

# Экспериментальное свидетельство трехщелевой сверхпроводимости в LiFeAs

Т. Е. Кузьмичева<sup>+1)</sup>, С. А. Кузьмичев<sup>\*+</sup>, И. В. Морозов<sup>×</sup>, С. Вурмель<sup>°</sup>, Б. Бюхнер<sup>°∇</sup>

<sup>+</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

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

<sup>×</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>°</sup> Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, D-01069 Dresden, Germany

<sup>∇</sup> Institut für Festkörper und Materialphysik, Technische Universität Dresden, D-01069 Dresden, Germany

Поступила в редакцию 27 февраля 2020 г.

После переработки 27 февраля 2020 г.

Принята к публикации 27 февраля 2020 г.

Несмотря на простую структуру, соединение LiFeAs представляется наиболее экзотическим среди сверхпроводящих пниктидов на основе железа из-за нетривиальной зонной структуры и анизотропии сверхпроводящих свойств. Тем не менее, экспериментальные исследования LiFeAs крайне немногочисленны из-за нестабильности этого материала в присутствии даже следовых количеств паров воды и кислорода. В настоящей работе методом андреевской спектроскопии контактов на микротрещине в монокристаллах  $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$  установлено сосуществование трех сверхпроводящих конденсатов при температурах ниже критической  $T_c = 17\text{ К}$ . Напрямую измерены как температурные зависимости параметров порядка, так и поведение анизотропии средней и большой сверхпроводящих щелей. Получены температурные зависимости избыточного андреевского тока и проводимости при нулевом смещении. Оценен вклад каждой эффективной зоны в общую проводимость. Рассмотрено влияние топологии зонной структуры вблизи уровня Ферми на динамическую проводимость в андреевском режиме.

DOI: 10.31857/S0370274X20060090

**1. Введение.** Слоистый ферроарсенид лития LiFeAs имеет простейшую среди сверхпроводящих пниктидов на основе железа кристаллическую структуру [1], в которой блоки лития чередуются вдоль кристаллографического  $c$ -направления с блоками FeAs, и переходит в сверхпроводящее состояние в стехиометрическом составе. Это удивительное соединение имеет от природы оптимальные сверхпроводящие свойства: его критическая температура  $T_c = 17\text{ К}$  понижается при приложении давления и допировании [2, 3]. Поверхность Ферми LiFeAs состоит из квазидвумерных дырочных цилиндров вблизи  $\Gamma$ -точки и электронных зон вблизи  $M$ -точки зоны Бриллюэна.

Экспериментальное исследование свойств LiFeAs осложняется из-за его нестабильности в присутствии даже следовых количеств воды: так, LiFeAs полностью деградирует за 5–10 минутное нахождение образца в атмосферных условиях. С другой стороны, отработанный метод синтеза крупных моно-

кристаллов [4] и образование гладких незаряженных поверхностей криогенных сколов высокого качества делает LiFeAs идеальным объектом исследований методом фотоэмиссии углового разрешения (ARPES). Данные ARPES показали отсутствие магнитного и структурного переходов, нестинга поверхностей Ферми (нехарактерные для большинства железосодержащих сверхпроводников) и сильное проявление спин-орбитального взаимодействия [5].

Исследования ARPES [5, 6] установили, что в сверхпроводящем состоянии в LiFeAs сосуществуют несколько параметров порядка: малая щель, открывающаяся на внешнем дырочном  $\Gamma$ -цилиндре поверхности Ферми, анизотропная средняя щель в электронных зонах вблизи  $M$ -точки и, предположительно, изотропная большая щель на внутреннем  $\Gamma$ -цилиндре (в данной работе этим параметрам порядка будут соответствовать индексы  $S$ ,  $L$ ,  $\Gamma$ ). Предварительные данные, полученные нашей группой ранее, также указывают на существование третьего параметра порядка с наибольшей амплитудой [7]. Тем не менее, в исследованиях методом сканирующей

<sup>1)</sup>e-mail: kuzmichevate@lebedev.ru

туннельной спектроскопии [8] были обнаружены две сверхпроводящие щели, а в работе [9] – третий, больший энергетический параметр, имеющий нефононную природу. Таким образом, структура сверхпроводящих параметров порядка в LiFeAs и их симметрия до сих пор надежно не установлены и требуют дополнительных исследований в высоком разрешении.

Свойства сверхпроводящей подсистемы LiFeAs, по-видимому, нельзя рассматривать отдельно от особенностей топологии зонной структуры. Спектры NIS-контактов (N – нормальный металл, S – сверхпроводник, I – изолятор), будучи драматично асимметричными в сверхпроводящем LiFeAs [8, 9], также демонстрируют сильную нелинейность и асимметрию в нормальном состоянии при  $T > T_c$ . Сильно нелинейны также температурные зависимости коэффициентов Холла [10] и термоэлектродвижущей силы [11], со сменой знака динамики при температурах порядка 100 К; в работе [12] при  $T \approx 80$  К наблюдалась особенность на резистивной характеристике LiFeAs, которая может быть вызвана температурным изменением зонной структуры. Недавние ARPES-исследования [13] показали сильную анизотропию рассеяния на различных участках поверхности Ферми.

В настоящей работе методами андреевской спектроскопии монокристаллов LiFeAs наблюдаются три сверхпроводящие щели, напрямую измерены их температурные зависимости, а также температурное поведение анизотропии средней и большой щелей  $\Delta_{L,G}$ . Обсуждается симметрия сверхпроводящих щелей, а также возможность существования “плоской зоны” вблизи уровня Ферми.

