуры. Все особенности, видимые на зависимостях  $\sigma_{NS}(V, T)$  ТК, хорошо воспроизводились. Проводимости несимметричны относительно точки  $V = 0 \text{ мВ}$ . Эта особенность  $\sigma_{NS}(V, T)$  мягких ТК на FeSe отмечалась и в работах [13, 14] и связана, по-видимому, с полупроводниковой проводимостью интеркалированного поверхностного слоя FeSe [30, 39]. Подобная асимметрия  $\sigma_{NS}(V, T)$  на-



**Рис. 3.** Символы — измеренная симметризованная проводимость контакта  $\sigma(V, 4.22 \text{ K})$  (см. рис. 2d). Линии — аппроксимации измеренной проводимости. Штриховая линия — аппроксимация однозонной моделью БТК-Г [17, 19]  $\sigma(V, T, \Delta, \Gamma, Z)$ . Линия красного цвета — проводимость, вычисленная в рамках стандартной двухзонной модели  $\sigma(V, T) = \sigma_1(V, T, \Delta_1, \Gamma_1, Z_1)w + \sigma_2(V, T, \Delta_2, \Gamma_2, Z_2) \times (1 - w)$  [18–20]. Точки синего цвета — проводимость, вычисленная по упрощенной двухзонной модели [13, 14]

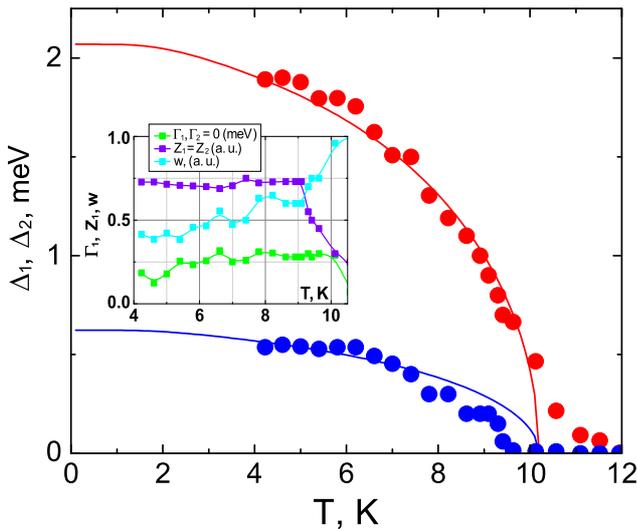
блюдалась также при исследованиях легированных  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_2)\text{OH}$  кристаллов FeSe ( $T_c = 40 \text{ K}$ ) [40] с помощью туннельного микроскопа (STM). Зависимости  $\sigma_{NS}(V, T)$  имели типичную для андреевского отражения двугорбую структуру. Отметим, что, как и в других исследованиях андреевского отражения на FeSe, на измеренных проводимостях ясно видны только пики, связанные с большой щелью  $\Delta_1$  при напряжении  $|V| = \Delta_1/e \approx 1.8 \text{ мВ}$  [12–14]. При повышении температуры пики сближались и сливались при  $T \approx 8 \text{ K}$ . Видно, что при увеличении температуры проводимости контактов уменьшались примерно на 2% при  $T_c^A$ , заметно превышавших критическую температуру FeSe (см. рис. 1). Рост  $T_c^A$  до 13 K наблюдался при изучении проводимости мягких ТК и в работах [13, 14]. Очевидно, что величина  $T_c^A$  мягких ТК отражала критическую температуру интеркалированного поверхностного слоя FeSe, так как при  $T > 10.5 \text{ K}$  только этот слой на поверхности FeSe оставался частично сверхпроводящим. Уменьшение проводимости ТК при увеличении температуры могло быть связано как с нагревом ТК [19], так и с переходом части «сэндвича» из интеркалированного слоя FeSe и «чистого» FeSe в нормальное состояние при  $T > 10.5 \text{ K}$ . Обсуждение этого эффекта приведено в конце данного раздела. Подобные зависимости  $\sigma_{NS}(V, T)$  были получены на всех исследованных ТК Ag/FeSe с сопротивлениями  $R_N^{opt} = 0.7\text{--}2.5 \text{ Ом}$ .

