

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Гамаюнова Ніна Володимирівна

УДК 538.915, 538.935

**ДИСЕРТАЦІЯ
«МІКРОКОНТАКТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ
НАДПРОВІДНИКІВ»**

01.04.07 - фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н. В. Гамаюнова

(підпис здобувача)

Науковий керівник: Найдюк Юрій Георгійович, доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Гамаюнова Н. В. Мікроконтактні дослідження залізовмісних надпровідників . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню методом мікроконтактної спектроскопії Янсона та андреевського відбиття залізовмісних надпровідників: KFe_2As_2 , $Ba_{0,65}Na_{0,35}Fe_2As_2$, $FeSe$, а також споріднених до залізовмісних надпровідників 112-класу сполук $LaCuSb_2$ та $La(Cu_{0,8}Ag_{0,2})Sb_2$.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок дисертанта та про апробацію роботи та публікації за темою дисертації, а також подається інформація про структуру та обсяг.

У **першому розділі «Надпровідники на основі заліза»** приведено літературні дані щодо досліджуваних надпровідних систем: монокристалів $FeSe$, KFe_2As_2 , $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ – типових представників відповідно 11 та 122 класів залізовмісних надпровідників, а також монокристалів $LaCuSb_2$ та $LaCuAgSb_2$ – потрібних рідкісноземельних мідних антимонідів, споріднених до 112-класу сполук на основі заліза. Розглянуто особливості їх кристалічної та електронної структури, основні закономірності фазових діаграм та характеристики області надпровідного переходу, зокрема визначення температури надпровідного переходу масиву зразка із температурних залежностей питомого електроопору та магнітної сприйнятливості. Представлено дані про запропоновані на сьогодні механізми надпровідності для типових представників залізовмісних сполук.

У другому розділі «Методика експерименту та обробки даних» описано застосовану для мікроконтактних досліджень модуляційну методику детектування гармонік модулюючого сигналу для запису перших dV/dI та других d^2V/dI^2 похідних вольт-амперних характеристик точкових контактів або, іншими словами, відповідно спектрів диференціального опору та мікроконтактних спектрів Янсона. Приведено основні конструкційні характеристики використовуваного обладнання та електронну схему низькотемпературного мікроконтактного спектрометра. Надано опис вставки для створення точкових контактів такими способами як голка-площина, зсувним і «м'яким» способами, та криогенного обладнання для вимірювання у температурному інтервалі 1.6-77 К та в магнітних полях до 15 Т.

Третій розділ «Мікроконтактна спектроскопія Янсона електрон-бозонної взаємодії надпровідних сполук KFe_2As_2 , $LaCuSb_2$ та $La(Cu_{0.8}Ag_{0.2})Sb_2$ » присвячено дослідженню низькотемпературних надпровідників KFe_2As_2 , $LaCuSb_2$ та $La(Cu_{0.8}Ag_{0.2})Sb_2$ за допомогою мікроконтактної спектроскопії Янсона з метою отримати інформацію про електрон - квазічастинкову взаємодію у даних сполуках. Для запобігання появи надпровідних особливостей на спектрах вказаних зразків, що можуть перешкоджати спостереженню фононних (бозонних) особливостей при малих напругах зміщення, ці сполуки досліджувались у нормальному стані при температурі, вищій за критичну температуру надпровідного переходу.

На мікроконтактних спектрах точкових контактів на основі сполуки KFe_2As_2 виявлений виражений максимум при 20 меВ із подальшою фоновною поведінкою. Відносна зміна диференціального опору вимірюваних контактів не перевищує 10%, що характерно для спектроскопічного режиму. Розрахунки функції електрон-фононної взаємодії для KFe_2As_2 виявляють складний спектр без вираженої особливості близько 20 меВ. Враховуючи специфіку зонної структури KFe_2As_2 для пояснення природи виявленої моди запропоновано модель непрямих «екситонних» збуджень.

На спектрах LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ виявлений виражений одинарний максимум, положення якого варіюється в діапазоні $10 \div 20$ мВ для обох сполук. Показано, що даний максимум викликаний електрон-фононою взаємодією в даних речовинах, а зміна його положення пов'язана з анізотропією фононного спектру у досліджуваних шаруватих сполуках. Відсутність спектральних особливостей за основним максимумом на мікроконтактних спектрах дозволяє оцінити енергію Дебая (границю спектра) у 40 меВ, що можна очікувати для ізоструктурних залізовмісних надпровідників. Розрахунок константи електрон-фононої взаємодії для LaCuSb_2 дає нижню границю значення $0,2 \pm 0,03$.

Четвертий розділ «Спектроскопія андреевського відбиття залізовмісних надпровідних сполук» присвячено дослідженню сполук $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$) та FeSe за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття з метою отримати інформацію про величину надпровідних(ої) щілин(и) та інших характеристик надпровідного стану зазначених матеріалів. Проведено вимірювання dV/dI спектрів точкових контактів між нормальним металом (контрелектродом) та надпровідником (зразком). На отриманих dV/dI спектрах виявлено характерні подвійні андреевські мінімуми при малих напругах зміщення, положення яких є ключовим для визначення величини надпровідних(ої) щілин(и) та їх температурної та магнітопольової залежностей у досліджуваних зразках.