**2. Детали эксперимента.** Для прямого определения структуры сверхпроводящего параметра порядка и его температурной зависимости использовался метод андреевской спектроскопии контактов сверхпроводник–тонкий нормальный металл–сверхпроводник (SnS). Как известно, при температурах ниже  $T_c$  в таких контактах реализуется эффект многократных андреевских отражений, если толщина нормального металла меньше упругой длины свободного пробега носителей  $l$ . Для контактов, получаемых на слоистых сверхпроводниках с заметной анизотропией электрических свойств (в этом случае  $l$  также зависит от направления), необходимо, чтобы это условие выполнялось по всем направлениям. Таким образом, для SnS-контактов, в которых ток идет по кристаллографическому  $c$ -направлению, а  $d_c$  – эффективная толщина контактной области вдоль этого направления, должно выполняться  $d_c < l$  (баллистический режим [14]) либо  $d_c < \sqrt{l_c \cdot l_c^{\text{inel}}}$

(диффузионный режим [15]), а также  $d_{ab} \sim l_{ab}$ , где  $d_{ab}^2$  – площадь SnS-контакта, которую можно оценить по формуле Шарвина [14].

Эффект многократных андреевских отражений вызывает избыточный ток на вольтамперной характеристике (ВАХ) контакта, который значительно растет при малых смещениях (область “пьедестала”). Согласно расчетам [16–18], выражения для андреевской составляющей тока  $I_{\text{exc}}$  при больших смещениях  $eV \gg 2\Delta$  и динамической проводимости при нулевом смещении (ZBC) [18] определяются температурной зависимостью сверхпроводящего параметра порядка  $\Delta$  и могут быть упрощены до

$$I_{\text{exc}} \sim \frac{8}{3} e^{-d_c/l_c} \frac{\Delta(T)}{eR_N}, \quad (1)$$

$$\text{ZBC} \sim \frac{l_c}{d_c} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T}. \quad (2)$$

Для многощелевого сверхпроводника в избыточный андреевский ток и проводимость в области пьедестала будут давать вклад несколько зон. В диффузионном режиме заметно понижается избыточный ток и интенсивность андреевских особенностей на  $dI(V)/dV$ -спектре [15]. Для элементарного описания диффузионного режима можно положить  $l = d$ , таким образом, согласно формуле (1),  $eR_N I_{\text{exc}}(T) \sim 1\Delta(T)$ , что почти точно соответствует теоретическому результату работы [19]. Величина сверхпроводящих щелей  $\Delta_i$  может быть определена из положений андреевских минимумов, наблюдаемых на  $dI(V)/dV$ -спектре при смещениях.

Анизотропия сверхпроводящей щели, т.е. зависимость ее величины от направления в  $k$ -пространстве, изменяет форму андреевских минимумов. Для изотропной щели ожидаются резкие и симметричные минимумы, в то время как для расширенной  $s$ -симметрии щели ожидаются дублеты, положения которых определяют две пороговые амплитуды углового распределения щели [7, 20–23].

Монокристаллы  $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$  с критическими  $T_c = 16\text{--}17$  К были выращены методом “раствор в расплаве” [4]. Андреевские диффузионные SnS-контакты на микротрещине были получены путем прецизионного раскалывания образца при низких температурах с помощью техники “break-junction” [24]. Схема эксперимента, а также преимущества и недостатки метода подробно обсуждаются в работе [20].

Монтаж образца производился в сухой аргонной атмосфере с целью предотвращения деградации сверхпроводящих свойств LiFeAs. Образец, подготовленный в виде тонкой прямоугольной пластинки раз-

мером  $2 \times 1 \times 0.1 \text{ мм}^3$ , ориентированной вдоль кристаллографических  $ab$ -плоскостей, закреплялся на пружинящем измерительном столике с помощью четырех капель жидкого при комнатной температуре In-Ga припоя (четырёхточечное подключение). Далее столик с образцом охлаждался до 4.2 К и прецизионно изгибался, раскалывая образец. Исследуемая область туннельного контакта располагается на значительном удалении от токовых и потенциальных контактов, что исключает ее нагрев, а также химическое влияние In-Ga припоя.

LiFeAs преимущественно расслаивается между двумя смежными металлическими блоками лития, образуя незаряженные поверхности [25], разделенные областью слабой связи, т.е. контакт типа сверхпроводник–барьер–сверхпроводник. Ток через контакт на микротрещине идет вдоль  $c$ -направления, следовательно, возможно наблюдение анизотропии сверхпроводящей щели только в  $k_x k_y$ -плоскости [7, 20–23]. В большинстве железосодержащих сверхпроводников, исследованных нами [7, 20], слабая связь электрически эквивалентна тонкому слою нормального металла высокой прозрачности (95–98%), а получаемые  $I(V)$  и  $dI(V)/dV$  контактов на микротрещине в LiFeAs характерны именно для андреевского режима.

В используемой конфигурации массивные сверхпроводящие берега не разводятся на значительное расстояние, скользя друг по другу вдоль  $ab$ -плоскости [20], что предохраняет контактную область от перегрева и проникновения примесей. С помощью механической регулировки возможно получение десятков различных контактов на одном и том же образце, а также тонкая настройка контактной области: изменение ее площади и сопротивления. Это позволяет набирать значительную статистику данных, локально (в пределах контактной области размером до  $\sim 10 \text{ нм}$ ) исследовать сверхпроводящие свойства материала и контролировать воспроизводимость результатов.