При сопротивлениях ТК, больших или меньших  $R_N^{opt}$ , пики при  $|V| = \Delta_1/e$  на  $\sigma_{NS}(V, T)$  не разрешались при  $T \geq 4.22 \text{ K}$ . На рис. 2d сплошной линией показана нормированная проводимость ТК  $\sigma(V, T) = \sigma_{NS}(V, 4.22 \text{ K})/\sigma_N(V, 11.32 \text{ K})$ . Для устранения асимметрии, которая мешала аппроксимации  $\sigma(V, T)$ , проводимости, как обычно, симметризовались [8, 13, 14]. Симметризованная нормированная проводимость ТК показана на рис. 2d символами. Все особенности, видимые на зависимости  $\sigma_{NS}(V, T)$ , сохранялись при нормировании и симметризации.

На рис. 3 показано применение нескольких теоретических моделей для аппроксимации измеренной проводимости. Символы — измеренная при  $T = 4.22 \text{ K}$ , нормированная и симметризованная проводимость  $\sigma(V, 4.22 \text{ K})$  (см. рис. 2d). Линиями приведены проводимости, аппроксимирующие измеренную. Штриховая линия — проводимость  $\sigma(V, T, \Delta, \Gamma, Z)$ , вычисленная в рамках однозонной теории БТК-Г [17, 19] (3 свободных параметра),  $\Delta = 1.54 \text{ мэВ}$  — энергетическая щель,  $\Gamma = 0.57 \text{ мэВ}$  — параметр уширения,  $Z = 0.64$  — параметр туннельного барьера. Параметр  $\Gamma = \hbar/\tau$ , где  $\tau$  — время жизни квазичастиц был введен для учета конечного времени жизни электронов в металлах туннельного контакта. Позднее этот параметр был введен в формулы, описывающие андреевское отражение [19]. С формальной точки зрения, в  $\Gamma$  входят все источники, приводящие к уширению зависимости  $\sigma(V, T)$ : время жизни электронов; рассеяние электронов на поверхности раздела металлов контакта; анизотропия энергетической щели; тепловые и электромагнитные шумы. Величина  $Z = U_0/\hbar v_F$  в теории БТК определяла прозрачность туннельного барьера ( $U_0$  — высота барьера,  $v_F$  — скорость электронов на поверхности Ферми). Проводимость ТК, сверхпроводящим электродом которого является многозонный сверхпроводник, равна сумме проводимостей в разные зоны. При использовании двухзонной модели для вычисления проводимости ТК в зависимость  $\sigma(V, T)$  вводился параметр  $w$ , определяющий вклад в проводимость первой зоны. На рис. 3 линия красного цвета — проводимость, вычисленная с помощью стандартной двухзонной модели [18–20] (7 свободных параметров):

$$\sigma(V, T) = \sigma_1(V, T, \Delta_1, \Gamma_1, Z_1)w + \sigma_2(V, T, \Delta_2, \Gamma_2, Z_2)(1 - w),$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — проводимости андреевского контакта в первую и вторую зоны,  $\Delta_1 = 2.04 \text{ мэВ}$ ,  $\Gamma_1 = 0.21 \text{ мэВ}$ ,  $Z_1 = 0.52$ ,  $\Delta_2 = 0.21 \text{ мэВ}$ ,  $\Gamma_2 = 0$ ,



**Рис. 4.** Символы — энергетические щели  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  ( $\Delta_1 > \Delta_2$ ) при разных температурах, полученные в результате аппроксимации проводимостей ТК (рис. 3) упрощенной двухзонной моделью. На вставке показаны зависимости от температуры параметров аппроксимации  $\Gamma_1$ ,  $Z_1$ ,  $w$  ( $\Gamma_2 = 0$ ,  $Z_2 = Z_1$ ). Линии — результат аппроксимации зависимостей  $\Delta_1(T)$  и  $\Delta_2(T)$  в диапазоне температур 4.2–9.5 К двухзонной моделью Москаленко–Зуля (2) [21–24]

$Z_2 = 1.7$ ,  $w = 0.41$ . Точки синего цвета — проводимость, вычисленная по упрощенной двухзонной модели [13, 14] (5 свободных параметров),  $\Delta_1 = 1.89$  мэВ,  $\Delta_2 = 0.53$  мэВ,  $\Gamma_1 = 0.18$  мэВ,  $w = 0.42$ ,  $Z_1 = Z_2 = 0.72$ ,  $\Gamma_2 = 0$ .