На dV/dI спектрах контактів на основі $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ при температурах значно нижчих, ніж критична температура надпровідного переходу масиву зразка, виявлено відтворювані подвійні мінімуми при напругах зміщення в діапазоні $\pm(5 \div 20)$ мВ. Такі особливості пов'язані з проявом надпровідної щілини Δ . Застосування теоретичної підгонки в рамках однощілинної моделі БТК (Блондера – Тінкхама – Клапвейка) дає значення надпровідної щілини 3 - 6 меВ та параметр $2\Delta/k_B T_c = 3,6 \pm 1$, усереднений по усім контактам. Показано, що температурна залежність надпровідної щілини близька до БКШ кривої.

Більшість вимірених dV/dI спектрів точкових контактів на основі FeSe, створених за допомогою класичних способів голка–площина та зсувного демонструють загальну «напівпровідникову» поведінку з широким максимумом при нульовій напрузі зміщення. Це пов'язується з низькою концентрацією носіїв заряду на поверхні та/або «збідненим» (напівпровідниковим) поверхневим шаром FeSe та є характерним для контактів із високим опором (малих розмірів). При зменшенні опору (збільшенні області контакту) «захоплюються» більш глибокі шари зразка і напівпровідникова поведінка dV/dI кривих стає металічною із мінімумом при нульовій напрузі зміщення, що викликаний надпровідністю у FeSe.

За допомогою м'якого способу створення контактів для FeSe отримані добре відтворені спектри диференціального опору андреєвського типу. Для таких спектрів виконано підгонку згідно з теорією БТК у двощілинному наближенні. Усереднені по 25 контактам значення меншої та більшої надпровідних щілин та усередненої надпровідної щілини з урахуванням вкладів у провідність від обох щілин відповідно складають 1.0 ± 0.2 , 1.8 ± 0.4 та 1.6 ± 0.3 меВ. Одержані величини параметру $2\Delta/k_B T_c$ для вказаних щілин складають $2,3 \pm 0.5$ та $4,2 \pm 0.9$, що відносить FeSe до сімейства сильно зв'язаних надпровідників.

Одним із центральних результатів роботи є експериментально одержана інформація про залежності надпровідних щілин у FeSe від температури та магнітного поля. Температурна поведінка обох щілин близька до стандартної БКШ залежності. Інтенсивність андреєвських особливостей на спектрах пригнічується зі збільшенням величини магнітного поля, в той час як положення мінімумів практично не залежать від поля. У результаті величина визначених у рамках моделі БТК надпровідних щілин зменшується в магнітному полі доволі слабо.

У п'ятому розділі «Аналіз мікроконтактних спектрів залізовмісних надпровідників у тепловому режимі» проаналізовано мікроконтактні спектри точкових контактів на основі монокристалів KFe_2As_2 , $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$

($x=0,35$) та FeSe в тепловому режимі протікання струму через контакт. При мікроконтактних вимірюваннях тепловий режим може виникати, коли енергетична довжина релаксації електронів стає менше розміру (діаметру) контакту. Це призводить до росту температури контакту пропорційно до прикладеної напруги зміщення. У цьому випадку проведено аналіз отриманих вольт-амперних характеристик та їх перших і других похідних згідно з теорією теплового режиму з метою визначити додаткові параметри, що характеризують зазначені зразки. Показано, що для всіх сполук форма спектрів диференціального опору в тепловому режимі визначається поведінкою температурної залежності питомого опору зразка.

Згідно з теорією теплового режиму виконана теоретична підгонка та визначені число Лоренца L , залишковий питомий опір ρ_0 та діаметр контакту d . Для виміряних у нормальному стані спектрів KFe_2As_2 розрахункова крива добре корелює з експериментальною в усьому діапазоні напруг зміщення. Для $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ та FeSe у надпровідному стані, теоретична та виміряна криві добре узгоджується за винятком малої ділянки при малих напругах зміщення, де на спектрі проявляються надпровідні особливості зразка.

Отримані для $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ значення ($L = 2,8L_0$, $\rho_0 = 80$ мкОм*см) відповідають очікуваним величинам для масиву. У випадку KFe_2As_2 та FeSe значення L , ρ_0 , дещо завищені, що обумовлено деградацією поверхні внаслідок порушення стехіометричного складу і пов'язаним із цим зменшенням густини електронів у приповерхневому шарі. Для сполуки KFe_2As_2 обчислена довжина вільного пробігу електронів, що складає від 0,3 до 2 нм для різних контактів. Таке мале значення може бути наслідком порушення кристалічної структури поверхні KFe_2As_2 при створенні притискних контактів при низьких температурах та/або зазначеної деградація поверхні.

Ключові слова: залізовмісні надпровідники, мікроконтактна спектроскопія Янсона, електрон-бозонна взаємодія, мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття, надпровідна щілина

ABSTRACT

Gamayunova N.V. Point-contact investigation of iron-based superconductors. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2018.

The thesis presents the results of the point-contact investigation of the following superconducting single crystals: FeSe belonging to the 11-group of iron-based superconductors (IBS), KFe_2As_2 and $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ with $x=0.35$ belonging to the 122-group of IBS, and ternary rare-earth copper antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ which are related systems to the compounds of 112-group of IBS with the same structural type. The features of the electron-quasiparticle interaction and the superconducting state of these systems are studied by Yanson point-contact spectroscopy and point-contact Andreev reflection spectroscopy.