**3. Результаты и обсуждение.** На рисунке 1 приведены ВАХ и их производные для SnS-контакта, полученного в монокристалле LiFeAs с  $T_c \approx 15.6 \text{ К}$ , измеренные при температурах ниже и выше  $T_c$ . При  $T = 4.2 \text{ К}$  на ВАХ заметны особенности СГС, а также область пьедестала при малых смещениях, характерные для режима многократных андреевских отражений. На вставке  $b$  к рис. 1 показана зависимость избыточного андреевского тока от смещения, полученная как разность между ВАХ в сверхпроводящем и нормальном состоянии:  $I_A(V, T < T_c) = I(V) - I(V, 16 \text{ К})$ . С увеличением температуры ан-

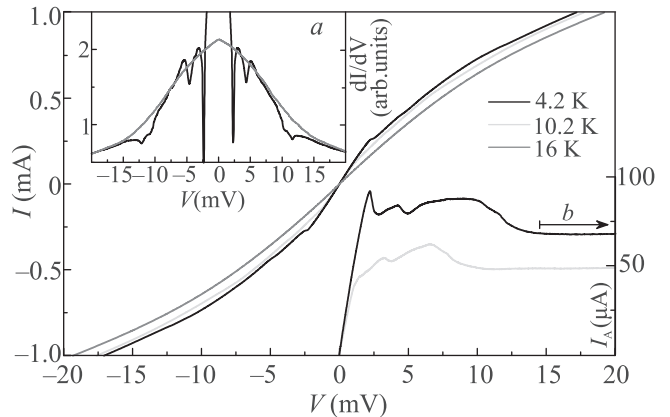


Рис. 1. (Цветной онлайн) Вольтамперные характеристики андреевского SnS-контакта, полученного в монокристалле LiFeAs с  $T_c \approx 15.6 \text{ К}$ , при различных температурах. На вставке  $a$  показаны производные ВАХ при 4.2 и 16 К. На вставке  $b$  приведена андреевская составляющая тока, определенная при  $T < T_c$  как  $I_A(V, T) = I(V, T) - I(V, T_c)$

дреевские особенности становятся менее интенсивными, полностью исчезая при  $T_c$  (красная кривая); при этом ВАХ остается сильно нелинейной. Подобная особенность воспроизводимо наблюдается нами в андреевских контактах на базе LiFeAs, при этом линеаризация ВАХ происходит только при температурах порядка 50–80 К. Стоит обратить внимание на то, что нелинейность ВАХ симметрична относительно нулевого смещения, поэтому имеет объемную природу и не может быть вызвана влиянием поверхностного барьера шоттковского типа.

Вообще говоря, динамическая проводимость контакта в нормальном состоянии определяется плотностью состояний вблизи  $E_F$ . Отметим, что подобная нелинейность ВАХ и их производных андреевских контактов нехарактерна не только для классических сверхпроводников, но и для ВТСП-соединений и не наблюдалась нами ни в одном из исследованных ранее семейств железосодержащих сверхпроводников – 1111, 122, 122-Se и 11 [20–22, 26–28]. Таким образом, наблюдаемые в LiFeAs особенности ВАХ и динамической проводимости, очевидно, связаны с присутствием пика плотности состояний в окрестности  $E_F$ , который, в свою очередь, может быть вызван особенностями топологии зонной структуры LiFeAs, например, наличием “плоской зоны” вблизи уровня Ферми. Для изучения этого вопроса, безусловно, требуются дополнительные ARPES-исследования зонной структуры LiFeAs и их эволюции с увеличением температуры при  $T > T_c$ .

Для оценки баллистичности контакта возьмем следующие параметры монокристаллов LiFeAs в  $ab$ -плоскости: удельного сопротивления  $\rho_{ab} = 0.03 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  при  $T \rightarrow T_c$  [4], размера куперовской пары  $\xi_0 = 4.8 \text{ нм}$  [12], глубины проникновения теории Гинзбурга–Ландау  $\lambda_L^{GL}(0) = 200 \text{ нм}$  [29] и средней фермиевской скорости  $v_F = 1 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  [30]. Тогда, определив лондоновскую глубину проникновения в чистом пределе  $\lambda_L(0) \approx 175 \text{ нм}$ , получим значение величины  $(\rho l)_{ab} = \mu_0 \lambda_L^2 v_F \approx 5.9 \times 10^{-15} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  и упругой длины свободного пробега  $l \approx 20 \text{ нм}$ . Наконец, принимая во внимание нормальное сопротивление контакта  $R_N \approx 20 \text{ Ом}$ , сделаем оценку диаметра контакта в  $ab$ -плоскости по формуле Шарвина:  $d \approx 11 \text{ нм}$ . Оцененное таким образом  $l/d \approx 1.8$  означает, что контакт находится вблизи диффузионного режима. На  $dI(V)/dV$ -спектре можно ожидать появление единственной андреевской особенности при  $eV_i = 2\Delta_i$  от каждой сверхпроводящей щели.

Хорошо видны дублетные андреевские минимумы, расположенные при 4.2 К на смещениях  $|eV| \approx 10\text{--}11.4 \text{ мэВ}$  и  $|eV| \approx 4.2\text{--}6.8 \text{ мэВ}$ , обозначенные на рис. 2 как  $2\Delta_\Gamma$  и  $2\Delta_L$  соответственно (границы дублетов отмечены вертикальными штрихами и соответствуют приведенным диапазонам смещений). Дублетная структура различима вплоть до  $T = 8\text{--}12 \text{ К}$ .

При малых смещениях  $|eV| \approx 2.4 \text{ мэВ}$  наблюдаются выраженные минимумы, относительная интенсивность которых в разы превышает амплитуду дублетов. С увеличением температуры положения всех особенностей смещаются в сторону нуля, полностью исчезая при локальной критической температуре  $T_c \approx 15.6 \text{ К}$ , что соответствует переходу контактной области в нормальное состояние.

Динамическая проводимость данного SnS-контакта, измеренная при температурах от 4.2 К до  $T_c$ , показана на рис. 2. Поскольку нелинейность ВАХ в нормальном состоянии не связана напрямую с эффектом андреевских отражений, на спектрах динамической проводимости на рис. 2 для наглядности был подавлен нелинейный общий ход (соответствующий  $dI(V)/dV$  при  $T = 16 \text{ К} > T_c$ ).