Видно, что в диапазоне напряжений  $|V| \leq 3$  мВ все три модели хорошо описывали измеренную проводимость  $\sigma(V, 4.22\text{ К})$ . Однако в более широком диапазоне напряжений двухзонные модели описывали проводимость значительно лучше. Проводимости, вычисленные по стандартной и упрощенной двухзонным моделям при  $T = 4.22$  К, неразличимы во всем диапазоне напряжений. Пики, отвечающие второй энергетической щели  $\Delta_2 \approx \pm 0.5$  мВ [10], размыты процессами уширения и не разрешались на измеренных зависимостях, как и работах других авторов [13, 14]. При отсутствии пиков, связанных с  $\Delta_2$ , семь свободных параметров при аппроксимации зависимостей  $\sigma(V, T)$  приводили к нефизичному росту величин  $\Delta_{1,2}$  при  $T > 6$  К. Именно по этой причине мы аппроксимировали измеренные проводимости упрощенной двухзонной моделью, как и в работах [13, 14].

Амплитуды энергетических щелей  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  в FeSe в зависимости от температуры ( $T = 4.22$ –12 К), полученные в результате аппроксимации проводи-

мостей упрощенной двухзонной моделью, приведены на рис. 4 символами. Температура, при которой  $\Delta_1(T) = 0$  ( $T \approx 12$  К), определялась критической температурой интеркалированного поверхностного слоя кристалла FeSe. В диапазоне  $T = 4.2$ –9.5 К величина  $\Delta_1(T)$  изменялась плавно, без резких скачков. Это указывало на отсутствие нагрева ТК при повышении температуры [41]. При  $T > 9.5$  К знак кривизны зависимости  $\Delta_1(T)$  изменялся на противоположный. Температурная зависимость  $\Delta_1(T)$  имела форму, характерную для тонкой сверхпроводящей пленки на сверхпроводнике с меньшей, чем у пленки, критической температурой [42]. Это служило еще одним подтверждением наличия тонкого интеркалированного слоя на поверхности кристалла. Температуру, при которой на зависимости  $\sigma(V, T)$  исчезала щель  $\Delta_2$ , трудно точно определить вследствие малой величины и большого уширения.

На вставке к рис. 4 показаны зависимости от температуры параметров аппроксимации  $\Gamma_1$  (символы зеленого цвета),  $Z_1$  (символы фиолетового цвета),  $w$  (символы голубого цвета). Средние арифметические величины параметров в диапазоне  $T = 4.2$ –9 К и их отклонения от среднего равны  $\Gamma_1 = 0.25 \pm 0.04$  мэВ,  $Z_1 = 0.72 \pm 0.01$ ,  $w = 0.51 \pm 0.08$ . Безразмерный параметр  $Z_1(T)$  практически не изменялся с ростом температуры до 9 К, как и в работе [13]. Параметр уширения  $\Gamma_1(T)$ , за исключением диапазона температур 4–5 К, также не сильно зависел от температуры. Флуктуации  $\Gamma_1(T)$  и  $w$  в диапазоне  $T = 4$ –5 К могли быть вызваны случайным шумом. Относительно большой дрейф с температурой имел параметр  $w$ , характеризующий вклад в проводимость ТК первой зоны. Основной причиной заметных отклонения параметров  $\Gamma_1$  и  $w$  от средних величин являлась недостаточная обусловленность обратной задачи при вычислениях проводимостей. При  $T > 9$  К начинался переход кристалла в нормальное состояние (см. рис. 1), поэтому параметры  $\Gamma_1$ ,  $Z_1$ ,  $w$  начинали резко изменяться с температурой.