The introduction substantiates the relevance of the chosen topic of the dissertation and its connection with the scientific programs. It declares the purpose, tasks and methods of the investigation. The scientific novelty and value of the obtained results are formulated. The applicant's personal contribution is evaluated. The structure and scope of dissertation, the main applicant's publication and approbation of the dissertation results are noted.

The **first chapter, “Iron-Based Superconductors,”** presents the literature data about the basic properties of iron-based superconductors (IBS) including the information about the subjects under study. The last ones are FeSe, KFe_2As_2 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ compounds, as well as related LaCuSb_2 and LaCuAgSb_2 systems. The features of their crystalline and electronic structure, the peculiarities of phase diagrams and superconducting transition regularities are considered. In particular, the determination of the critical superconducting transition temperature of the bulk samples from the temperature dependences of the specific resistivity

and magnetic susceptibility is shown. The proposed for today pairing mechanisms of superconductivity for typical representatives of IBS are listed and described.

The **second chapter, “Experiment and Data Processing Technique,”** describes the modulation technique used for point-contact research to detect the harmonics of modulation signal for recording the first dV/dI and the second d^2V/dI^2 derivatives of the current-voltage I - V characteristics of point contacts. The experimentally obtained dV/dI spectra are called the spectra of differential resistance. The corresponding d^2V/dI^2 spectra are called Yanson point-contact spectra. The chapter gives the description of the analysis of the both types of spectra in the normal and superconducting state of the samples. The basic structural scheme of the point-contact spectrometer, the electronic circuit, and the characteristics of the cryogenic equipment for measuring in the temperature range of 1.6-77 K and in magnetic fields up to 15 T are given.

The **third chapter, “Yanson Point-Contact Spectroscopy of Electron-Boson Interaction of Superconducting Compounds KFe_2As_2 , LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$,”** is devoted to the study of the listed above low-temperature superconducting single crystals by Yanson point-contact spectroscopy method. The main purpose was getting the information about the electron-quasiparticle interaction in these compounds. To prevent the appearance of superconducting features on the d^2V/dI^2 spectra that might interfere with the phonon (bosonic) features at low bias, those compounds were investigated in the normal state. For that, the bath temperatures were higher than the critical temperature of the superconducting transition.

The point-contact spectra of the contacts based on KFe_2As_2 demonstrate a pronounced maximum at 20 meV with subsequent background behavior. The relative change in the differential resistance of the measured contacts does not exceed 10%, which is one of the characteristics of the spectroscopic regime. The calculations of the electron-phonon interaction function for KFe_2As_2 reveal a complex spectrum without any singularities near 20 meV. Taking into account the

specificity of KFe_2As_2 band structure, a model of indirect «excitonic» excitations is proposed for explaining the nature of the obtained mode.

Yanson point-contact spectra of LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ show a pronounced single maximum with the variable position in the range of 10- 20 meV from one contact to another for the both samples. This maximum is caused by electron-phonon interaction in these compounds. Its variable position is related to the anisotropy of the phonon spectrum in the investigated layered crystals. The absence of spectral features at the main maximum on the point-contact spectra allows estimating the Debye energy as boundary of the spectrum at 40 meV. Calculation of the electron-phonon interaction constant for LaCuSb_2 gives the lower bound of its values of about $0,2 \pm 0,03$.

The **fourth chapter, “Point-contact Andreev Reflection Spectroscopy of Iron-Based Superconductors,”** is devoted to the study of typical IBS compounds – $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.35$) and FeSe single crystals, by point-contact Andreev reflection spectroscopy method. The main purpose was getting the information about the magnitude of superconducting gap(s) and additional characteristics of the superconducting state in these materials. For that, the measurements of the dV/dI spectra of point contacts were held between the normal metal (counterelectrode) and the superconductor (sample). The received dV/dI spectra show Andreev double minima structure at low bias. The positions of the minima are crucial for determining the magnitudes of the superconducting gap(s) in the samples and their temperature and magnetic field dependences.

The reproducible double minima were found in the range $\pm(5-20)$ meV on the dV/dI spectra of $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ samples at the temperatures much lower than the superconducting transition temperature of the bulk. Such features are related to the manifestation of the superconducting gap Δ . The theoretical fit within the single-gap BTK (Blonder – Tinkham - Klapweik) model gives the value of superconducting gap of 3–6 meV and the averaged over all contacts parameter of reduced superconducting gap $2\Delta/k_B T_c$ of $3,6 \pm 1$. The temperature dependence of the gap is close to the BCS (Bardeen–Cooper–Schrieffer) standard curve.

The point contacts based on FeSe were formed by the needle-anvil method or by soft method.

In the first case, the most measured dV/dI spectra of point contacts based on FeSe demonstrate the general “semiconductor” behavior with a wide maximum at zero bias. This is due to the low concentration of charge carriers on the surface and/or the “depleted” (semiconductor) surface layer of FeSe. This was mainly characteristic of high resistance contacts with small sizes. The decreasing of the resistance (an increasing of the contact size) leads to that deeper layers of the sample are involved and the semiconductor behavior of dV/dI curves becomes metallic with a zero bias minimum caused by the superconductivity in FeSe.

In the second case, the well-reproducible Andreev type dV/dI spectra of point contacts based on FeSe were measured. Such spectra of 25 contacts were fitted according to the two-gap BTK-model. The obtained values of smaller and larger superconducting gaps are 1.0 ± 0.2 and 1.8 ± 0.4 meV. The averaged gap with the contributions to the conductivity from the both gaps is equal to 1.6 ± 0.3 meV. The parameters $2\Delta/k_B T_c$ for these gaps are 2.3 ± 0.5 and 4.2 ± 0.9 , what relates FeSe to a family of strongly bounded superconductors.