При температурах  $T < T_c$  наблюдаемые минимумы не образуют субгармоническую щелевую структуру от единственной сверхпроводящей щели ( $eV_n = 2\Delta/n$ , где  $n = 1, 2, \dots$  [16–18, 31, 32]). Таким образом, данные рис. 2 не могут быть объяснены в рамках однощелевой модели, а андреевские минимумы, предположительно, относятся к различным сверхпроводящим параметрам порядка. Следуя интерпретации данных ARPES в работах [5, 6], будем считать, что сверхпроводящая щель с максимальным значе-

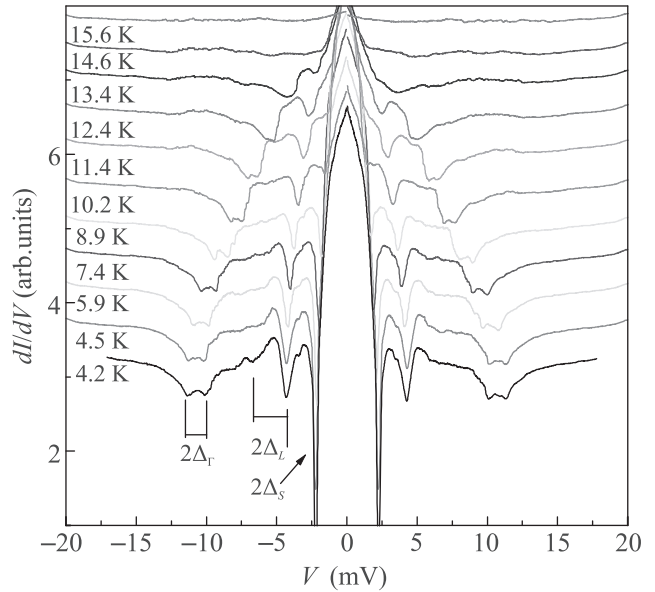


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры динамической проводимости андреевского контакта, измеренные при  $T = 4.2\text{--}15.6 \text{ К}$  с подавленным нелинейным ходом, соответствующим  $dI(V)/dV$ -спектру при  $T_c$  (показан на вставке  $a$  к рис. 1). Кривые сдвинуты вертикально для наглядности. Вертикальные линии и стрелки обозначают положения андреевских особенностей, определяющие величины трех энергетических параметров  $\Delta_\Gamma \approx 5.0\text{--}5.7 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta_L \approx 2.1\text{--}3.4 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta_S \approx 1.2 \text{ мэВ}$  (диапазоны значений определяются положениями дублетов на спектрах и соответствуют анизотропии щели)

нием открывается на внутреннем цилиндре вокруг  $\Gamma$ -точки (обозначим ее  $\Delta_\Gamma$ ). Тогда положение андреевской особенности от этой щели (см. нижнюю кривую на рис. 2) определяет ее значение  $\Delta_\Gamma \approx 5.0\text{--}5.7 \text{ мэВ}$  при  $T \ll T_c$ , при этом дублет может быть следствием анизотропии  $\Gamma$ -щели порядка 12% [20]. Средняя щель, открывающаяся согласно [5, 6] в электронных зонах, определяется положением второго дублета и составляет  $\Delta_L \approx 2.1\text{--}3.4 \text{ мэВ}$  (анизотропия  $\approx 35\%$ ). Этот вывод противоречит нашим предварительным данным [7], понижая оценку  $\Delta_L$  примерно в 1.6 раза и доводит отношение  $\Delta_\Gamma/\Delta_L$  до 2–2.5. Резкие минимумы при малых смещениях определяют малую щель, предположительно, на внешнем дырочном цилиндре [5, 6]:  $\Delta_S \approx 1.2 \text{ мэВ}$ .

Температурные зависимости избыточного тока  $I_{\text{exc}}(T)/I_{\text{exc}}(4.2 \text{ К})$ , нормированного на свое значение при  $T \ll T_c$ , на смещениях  $eV \gg 2\Delta_{\Gamma,L,S}$  и нормированной динамической проводимости в области пьедестала  $ZBC(T)/ZBC(4.2 \text{ К})$  при  $eV \rightarrow 0$  показаны на рис. 3а кружками и квадратами соответственно. Обе величины стремятся к нулю при  $T_c$ , а их температур-