Аппроксимации измеренных зависимостей  $\Delta_{1,2}(T)$  в диапазоне температур 4.2–9.5 К проводилась с помощью простой двухзонной модели Москаленко–Зуля [21–24], учитывающей взаимодействие сверхпроводящих конденсатов зон ( $\lambda^{00}$ -модель с минимальным числом свободных параметров [23]):

$$\Delta_i = \sum_{j=1,2} \lambda_{ij} \Delta_j F(\Delta_j), \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

где

$$\lambda_{ij} = V_{ij} N_j(0),$$

$$F(\Delta_i) = \int_0^{w_D} \frac{dE}{\sqrt{E^2 + \Delta_i^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{E^2 + \Delta_i^2}}{2k_B T},$$

где  $E$  — энергия,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $w_D$  — характерная энергия фононного спектра, в качестве которой берут энергию Дебая,  $w_D = 13.67$  мэВ (в FeSe температура Дебая  $T_D = 159$  К измерена в работе [43]), или энергию конца фононного спектра 40 мэВ, измеренную в [44]. Из уравнений (1) следуют уравнения для вычисления температурных зависимостей энергетических щелей и критической температуры образца  $T_c^\Delta$  в точке, где  $\Delta(T_c^\Delta) = 0$ :

$$\begin{aligned} \Delta_1(1 - \lambda_{11}F(\Delta_1)) - \Delta_2\lambda_{12}F(\Delta_2) &= 0, \\ \Delta_2(1 - \lambda_{22}F(\Delta_2)) - \Delta_1\lambda_{21}F(\Delta_1) &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Мы аппроксимировали измеренные зависимости  $\Delta_i(T)$  как с  $w_D = 13.67$  мэВ, так и с  $w_D = 40$  мэВ. Уравнения (2) решались численно. При подборе констант  $\lambda_{ij}$  для аппроксимации измеренных величин  $\Delta_1(T)$  и  $\Delta_2(T)$  мы стремились сделать минимальной сумму квадратов отклонений измеренных точек от вычисленных зависимостей. Результаты этой работы показаны на рис. 4 линиями. Критические температуры зон 1 и 2 равны. Критическая температура, найденная в точке  $\Delta_i(T) = 0$ , составляет  $T_c^\Delta = 10.2$  К. Эта температура совпала с температурой начала перехода кристалла в сверхпроводящее состояние по зависимости  $\rho_{ab}(T)$  (см. рис. 1). Энергетические щели зон при  $T = 0$  К равны

$$\Delta_1(0) = 2.09 \text{ мэВ}, \quad \Delta_2(0) = 0.63 \text{ мэВ},$$

$$\Delta_1(0)/k_B T_c^\Delta = 4.7, \quad \Delta_2(0)/k_B T_c^\Delta = 1.4.$$

Константы внутризонного и межзонного взаимодействий, полученные при аппроксимации:  $\lambda_{11} = 0.63$ ,  $\lambda_{22} = 0.13$ ,  $\lambda_{12} = 0.7$ ,  $\lambda_{21} = 0.09$ . Энергетические щели зон при  $T = 0$  К,  $\Delta_i(0)$ , с учетом большой анизотропии энергетических щелей FeSe согласуются с измерениями, сделанными в других работах.

Относительно большая величина  $T_c^A$  (см. рис. 2a,b,c) определялась интеркалированным поверхностным слоем кристалла, а не нагревом контакта транспортным током. Это заключение следует из результатов измерений, которые показали, что 1) для всех контактов величина  $T_c^A$  на несколько градусов больше критической температуры кристалла FeSe (см. рис. 2a,b,c) — при нагреве было бы наоборот; 2) энергетическая щель  $\Delta_1$  (символы) уменьшалась с ростом температуры плавно, без резких скачков (см. рис. 4) [41]. Измерение

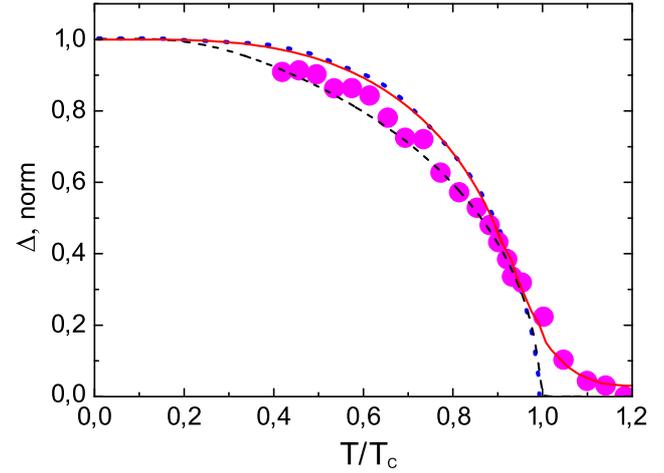


Рис. 5. Символы и штриховая линия — измеренная и вычисленная из уравнений (2) температурные зависимости  $\Delta_1(T)$  (рис. 4) в нормированных единицах  $\Delta_1(T/T_c^\Delta)/\Delta_1(0)$ . Синие точки — нормированная БКШ-зависимость  $\Delta_{Al}(T)/\Delta_{Al}(0)$ . Сплошная красная линия — рассчитанная в работе [42] нормированная температурная зависимость  $\Delta_{Al}(T)/\Delta_{Al}(0)$  энергетической щели Al для находящихся в близостном контакте пленок Sn и Al