One of the central results of the dissertation is the experimentally obtained temperature and magnetic field dependence of the superconducting gaps in FeSe. The temperature behavior for the both gaps is close to the standard BCS dependence. The intensity of the Andreev minima on the dV/dI spectra is suppressed with the increasing of magnetic field magnitude. But the position of the minima does not depend on the field. As a result, the value of the superconducting gaps determined within BTK model decreases in the magnetic field rather weakly.

The **fifth chapter, “Analysis of Point-Contact Spectra of Iron-Based Superconductors in Thermal Regime”**, presents the study of point-contact spectra of listed materials in the thermal regime of current flow through the contact. During point-contact measurements, the thermal regime may arise when the energy length of the electron relaxation becomes smaller than the diameter of the contact. It results to the increasing of the temperature in point contact core with

the applied bias. In this case, an analysis of the obtained I - V characteristics and their first and second derivatives was carried out within the thermal regime theory. The aim was to determine the additional parameters characterizing the samples.

The shape of the differential resistance spectra in the thermal regime is determined by the behavior of the specific resistivity temperature dependence of the sample for all compounds. The theoretical fit of dV/dI spectra was performed according to the thermal regime theory. It determined the Lorentz number L , the residual specific resistance ρ_0 and the contact diameter d . For the KFe_2As_2 , the calculated curves correlate well with the experimental spectra measured in the normal state in the full bias range. For $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ and FeSe , the theoretical curves and curves measured in the superconducting state are well coordinated except a small region at low bias with the superconducting features of the samples.

The obtained for $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ values of L , ρ_0 and d correspond well to the expected magnitudes for the bulk material. In the case of KFe_2As_2 and FeSe , the values L , ρ_0 and d are enlarged. It caused by the degradation of the surface because of the violation of the stoichiometric composition and the decrease of the electron density in the near-surface layer.

For KFe_2As_2 , the electron mean free pass is determined between 0.3 and 2 nm for different contacts. Such a small value may be caused by the violation of the crystalline structure of KFe_2As_2 surface, when the clamping contacts are formed at low temperatures, and/or the indicated surface degradation.

Key words: iron-based superconductors, Yanson point-contact spectroscopy, electron-quasiparticle interaction, point-contact Andreev reflection spectroscopy, superconducting gap.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, **N.V. Gamayunova**, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, G. Fuchs, R. Hühne, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Superconducting gaps in FeSe studied by soft point-contact Andreev reflection spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 9, pp. 094517-1-094517-7, Sept. 2017.
2. Yu.G. Naidyuk, **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, G. Fuchs, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state,” *Low Temp. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 31-35, Jan. 2016.
3. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, **N.V. Gamayunova**, L. Boeri, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, D.V. Efremov, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, “Single 20 meV boson mode in KFe_2As_2 detected by point-contact spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 9, pp. 094505-1-094505-9, Sept. 2014.
4. V.V. Fisun, O.P. Balkashin, O.E. Kvitnitskaya, I.A. Korovkin, **N.V. Gamayunova**, S. Aswartham, S. Wurmehl, and Yu.G. Naidyuk, “Josephson effect and Andreev reflection in $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.25$ and 0.35) point contacts,” *Low Temp. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 919-924, Oct. 2014.
5. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, N.L. Bobrov, and Yu.G. Naidyuk, “Analysis of point-contact spectra of KFe_2As_2 in the thermal regime,” (in Ukrainian), *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*, vol. 19, no. 1076, pp. 16-19, Dec. 2013.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **N.V. Gamayunova**, D.L. Bashlakov, O.E. Kvitnitskaya, A.V. Terekhov, Z. Bukowski, M. Babij, and Yu.G. Naidyuk, “Yanson Point-Contact Spectroscopy of Electron-Phonon Interaction in Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$,” in *Book of Abstracts 6th Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism*, Beldibi/Antalya, Turkey, 2018, p. 676.
2. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, and Yu.G. Naidyuk, “Andreev Reflection Investigation of FeSe by Soft Point-Contact

- Spectroscopy,” in *Book of Abstracts 5th Int. Research and Practice Conf. “Nanotechnology and Nanomaterials”*, 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 480.
3. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, and Yu.G. Naidyuk. Study of Point-Contact Spectra of FeSe in the Normal and Superconducting States. presented at Int. Young Scientists Forum on Applied Physics YSF-2015 [CD-ROM]. Available: Forum Proc. CD-ROM. - NM-5.
 4. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, Yu.G. Naidyuk, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Analysis of point-contact spectra of FeSe,” in *Book of Abstracts 5th Ukrainian-German Symp. on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*, 2015, Kyiv, Ukraine, p. 183.
 5. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, **N.V. Gamayunova**, L. Boeri, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, D.V. Efremov, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, “Exploring of point-contact spectra of KFe_2As_2 in the normal state,” in *Book of Abstracts III Int. Workshop on Point-Contact Spectroscopy*, 2014, Kharkiv Ukraine, p. 25.
 6. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, and Yu.G. Naidyuk, “Analysis of Point-Contact Spectra of Iron-Based Superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ in the Normal and Superconducting States,” in *Book of Abstracts 5th Int. Conf. for Young Scientists “Low Temperature Physics”*, 2014, Kharkiv, Ukraine, p. 57.
 7. **Н.В. Гамаюнова**, О.Е. Квитницкая и Ю.Г. Найдюк, “Анализ микроконтактных спектров KFe_2As_2 в тепловом режиме,” в *Матеріали XI Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 2013, Харків, Україна, с. 80.
 8. **Н.В. Гамаюнова**, О.Є. Квітницька, М.Л. Бобров та Ю.Г. Найдюк, “Дослідження мікроконтактних спектрів залізовмісного надпровідника KFe_2As_2 ,” у *Book of Abstracts Int. Conf. of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2013*, Uzhhorod, Ukraine, pp. 249-250.
 9. **Н.В. Гамаюнова**, О.Є. Квітницька та Ю.Г. Найдюк, “Мікроконтактна спектроскопія залізовмісного пніктида KFe_2As_2 ,” у *Book of Abstracts Int. Conf.*