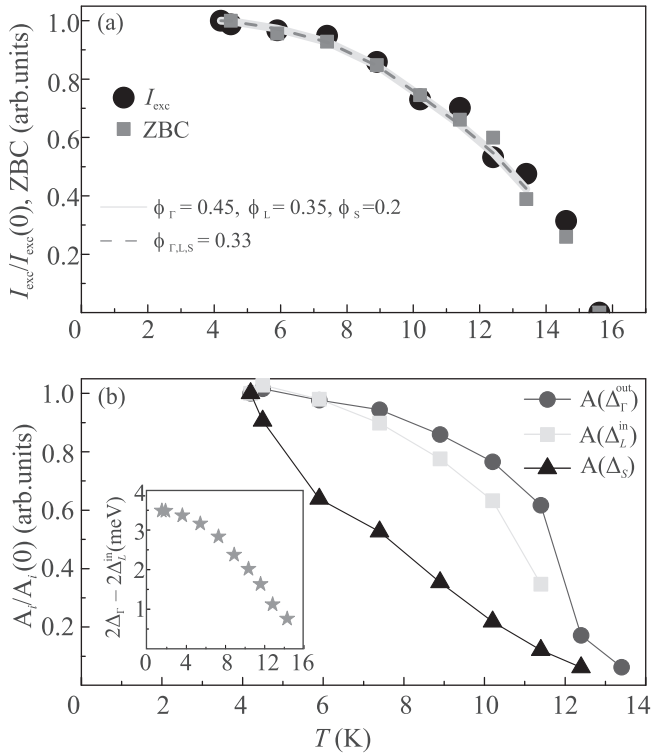


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Нормированные температурные зависимости избыточного андреевского тока ( $eV \gg 2\Delta$ )  $I_{exc}(T)/I_{exc}(0)$  (кружки) и ZBC (квадраты) для SnS-контакта. Для сравнения показана зависимость  $\phi_\Gamma \Delta_\Gamma + \phi_L \Delta_L + \phi_S \Delta_S$  с весовыми коэффициентами  $\phi_\Gamma = 0.45$ ,  $\phi_L = 0.35$ ,  $\phi_S = 0.2$  (сплошная линия) и  $\phi_i = 1/3$  (штриховая линия). (b) – Температурные зависимости относительных амплитуд  $A_i(T)/A_i(0)$  андреевских минимумов на рис. 2. На вставке показана температурная зависимость разности  $2\Delta_\Gamma - 2\Delta_L^{in}$

ный тренд совпадает. Такое поведение соответствует формулам (1), (2) и может быть объяснено тем, что  $\Delta(T) \simeq \tanh(\Delta(T)/2k_B T)$ , и указывает на самосогласованность полученных данных.

Для установления принадлежности наблюдаемых минимумов к определенной сверхпроводящей щели рассмотрим температурные зависимости их относительных интенсивностей (амплитуд)  $A = G_n - G_{min}$ , где  $G_n$  и  $G_{min}$  – значения нормальной проводимости (при  $eV \gg 2\Delta$ ) и динамической проводимости в точке андреевского минимума соответственно (рис. 3b). Оба минимума дублета от  $2\Delta_\Gamma$  имеют примерно одинаковую амплитуду вплоть до температуры порядка 12 К, после чего они сливаются в один; соответствующая зависимость  $A(T)$  приведена на рис. 3b кружками. Внутренний минимум дублета от средней щели  $\Delta_L^{in}$  намного интенсивнее внешнего и хорошо виден вплоть до локальной  $T_c$ . Температурная зависимость

амплитуды внутренней особенности, соответствующей  $\Delta_L^{in}$ , показана на рис. 3b квадратами. Внешний минимум этого дублета достаточно сильно размыт и перестает быть различим при  $T \approx 8$  К. Тем не менее, такое соотношение амплитуд дублета от средней щели воспроизводится и может быть объяснено угловым распределением энергии связи куперовских пар в электронных зонах вблизи  $M$ -точки, отличным от  $\cos(4\theta)$ -типа. Андреевский минимум от малой щели  $\Delta_S$ , заметно более интенсивный при 4.2 К, быстро размывается с увеличением температуры (треугольники на рис. 3b). Наблюдаемые особенности температурного поведения  $A(T)$  характерны и для других контактов в LiFeAs той же закладки. Соотношение абсолютных значений амплитуд при  $T = 4.2$  К  $A(\Delta_\Gamma^{out}) : A(\Delta_\Gamma^{in}) : A(\Delta_S) = 1.3 : 1 : 7.6$ .

Перейдем к обсуждению возможных интерпретаций сложной структуры  $dI(V)/dV$ -спектров.

1. Минимумы от малой щели  $\Delta_S$  нельзя интерпретировать ни как  $n = 2$  гармонику от  $\Delta_L$ , ни как начало “пьедестала” от какой-либо из больших щелей, поскольку в этом случае температурная зависимость амплитуды этих минимумов была бы схожа с зависимостью соответствующей щели  $\Delta_L(T)$  или  $\Delta_\Gamma(T)$ . Таким образом, минимумы, расположенные при 4.2 К на смещениях  $|eV| \approx 2.4$  мэВ, соответствуют независимому параметру порядка  $\Delta_S$ .

2. Несмотря на схожее температурное поведение амплитуд андреевских минимумов от  $\Delta_{\Gamma,L}$  (кружки и квадраты на рис. 3b), положение и ширина обоих дублетов не соответствуют формуле  $eV = 2\Delta/n$  ни при каком выборе номеров  $n$ . Это указывает на то, что дублеты имеют различную природу и не описывают свойства одного и того же конденсата.

3. Если предположить реализацию в LiFeAs двухщелевой сверхпроводимости с малой  $\Delta_S \approx 1.2$  мэВ и большой щелью  $\Delta_\Gamma \approx 5.3$  мэВ, то положение дублета, обозначенного на рис. 2 как  $2\Delta_L$ , примерно совпадает с ожидаемым положением интерференционных особенностей  $\Delta_S \pm \Delta_\Gamma$ , вызванных межзонными переходами. В этом случае минимум при  $|eV| = \Delta_S + \Delta_\Gamma$  должен быть более интенсивен при  $T \ll T_c$  (что не наблюдается на нижней кривой на рис. 2: минимум при 4.2 мВ выражен сильнее, чем при 6.8 мВ), а амплитуда минимума  $|eV| = \Delta_S - \Delta_\Gamma$  должна возрасти с увеличением температуры. Тем не менее, на рис. 3b (квадраты) наблюдается противоположная тенденция. Следовательно, “средний” дублет, отмеченный на рис. 2 как  $2\Delta_L$ , также соответствует независимому сверхпроводящему параметру порядка со значительной анизотропией в  $k_x k_y$ -плоскости.