магнитной восприимчивости интеркалированного FeSe показало, что поверхностный слой образца начинал переходить в нормальное состояние при  $T > 8$  К (см. рис. 1). В наших ТК это приводило к росту сопротивления сэндвича из интеркалированного слоя FeSe и чистого FeSe с температурой в диапазоне  $T \approx 8-12$  К (см. рис. 2) и, соответственно, к уменьшению проводимости контактов.

Оценим влияние интеркалированного поверхностного слоя FeSe на измеренные нами зависимости  $\Delta_i(T)$ . Для этого рассмотрим результаты, полученные в работе [42] при расчете температурных зависимостей энергетических щелей пленок Sn ( $T_c^{\text{Sn}} = 3.4$  К) и Al ( $T_c^{\text{Al}} = 1.2$  К), находящихся в близостном контакте в модели Макмиллана [45]. При слабой связи между пленками в плотности состояний сэндвича Sn–Al присутствовали пики от энергетической щели как Sn, так и Al. При этом энергетической щель Al в сэндвиче,  $\Delta_{\text{Sn-Al}}(T)$ , в диапазоне температур  $T/T_c^{\text{Al}} = 0-0.9$  увеличивалась на 3–4% по сравнению с энергетической щелью чистого Al,  $\Delta_{\text{Al}}(T)$ , и изменялась с температурой по закону БКШ. И только при  $T/T_c^{\text{Al}} = 0.9-1.2$  зависимость  $\Delta_{\text{Al}}(T)$  заметно отклонялась от зависимости для чистого Al (см. рис. 2 в работе [42]). Мы не могли рассчитать зависимость  $\Delta_1(T)$  для интеркалированного слоя FeSe, так как не знаем его характеристик и не можем доказать, что свойства близостной структуры «ин-

теркалированный слой на поверхности FeSe–FeSe» удовлетворяли модели Макмиллана [45]. Тем не менее, качественно, измеренная нами нормированная температурная зависимость  $\Delta_1(T)$  в диапазоне  $T/T_c^\Delta = 0.9\text{--}1.2$  совпала с рассчитанной в работе [42] для слабосвязанных пленок Al и Sn (рис. 5). При  $T/T_c^\Delta = 0\text{--}0.9$  отличия нашей зависимости  $\Delta_1(T)$  от вычисленной в работе [42] связаны с отклонением  $\Delta_1(T)$  от БКШ в двухзонном FeSe. Сравнение  $\Delta_1(T)$  с рассчитанной в работе [42] зависимостью  $\Delta_{Al}(T)$  для сэндвича Sn–Al показало, что вследствие небольшой толщины и слабой связи с внутренними слоями FeSe тонкий интеркалированный слой на поверхности оказывал незначительное, не более (3–4)%, влияние на амплитуду  $\Delta_1$  и, следовательно, на форму зависимости  $\Delta_1(T)$  FeSe при  $T < 9.5$  К. Пик, связанный с энергетической щелью интеркалированного слоя с относительно высокой температурой на поверхности FeSe, на измеренных проводимостях  $\sigma_{NS}(V, T)$  не разрешался из-за большого уширения, связанного с размером и структурой мягкого ТК и неоднородностью этого слоя. Отметим, что зависимость энергетической щели  $\Delta_1(T)$ , совпадающую с  $\Delta_{Al}(T)$  в сэндвиче Sn–Al [42], легко получить в рамках двухзонной модели (2), предположив, что FeSe и интеркалированный слой на его поверхности являются двумя разными взаимодействующими сверхпроводниками.