of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, p. A7.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. **N.V. Gamayunova**, D.L. Bashlakov, O.E. Kvitnitskaya, A.V. Terekhov, Yu.G. Naidyuk, Z. Bukowski, and M. Babij, “Electron-Phonon Interaction in Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ probed by Yanson Point-Contact Spectroscopy,” in *Proc. 2017 IEEE 7th International Conf. NAP-2017*, part 1, pp. 137-1-137-4.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. НАДПРОВІДНИКИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА	
1.1. Класифікація надпровідників на основі заліза	24
1.2. Формування надпровідного стану у залізовмісних сполуках	26
1.3. Електронна структура. Механізми електронного спарювання	30
1.4. Надпровідна щілина	34
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ	
2.1. Основи методу мікроконтактної спектроскопії Янсона	37
2.2. Мікроконтактна функція електрон-фононої взаємодії	38
2.3. Розрахунок константи електрон-фононої взаємодії	39
2.4. Спектральні режими протікання струму через контакт	40
2.5. Тепловий режим	42
2.6. Гетероконтакти	43
2.7. Контакти між нормальним металом та надпровідником	44
2.8. Деталі експерименту	47
2.8.1. Способи створення точкових контактів	47
2.8.2. Модуляційна методика виміру похідних вольт-амперних характеристик	49
2.8.3. Відбір якісних мікроконтактних спектрів	51
РОЗДІЛ 3. МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯНСОНА ЕЛЕКТРОН-БОЗОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ НАДПРОВІДНИХ СПОЛУК KFe ₂ As ₂ , LaCuSb ₂ та La(Cu _{0.8} Ag _{0.2})Sb ₂	
3.1. KFe ₂ As ₂	53
3.2. LaCuSb ₂ та La(Cu _{0.8} Ag _{0.2})Sb ₂	65
Висновки до розділу 3	71

РОЗДІЛ 4. СПЕКТРОСКОПІЯ АНДРЕЄВСЬКОГО ВІДБИТТЯ

ЗАЛІЗОВМІСНИХ НАДПРОВІДНИХ СПОЛУК

4.1.	$\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$)	73
4.2.	FeSe: «тверді» контакти	79
4.3.	FeSe: «м'які» контакти	85
	Висновки до розділу 4	90

РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ МІКРОКОНТАКТНИХ СПЕКТРІВ

ЗАЛІЗОВМІСНИХ НАДПРОВІДНИКІВ У ТЕПЛОВОМУ РЕЖИМІ

5.1.	KFe_2As_2	91
5.2.	$\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$)	95
5.3.	FeSe	97
	Висновки до розділу 5	103
	ВИСНОВКИ	102
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	104
	ДОДАТОК А	126

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БКШ (BCS) – теорія Бардіна – Купера – Шріффера

БТК – модель Блондера – Тінкхама – Клапвейка

СТМ – скануюча тунельна мікроскопія

Термо-ЕРС – термоелектрорушійна сила

ARPES – фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням

SC – надпровідний стан

SDW – стан з хвилею спінової густини

S-N – надпровідник – нормальний метал

d – діаметр контакта

2Δ – надпровідна щілина

e – заряд електрона

Γ – параметр розмиття

k_B – стала Больцмана

L_0 – число Лоренца

l_i, l_e – непружна та пружна довжини вільного пробігу електрона

λ – константа електрон-фононної взаємодії

n – густина носіїв заряду

ρ – питомий опір

ρ_0 – залишковий питомий опір контакта

T_c – критична температура переходу в надпровідний стан

Z – величина бар'єра

ВСТУП

Актуальність теми. Мікроконтактна спектроскопія Янсона та мікроконтактна спектроскопія андреевського відбиття належать до передових методів фізики твердого тіла. Серед класичних фундаментальних застосувань мікроконтактної спектроскопії Янсона відзначають пряме експериментальне одержання інформації щодо функції електрон-фононної взаємодії та інших нефононних збуджень у провідниках у нормальному стані шляхом виміру нелінійностей вольт-амперних характеристик точкових контактів при низьких температурах. Мікроконтактні дослідження не обмежуються вивченням властивостей досліджуваних об'єктів лише в нормальному стані. Мікроконтактна спектроскопія андреевського відбиття в контактах типу нормальний метал – надпровідник є ефективним інструментом дослідження енергетичної щілини в спектрі квазічастинкових збуджень, її залежності від температури та магнітного поля в традиційних і високотемпературних надпровідниках.