4. Примем во внимание наблюдаемое нами в оксипниктидах семейства 1111 резонансное взаимодействие с характерной бозонной модой [26, 33, 34], предположительно, спиновым экситоном [35, 36], энергия которого не превосходит величину непрямой щели  $\varepsilon_0 < \Delta_1 + \Delta_2$  при  $T \rightarrow 0$ . Бозонный резонанс проявляется на  $dI(V)/dV$ -спектрах в виде минимума-сателлита, расположенного на больших смещениях, чем “родительская” щелевая особенность [37]:  $|eV_{\text{boson}}| = 2\Delta + \varepsilon_0$ . Тогда, предполагая наличие двух сверхпроводящих щелей  $\Delta_S$  и  $\Delta_L$ , минимум, отмеченный на рис. 2 как  $2\Delta_\Gamma$ , можно было бы интерпретировать как бозонную особенность. Однако такое предположение также неверно.

Во-первых, ширина “бозонного” дублета на  $dI(V)/dV$ -спектре была бы в точности равна ширине дублета от  $L$ -щели (2.6 мэВ), что не соответствует рис. 2. Во-вторых, энергия бозонной моды тогда составляла бы  $\varepsilon_0 \approx 4\text{--}6$  мэВ при 4.2 К, что заметно превосходит сумму щелей  $\Delta_S + \Delta_L$ . Наконец, согласно нашим предварительным данным, полученным в оксипниктидах, и теоретическим расчетам, энергия спинового экситона слабо зависит от температуры. В LiFeAs, напротив, разность  $2\Delta_\Gamma - 2\Delta_L$  (вставка к рис. 3b) уменьшается с увеличением температуры подобно большой щели  $\Delta_L(T)$  и стремится к нулю при  $T \rightarrow T_c$ . Таким образом, маловероятно, что дублет при больших смещениях вызван резонансным взаимодействием со спиновым экситоном. Следовательно, он является  $2\Delta$ -андреевской особенностью от  $\Gamma$ -щели.

5. Три сверхпроводящие щели были обнаружены ранее в ARPES-исследованиях LiFeAs [5, 6]. Недавние ARPES-измерения [13], проведенные на монокристаллах LiFeAs из той же закладки показали, что в зонах с большими щелями рассеяние на примесях сильнее, чем в зоне с малой щелью. Этот факт может объяснить наблюдаемые на  $dI(V)/dV$ -спектрах резкие выраженные минимумы от малой щели  $\Delta_S$  и менее интенсивные особенности от  $\Delta_L$  и  $\Delta_\Gamma$  даже при температурах  $T \rightarrow 0$ .

Сложная структура спектров андреевских контактов на микротрещине с локальными критическими температурами  $T_c = 15.6\text{--}17$  К, полученных в монокристаллах  $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$ , воспроизводится. Проведенное выше обсуждение показывает, что особенности на  $dI(V)/dV$ -спектрах могут быть объяснены в рамках трехщелевой модели и определяют величины трех сверхпроводящих параметров порядка: изотропной щели  $\Delta_S$  и анизотропных  $\Delta_L$  и  $\Delta_\Gamma$ .

Для наибольшей  $\Gamma$ -щели характеристическое отношение в среднем составляет  $2\Delta_\Gamma/k_B T_c \approx 7.6$  и

близко к полученному в [5, 6]. Второй параметр порядка  $\Delta_L$  имеет достаточно сильную анизотропию, а характеристические отношения  $2\Delta_L^{\text{in}}/k_B T_c \approx 3.2$  и  $2\Delta_L^{\text{out}}/k_B T_c \approx 4.4$ . Для малой щели  $\Delta_S \approx 1.2$  мэВ характеристическое отношение составляет примерно 1.8. Значения ниже 3.5 указывают на наличие межзонного взаимодействия.

Собранная нами статистика данных показывает, что изотропный характер малой щели воспроизводится. Таким образом, наблюдаемое нами на некоторых спектрах ранее [7] расщепление малой щели не подтвердилось, следовательно, могло быть вызвано паразитными эффектами.

Температурные зависимости трех сверхпроводящих щелей, полученные по данным рис. 2, показаны на рис. 4. Для анизотропных больших щелей

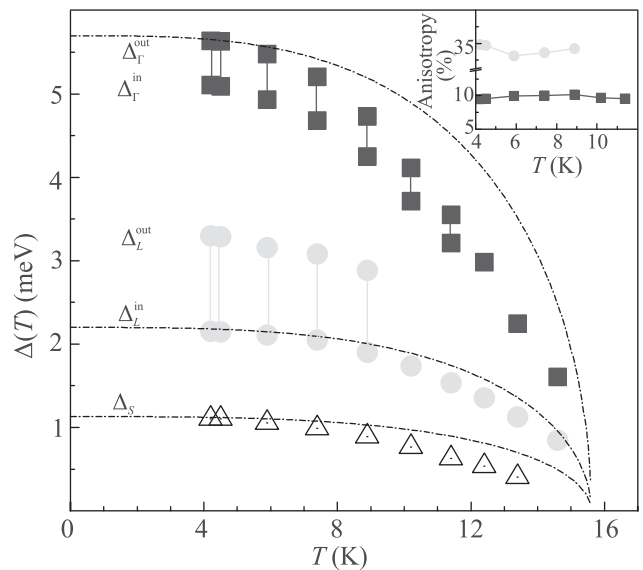


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости трех сверхпроводящих щелей в LiFeAs. Индексы in и out определяют пороговые амплитуды для анизотропных щелей. Для сравнения однозонные БКШ-образные кривые показаны штрихпунктиром. На вставке приведены температурные зависимости анизотропии больших щелей  $\Delta_\Gamma$  (квадраты) и  $\Delta_L$  (кружки), оцененные как  $100\% \cdot (1 - \Delta^{\text{in}}/\Delta^{\text{out}})$

точками, соединенными линиями, показаны зависимости их пороговых амплитуд  $\Delta^{\text{in}}$  и  $\Delta^{\text{out}}$ . Температурное поведение параметров порядка, в особенности  $\Delta_{\Gamma,S}(T)$ , схоже. Тем не менее, все  $\Delta(T)$  проходят ниже зависимостей, предсказываемых однозонной расширенной моделью Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), что может быть следствием умеренного межзонного взаимодействия.