Найденные при аппроксимации зависимостей  $\Delta_i(T)$  константы внутризонного и межзонного взаимодействий для энергии  $w_D = 13.67$  мэВ,

$$\lambda_{11} = 0.63, \quad \lambda_{22} = 0.13, \quad \lambda_{12} = 0.7, \quad \lambda_{21} = 0.09,$$

указывают на относительно слабое спаривание в первой (сильной) зоне и межзонное взаимодействие, сравнимое с внутризонным. Полученные величины  $\lambda_{ij}$  совместимы с  $s$ - и  $s^{++}$ -симметриями параметра порядка. Несмотря на качественный характер теории, использованной для аппроксимации зависимостей  $\Delta_{1,2}(T)$ , вычисленные температурные зависимости амплитуд энергетических щелей и критическая температура FeSe согласуются с измеренными. При аппроксимации измеренных зависимостей  $\Delta_{1,2}(T)$  вычисленными зависимостями с  $w_D = 40$  мэВ изменялись только величины  $\lambda_{ij}$ . Заключение о роли внутризонных и межзонных взаимодействий не зависело от величины  $w_D$ . Аппроксимация измеренных зависимостей при отсутствии электрон-фононного взаимодействия в слабой зоне ( $\lambda_{22} = 0$ ), при полном отсутствии межзонного взаимодействия ( $\lambda_{12} = \lambda_{21} = 0$ ) и при чисто межзонном взаимодействии ( $\lambda_{11} = \lambda_{22} = 0$ ) сверхпроводя-

щих конденсатов оказалась невозможной. Похожие результаты были получены и на других мягких ТК.

Проведенные исследования не согласуются с утверждениями о силе межзонного рассеяния в работах [11–14] и полностью совпадают с выводами авторов работы [15]. Отметим, что выводы работ [13, 14] о близкой к БКШ зависимости энергетических щелей зон  $\Delta_{1,2}(T)$  при совпадении критических температур  $T_{c1} = T_{c2}$  противоречат друг другу. При  $T_{c1} = T_{c2}$  и  $\Delta_1 \neq \Delta_2$  межзонное рассеяние  $\lambda_{12}$  должно быть конечным и не очень маленьким. Но при конечной величине  $\lambda_{12}$  зависимости  $\Delta_{1,2}(T)$  должны отклоняться от БКШ-кривой.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектроскопии андреевского отражения измерены энергетические щели сильной  $\Delta_1$  и слабой  $\Delta_2$  зон высококачественных монокристаллов FeSe в диапазоне температур 4.2–14 К. Анализ зависимостей  $\Delta_{1,2}(T)$  в рамках двухзонной  $\lambda^{00}$ -модели Москаленко–Зуля позволил определить константы внутризонных и межзонных взаимодействий

$$\lambda_{11} = 0.63, \quad \lambda_{22} = 0.13, \quad \lambda_{12} = 0.7, \quad \lambda_{21} = 0.09,$$

энергетические щели зон при  $T = 0$  К:

$$\Delta_1(0) = 2.09 \text{ мэВ}, \quad \Delta_2(0) = 0.63 \text{ мэВ},$$

а также вычислить критическую температуру, при которой  $\Delta_{1,2}(T) = 0$ :

$$T_c^\Delta = 10.2 \text{ К}.$$

Полученные результаты указывают на слабое спаривающее взаимодействие в первой (сильной) зоне, сравнимое с ним межзонное взаимодействие и  $s$ - или  $s^{++}$ -симметрию параметра порядка.

**Финансирование.** Работа одного из авторов (Д. А. Ч.) выполнена при поддержке УФУ и ИЭМ в рамках Программ стратегического академического лидерства (ПРИОРИТЕТ-2030) и государственного задания РАН FMUF-2022-0002.

**Благодарности.** Авторы В. А. С. и М. В. Г. выражают искреннюю благодарность сотрудникам ОФТТ ФИАН за помощь в проведении данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Liu, M. B. Stone, S. Gao et al., arXiv:2401.05092.
2. T. Shibauchi, T. Hanaguri, and Y. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 102002 (2020).