Перехід у надпровідний стан у більшості матеріалів здійснюється завдяки взаємодії електронів провідності з фононами кристалічної ґратки. Ця взаємодія призводить до формування куперівських пар та енергетичної щілини у густині електронних станів, що визначає такі макроскопічні параметри надпровідника як критична температура, критичний струм тощо. Точні вимірювання величини надпровідної щілини та її температурної та магнітопольової залежностей є першочерговим завданням при дослідженні надпровідних матеріалів. З'ясування ролі електрон-фононної взаємодії чи інших типів бозонних колективних взаємодій у нормальному стані є важливим для розробки теоретичних моделей формування надпровідного стану. У цьому напрямку є затребуваним систематичне дослідження як окремих сполук, так і цілих класів надпровідників. Серед останніх значна увага приділяється відкритому у 2008 році сімейству високотемпературних залізовмісних надпровідників.

Для масивних залізовмісних надпровідників найвища критична температура надпровідного переходу досягає 55 К у кристалах $\text{SmFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$. Ці матеріали характеризуються рекордними критичними магнітними полями з величинами, більшими за десятки Тесла. Основною ж їх особливістю є те, що надпровідність реалізується в Fe-As або Fe-Se шарах із залізом в якості елемента елементарної комірки. Як відомо залізо є феромагнетиком, а надпровідність і магнетизм це два конкуруючих явища.

Допування вихідних залізовмісних сполук іншими елементами або зовнішній тиск руйнують дальній магнітний порядок та сприяють переходу до надпровідного стану. При цьому питання щодо механізму надпровідності, а також встановлення кількості, абсолютних значень надпровідних щілин та їхні залежності від температури і магнітного поля у багатьох залізовмісних системах залишаються відкритими. Використовуючи точкові контакти в рамках методів мікроконтактної спектроскопії Янсона та мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття можливо отримати експериментальну інформацію відповідно про електрон-квазічастинкову взаємодію в нормальному стані та характеристики надпровідного стану залізовмісних надпровідників, що сприятиме пошуку відповідей на вказані питання.

Таким чином, мікроконтактні дослідження залізовмісних надпровідників є важливими для фундаментальної фізики, що вказує на **актуальність** теми дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконано у відділі мікроконтактної спектроскопії Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої теми: «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер державної реєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.) та «Функціональні властивості новітніх надпровідникових сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих

структур» (номер державної реєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.).

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне виявлення та аналіз особливостей функції електрон-квазічастинкової взаємодії у низькотемпературних надпровідниках KFe_2As_2 , $LaCuSb_2$ та $La(Cu_{0.8}Ag_{0.2})Sb_2$, а також встановлення кількості та величин надпровідних щілин і отримання їх залежності від температури і магнітного поля для залізовмісних сполук $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x=0,35$) та $FeSe$.

Для досягнення мети ставились та вирішувались наступні **задачі**:

– експериментально одержати відтворювані мікроконтактні спектри точкових контактів на основі досліджуваних сполук, з'ясувати режим протікання струму через такі контакти;

– провести аналіз особливостей мікроконтактних спектрів Янсона точкових контактів на основі KFe_2As_2 , $LaCuSb_2$ та $La(Cu_{0.8}Ag_{0.2})Sb_2$;

– отримати та провести аналіз мікроконтактних спектрів андреевського відбиття сполук $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x=0,35$) та $FeSe$ у рамках моделі Блондера – Тінкхама – Клапвейка (БТК) для визначення величини надпровідних щілин та їх температурної та магнітопольової залежностей;

– провести аналіз мікроконтактних спектрів точкових контактів на основі KFe_2As_2 , $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x=0,35$) та $FeSe$ у тепловому режимі протікання струму згідно з існуючою теорією.

Об'єктом дослідження є нелінійності вольт-амперних характеристик точкових контактів на основі залізовмісних надпровідників зі структурою типу 11 та 122, а також рідкісноземельних антимонідів, які є ізоструктурними до 112-класу надпровідних сполук на основі заліза.

Предметом дослідження є особливості мікроконтактних спектрів Янсона та андреевського відбиття точкових контактів на основі залізовмісних пніктидів KFe_2As_2 , $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x=0,35$) і халькогеніда $FeSe$, та рідкісноземельних мідних антимонідів $LaCuSb_2$ та $La(Cu_{0.8}Ag_{0.2})Sb_2$ при низьких температурах та в магнітному полі.

Методи дослідження. Для експериментальних досліджень вольт-амперних характеристик точкових контактів та їхніх перших і других похідних застосовувались мікроконтактна спектроскопія Янсона та мікроконтактна спектроскопія андрєєвського відбиття. Вимірювання проводились за допомогою низькотемпературного мікроконтактного спектрометра при температурах в інтервалі від 1,6 К до 30 К, а також в окремих випадках у магнітному полі до 15 Тл. Експерименти виконані на монокристалах високої якості: KFe_2As_2 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$), FeSe , LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$, синтезованих співавторами публікацій із Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Дрезден), Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (Вроцлав) та Московського державного університету. Аналіз отриманих експериментальних даних проводився у рамках теорії мікроконтактної спектроскопії Янсона, моделі БТК та теорії теплового режиму.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед пріоритетних результатів, отриманих у дисертаційній роботі, можна виділити нижченаведені, які виносяться на захист і мають фундаментальний характер:

1. Виявлено одиночну бозонну моду (максимум при енергії 20 меВ) на мікроконтактних спектрах Янсона сполуки KFe_2As_2 . Враховуючи розрахунки функції електрон-фононної взаємодії та специфіку зонної структури KFe_2As_2 , показано, що даний максимум пов'язаний із проявом непрямих екситонних збуджень у KFe_2As_2 .