Для анизотропных больших щелей на вставке к рис. 4 показана температурная зависимость анизотропии, оцененная как  $100\% \cdot (1 - \Delta^{\text{in}}/\Delta^{\text{out}})$ . В наших экспериментах наблюдается слабое расщепление параметра порядка  $\Delta_{\Gamma}$  (анизотропия около 10%), в то время как щель  $\Delta_L$  сильно анизотропна: степень анизотропии  $\approx 35\%$  практически не меняется с увеличением температуры. Из достаточно симметричной формы андреевских минимумов [20] можно заключить, что ни одна из сверхпроводящих щелей не имеет точек нулей (нодов) в  $k_x k_y$ -плоскости импульсного пространства. Интересно отметить, что оцененная анизотропия  $\Delta_L$  и ее температурное поведение схоже с анизотропией большой щели в 122-пниктидах  $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$  и  $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$ , исследованных нами ранее [23–25].

Аппроксимировать температурные зависимости избыточного тока  $I_{\text{exc}}(eV \gg 2\Delta)$  и ZBC формулами (1), (2) в трехщелевом сверхпроводнике весьма затруднительно из-за обилия неизвестных параметров. Тем не менее, используя температурные зависимости щелей  $\Delta_i(T)$  на рис. 4 ( $i = \Gamma, L, S$ ), можно сравнить данные рис. 3а (точки) с суммой парциальных вкладов зон  $\phi_i \Delta_i(T)$  (линии). Вклад зоны пропорционален концентрации носителей заряда  $\Delta_i(T) \tanh(eV/2k_B T)$ , участвующих в процессе андреевских отражений в данной зоне. Так как  $eV \gg 2\Delta$ , а  $T < T_c$ , то  $\tanh(eV/2k_B T) \rightarrow 1$  и именно  $\Delta_i(T)$  определяет вклад зоны в андреевский ток. Поскольку ВАХ является интегралом динамической проводимости, в качестве грубой оценки можно принять, что площадь андреевских минимумов от  $\Delta_i$  пропорциональна вкладу  $i$ -й зоны в андреевский транспорт. В этом случае в качестве весовых коэффициентов возьмем отношение площадей андреевских минимумов от трех сверхпроводящих щелей  $\phi_{\Gamma} : \phi_L : \phi_S = 0.45 : 0.35 : 0.2$ , определенное по рис. 2 при  $T \ll T_c$ . Соответствующая зависимость, приведенная на рис. 3б сплошной линией, отлично согласуется с экспериментальными данными  $I_{\text{exc}}(T)$  и ZBC( $T$ ). Тем не менее, вариация вкладов зон с  $\Gamma$ - и малой щелями в широком диапазоне также позволяет описать экспериментальные зависимости андреевского транспорта; это обусловлено схожестью функций  $\Delta_{\Gamma,S}(T)$ . В качестве примера на рис. 3б пунктиром показана аппроксимация для случая равных вкладов трех зон, т.е.  $\phi_i = 1/3$ . Однако уменьшение вклада зоны со средней щелью  $\phi_L < 0.3$  приводит к тому, что аппроксимационная кривая смещается вниз и практически линейно подходит к  $T_c$ , повторяя соответствующую особенность  $\Delta_{\Gamma,S}(T)$  при  $T \rightarrow T_c$ , и, таким образом, плохо описывает эксперименталь-

ные данные. Приведенная грубая оценка показывает, что вклад электронных зон со средней щелью  $\Delta_L$  в проводимость значителен и превышает 1/3 благодаря высокой концентрации носителей.

В заключение, методами андреевской спектроскопии контактов на микротрещине в монокристаллах  $\text{Li}_{1-\delta}\text{FeAs}$  получены прямые самосогласованные данные о структуре сверхпроводящего параметра порядка. Определены величины и температурные зависимости трех параметров порядка с расширенной  $s$ -волновой симметрией, а также степень анизотропии средней и большой сверхпроводящей щели ( $\approx 35\%$  и  $\approx 10\%$ ). Показано, что вклад зон со средней щелью в проводимость превышает 1/3. Нелинейность ВАХ контактов в нормальном состоянии может быть вызвана наличием пика плотности состояний вблизи уровня Ферми, к примеру, из-за существования “плоских зон”.

Авторы благодарят А. Н. Васильева и В. М. Пудалова за помощь и предоставленные материалы.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант # 19-72-00196). Измерения частично проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

1. J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy, *Phys. Rev. B* **78**, 060505(R) (2008).
2. M. Gooch, B. Lv, J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lorenz, A. M. Guloy, and P. C. W. Chu, *EPL* **85**, 27005 (2008).
3. L. Y. Xing, X. Shi, P. Richard, X. C. Wang, Q. Q. Liu, B. Q. Lv, J.-Z. Ma, B. B. Fu, L.-Y. Kong, H. Miao, T. Qian, T. K. Kim, M. Hoesch, H. Ding, and C. Q. Jin, *Phys. Rev. B* **94**, 094524 (2016).
4. I. Morozov, A. Boltalin, O. Volkova et al. (Collaboration), *Cryst. Growth Des.* **10**, 4428 (2010).
5. S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, R. Follath, and B. Büchner, *Symmetry* **4**, 251 (2012).
6. K. Umezawa, Y. Li, H. Miao, Z.-H. Liu, P. Richard, T. Sato, J. B. He, D.-M. Wang, G. F. Chen, H. Ding, T. Takahashi, and S.-C. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 037002 (2012).
7. С. А. Кузьмичев, Т. Е. Кузьмичева, А. И. Болталин, И. В. Морозов, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 816 (2013) [S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, A. I. Boltalin, and I. V. Morozov, *JETP Lett.* **98**, 722 (2014)].
8. C. M. Yim, C. Trainer, R. Aluru, S. Chi, W. N. Hardy, R. Liang, D. Bonn, and P. Wahl, *Nat. Comm.* **9**, 2602 (2018).
9. S. Chi, S. Grothe, R. Liang, P. Dosanjh, W. N. Hardy, S. A. Burke, D. A. Bonn, and Y. Pennec, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 087002 (2012).