3. S. Kasahara, Y. Sato, S. Licciardello et al., *Phys. Rev. Lett.* **124**, 107001 (2020).
4. G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011).
5. X. Liu, L. Zhao, S. He et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **27**, 183201 (2015).
6. T. Terashima, N. Kikugawa, A. Kiswandhi et al., *Phys. Rev. B* **90**, 144517 (2014).
7. Y. Sun, S. Kittaka, S. Nakamura et al., *Phys. Rev. B* **96**, 220505 (2017).
8. D. Liu, C. Li, J. Huang et al., *Phys. Rev. X* **8**, 031033 (2018).
9. P. O. Sprau, A. Kostin, A. Kreisel et al., *Science* **357**, 75 (2017).
10. L. Jiao, C.-L. Huang, S. Robler et al., *Sci. Rep.* **7**, 44024 (2017).
11. R. Khasanov, M. Bendele, A. Amato et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 087004 (2010).
12. Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva et al., *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 2867 (2013).
13. Yu. G. Naidyuk, O. E. Kvitnitskaya, N. V. Gamayunova et al., *Phys. Rev. B* **96**, 094517 (2017).
14. D. L. Bashlakov, N. V. Gamayunova, L. V. Tyutrina et al., *Low Temp. Phys.* **45**, 1222 (2019).
15. M. Bristow, A. Gower, J. C. A. Prentice et al., *Phys. Rev. B* **108**, 184507 (2023).
16. I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960).
17. G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **25**, 4515 (1982).
18. R. S. Gonnelli, D. Daghero, G. A. Ummarino, V. A. Stepanov et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247004 (2002).
19. D. Daghero and R. S. Gonnelli, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 043001 (2010).
20. D. Daghero, M. Tortello, G. A. Ummarino, and R. S. Gonnelli, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124509 (2011).
21. B. A. Москаленко, *ФММ* **8**, 503 (1959).
22. H. Suhl, B. T. Matthias, and L. R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 552 (1959).
23. E. J. Nicol and J. P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **71**, 054501 (2005).
24. A. Bussmann-Holder, arXv: cond-mat/0909.3603.
25. D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva et al., *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 1989 (2013).
26. D. A. Chareev, O. S. Volkova, N. V. Geringer et al., *Crystallogr. Rep.* **61**, 682 (2016).
27. Ю. И. Горина, М. В. Голубков, Т. И. Осина и др., *ФТТ* **59**, 1897 (2017).
28. С. И. Веденеев, М. В. Голубков, Ю. И. Горина и др., *ЖЭТФ* **154**, 844 (2018).
29. В. А. Степанов, М. В. Голубков, *ЖЭТФ* **157**, 245 (2020).
30. Yu. G. Naidyuk, N. V. Gamayunova, O. E. Kvitnitskaya et al., *Low Temp. Phys.* **42**, 42 (2016).
31. D. Daghero, M. Tortello, R. S. Gonnelli et al., *Phys. Rev. B* **80**, 060502 (2009).
32. S. Kasahara, T. Watashige, T. Hanaguri et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **111**, 16309 (2014).
33. J. K. Dong, T. Y. Guan, S. Y. Zhou et al., *Phys. Rev. B* **80**, 024518 (2009).
34. S. Knoner, D. Zielke, S. Kohler et al., *Phys. Rev. B* **91**, 174510 (2015).
35. A. E. Bohmer, V. Taufour, W. E. Straszheim et al., *Phys. Rev. B* **94**, 024526 (2016).
36. A. A. Sinchenko, P. D. Grigoriev, A. P. Orlov et al., *Phys. Rev. B* **95**, 165120 (2017).
37. RS PRO Silver Conductive Paint (in Google).
38. A. Krzton-Maziopa, V. Svitlyk, and E. Pomjakushina, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 293002 (2016).
39. E. Venzmer, A. Kronenberg, and M. Jourdan, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 897 (2016).
40. Y. J. Yan, W. H. Zhang, M. Q. Ren et al., *Phys. Rev. B* **94**, 134502 (2016).
41. D. Daghero, E. Piatti, N. D. Zhigadlo, and R. S. Gonnelli, *Low Temp. Phys.* **49**, 886 (2023).
42. J. Vrba and S. B. Woods, *Phys. Rev. B* **4**, 87 (1971).
43. G. A. Zvyagina, T. N. Gaydamak, K. R. Zhekov et al., arXv: cond/mat1303.4948 (2013).
44. D. Phelan, J. N. Millican, E. L. Thomas et al., *Phys. Rev. B* **79**, 014519 (2009).
45. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **175**, 537 (1968).