2. Виявлено виражений максимум на мікроконтактних спектрах Янсона в сполуках LaCuSb_2 і $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$, положення якого знаходиться в діапазоні 10-20 меВ. Встановлено, що даний максимум викликаний електрон-фононною взаємодією, а варіювання його положення пов'язано з анізотропією фононного спектра у цих сполуках. Розрахунок константи електрон-фононної взаємодії λ для LaCuSb_2 дає значення $\lambda = 0,20 \pm 0,03$.

3. Отримано андрєєвські спектри $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$). У рамках аналізу згідно БТК-моделі показано, що температурна поведінка

надпровідної щілини у $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ близька до залежності по теорії Бардіна-Купера-Шріффера (БКШ), а усереднений параметр $2\Delta/k_B T_c = 3,6 \pm 1$.

4. Отримано добре відтворювані андреевські спектри точкових контактів на основі FeSe. У рамках БТК-моделі одержано усереднені параметри для більшої та меншої надпровідних щілин $2\Delta_I/k_B T_c = 4,2 \pm 0,9$ та $2\Delta_S/k_B T_c = 2,3 \pm 0,5$. Показано, що температурна залежність обох щілин близька до БКШ залежності.

5. Проаналізовано мікроконтактні спектри KFe_2As_2 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$) та FeSe в тепловому режимі. Показано, що спектри диференціального опору можна описати згідно з теорією теплового режиму. Визначено число Лоренца, залишковий питомий опір та діаметр контакту, завищені значення яких для KFe_2As_2 і FeSe пояснюються деградацією поверхні.

Усі експериментальні результати на досліджуваних зразках були отримані вперше.

Особистий внесок здобувача. Наукові статті [1-5, 15], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Аналіз результатів і написання статей відбувалися спільно. Особистий внесок здобувача полягає у підготовці зразків до вимірювань; самостійному проведенні експерименту; опрацюванні експериментальних даних із використанням існуючих теоретичних моделей; підготовці матеріалів доповідей на конференціях та семінарах. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, були представлені персонально здобувачем на наступних наукових конференціях:

- 6th International Conference on Superconductivity and Magnetism ICSM2018 (April 29 – May 4, Beldibi/Antalya, Turkey),
- V International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2017 (August 23 – 26, 2017, Chernivtsi, Ukraine),

- International Young Scientists Forum on Applied Physics YSF-2015 (September 29 - October 2, 2015, Dnipropetrovsk, Ukraine),
- V Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology (September 21-25, 2015, Kyiv, Ukraine),
- III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy PCS-2014 (September 8-11, 2014 Kharkiv, Ukraine),
- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” – ICYS-LTP-2014 (June 2 - 6, 2014, Kharkiv, Ukraine),
- XI International Science Conference “Physical Phenomena in Solids” (December 3-6, 2013, Kharkiv, Ukraine),
- International Conference of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2013 (May 20-23, 2013, Uzhhorod, Ukraine),
- International Conference of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013 (May 15-17, 2013, Lviv, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 15 наукових працях: 5 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-5], що індексуються у наукометричній базі даних Scopus; 1 стаття [15], що додатково відображає наукові результати дисертації, розміщена в електронній бібліотеці IEEE Xplore Digital Library (DOI: 10.1109/NAP.2017.8190169); та 9 тез доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [6-14].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 128 сторінок, вона містить 47 рисунків, 6 таблиць та список використаних джерел із 177 найменувань на 22 сторінках.

РОЗДІЛ 1. НАДПРОВІДНИКИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Вперше надпровідність у залізовмісних сполуках була описана групою японського професора Hideo Hosono для системи LaOFeP у 2006 році [16]. Але цей факт лишився без належної уваги, оскільки перехід даної системи у надпровідний стан відбувався при температурі всього ~ 4 К. Однак відкриття тією ж групою надпровідності в системі $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ із температурою надпровідного переходу в 26 К [17] стало великою несподіванкою та викликало високу зацікавленість з боку вчених з усього світу.

Невдовзі завдяки заміщенню La іншими рідкісноземельними елементами вдалося отримати вищі критичні температури: ~ 41 К для сполуки $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [18], ~ 52 К для сполуки $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [19] та ~ 56 К для сполуки $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [20]. Останнє значення критичної температури надпровідного переходу залишається рекордним і дотепер для випадку масивних кристалів без застосування зовнішніх чинників (таких як тиск, тощо). Згодом були відкриті залізовмісні надпровідні системи з іншими структурними типами, такі як $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [21, 22], LiFeAs [23] та FeSe [24], що ознаменувало появу цілого нового класу залізовмісних надпровідників [25], що складає конкуренцію купратам.