10. O. Heyer, T. Lorenz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, I. Morozov, L. Harnagea, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **84**, 064512 (2011).
11. C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, and Y. Y. Xue, *Physica C* **469**, 326 (2009).
12. J. L. Zhang, L. Jiao, F. F. Balakirev, X. C. Wang, C. Q. Jin, and H. Q. Yuan, *Phys. Rev. B* **83**, 174506 (2011).
13. J. Fink, J. Nayak, E. D. L. Rienks, J. Bannies, S. Wurmehl, S. Aswartham, I. Morozov, R. Kappenberger, M. A. ElGhazali, L. Craco, H. Rosner, C. Felser, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **99**, 245156 (2019).
14. Ю. В. Шарвин, *ЖЭТФ* **48**, 984 (1964) [Yu. V. Sharvin, *Sov. Phys. JETP* **3**, 655 (1965)].
15. Yu. G. Naidyuk and I. K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy*, Springer-Verlag, N.Y. (2005).
16. M. Octavio, M. Tinkham, G. E. Blonder, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **27**, 6739 (1983).
17. R. Kümmel, U. Gunsenheimer, and R. Nicolsky, *Phys. Rev. B* **42**, 3992 (1990).
18. U. Gunsenheimer and A. D. Zaikin, *Phys. Rev. B* **50**, 6317 (1994).
19. Y. Naveh, V. Patel, D. V. Averin, K. K. Likharev, and J. E. Lukens, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5404 (2000).
20. С. А. Кузьмичев, Т. Е. Кузьмичева, *Физика низких температур* **42**, 1284 (2016) [S. A. Kuzmichev and T. E. Kuzmicheva, *Low Temp. Phys.* **42**, 1008 (2016)].
21. Т. Е. Кузьмичева, А. В. Муратов, С. А. Кузьмичев, А. В. Садаков, Ю. А. Алешенко, В. А. Влащенко, В. П. Мартовицкий, К. С. Перваков, Ю. Ф. Ельцев, В. М. Пудалов, *УФН* **187**, 450 (2017) [T. E. Kuzmicheva, A. V. Muratov, S. A. Kuzmichev, A. V. Sadakov, Yu. A. Aleshchenko, V. A. Vlasenko, V. P. Martovitsky, K. S. Pervakov, Yu. F. Eltsev, and V. M. Pudalov, *Phys.-Uspekhi* **60**, 419 (2017)].
22. Т. Е. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, A. V. Sadakov, S. Yu. Gavrilkin, A. Yu. Tsvetkov, X. Lu, H. Luo, A. N. Vasiliev, V. M. Pudalov, X.-J. Chen, and M. Abdel-Hafez, *Phys. Rev. B* **97**, 235106 (2018).
23. Т. Е. Кузьмичева, С. А. Кузьмичев, А. А. Кордюк, В. М. Пудалов, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 47 (2018) [T. E. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, A. A. Kordyuk, and V. M. Pudalov, *JETP Lett.* **107**, 42 (2018)].
24. J. Moreland and J. W. Ekin, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888 (1985).
25. A. Lankau, K. Koepernik, S. Borisenko, V. Zabolotnyy, B. Büchner, J. van den Brink, and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **82**, 184518 (2010).
26. Т. Е. Kuzmicheva, S. A. Kuzmichev, and N. D. Zhigadlo, *Phys. Rev. B* **100**, 144504 (2019).
27. M. Roslova, S. Kuzmichev, T. Kuzmicheva, Y. Ovchenkov, M. Liu, I. Morozov, A. Boltalin, A. Shevelkov, D. Chareev, and A. Vasiliev, *Cryst. Eng. Comm.* **16**, 6919 (2014).
28. Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, T. E. Shanygina, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, and Th. Wolf, *ZhETF* **140**, 527 (2011) [Ya. G. Ponomarev, S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, T. E. Shanygina, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, and Th. Wolf, *JETP* **113**, 459 (2011)].
29. Y. J. Song, J. S. Ghim, J. H. Yoon, K. J. Lee, M. H. Jung, H.-S. Ji, J. H. Shim, Y. Bang, and Y. S. Kwon, *EPL* **94**, 57008 (2011).
30. A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, M. L. Kulić, R. Follath, G. Behr, B. Büchner, and S. V. Borisenko, *Phys. Rev. B* **83**, 134513 (2011).
31. G. B. Arnold, *J. Low Temp. Phys.* **68**, 1 (1987).
32. D. Averin and A. Bardas, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1831 (1995).
33. С. А. Кузьмичев, Т. Е. Кузьмичева, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 631 (2017) [S. A. Kuzmichev and T. E. Kuzmicheva, *JETP Lett.* **105**, 671 (2017)].
34. S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, and N. D. Zhigadlo, *EPL* **119**, 17007 (2017).
35. M. M. Korshunov, V. A. Shestakov, and Yu. N. Togushova, *Phys. Rev. B* **94**, 094517 (2016).
36. M. M. Korshunov, *Phys. Rev. B* **98**, 104510 (2018).
37. U. Zimmermann and K. Keck, *Z. Phys. B* **101**, 555 (1996).