1.1. Класифікація надпровідників на основі заліза

Загалом усі відомі на сьогодні надпровідники на основі заліза за компонентною складовою можна віднести до пніктидів або халькогенідів. При цьому за структурною складовою залізовмісні сполуки розподіляють на наступні класи (рис. 1.1):

- 1111-клас – сполуки типу REOFe(As/P) , де RE – рідкоземельний елемент;
- 122-клас із численними системами типу AFe_2As_2 та AFe_2Se_2 , де A – переважно лужні та лужноземельні метали;
- 111-клас, до якого належать системи LiFeP , LiFeAs и NaFeAs [5, 6];
- 11-клас – системи типу FeSe(Te) ;
- 112-клас – сполуки типу $(\text{CaRE})\text{FeAs}_2$, де RE – рідкоземельний елемент;

- багатоконпонентні системи типу 21311 (або 42622) як $\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$, 32522 як $\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_5\text{Fe}_2(\text{As}/\text{P})_2$, де M – d -елемент, 21113 як $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$;
 - 245-клас сполук $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ із батьківськими сполуками типу $A_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, де A – лужні метали K, Rb, Cs, Tl, та надпровідниками типу на їх основі;
 - 1144-клас зі сполуками типу $AeA\text{Fe}_4\text{As}_4$, де $Ae = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ та $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$;
- та інші окремі поодинокі системи.

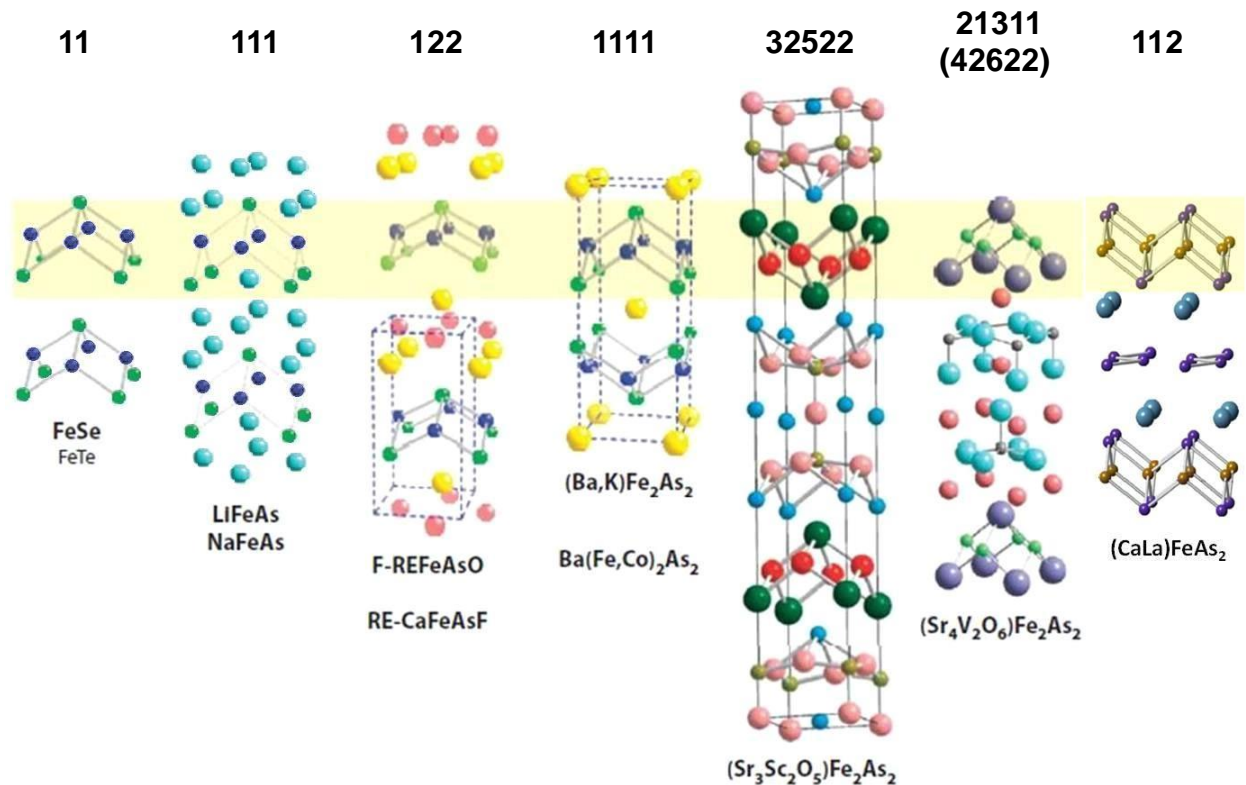


Рисунок 1.1 – Різновиди кристалічних структур залізовмісних надпровідників на прикладі типових представників кожного класу [26, 27].

При великому різноманітті сполук спільною рисою для усіх них є наявність провідних шарів, де атоми заліза оточені тетраедром із атомів арсену чи фосфору (у випадку пніктидів) або селену, телуру чи сірки (у випадку халькогенідів). У такому шарі атоми заліза утворюють плоску квадратну сітку, а атоми пніктогена або халькогена розташовуються в шаховому порядку по обидва боки від Fe-площини, утворюючи спотворені тетраедри довкола атомів Fe.

Провідні залізовмісні шари із ковалентними зв'язками чергуються з ізолюючими шарами. Між шарами хімічний зв'язок має йонний характер [28]. Така шарувата структура забезпечує квазідвовимірні транспортні

властивості носіїв, а величина анізотропії різниться залежно від ізолюючого шару [29]. Локальна структура залізовмісного шару напряму залежить від атомного (або йонного) радіуса метала з ізолюючого шару, оскільки цей елемент пов'язаний із залізом у провідному шарі.

1.2. Формування надпровідного стану у залізовмісних сполуках

Вихідні «батьківські» залізовмісні сполуки є металами та при низьких температурах, як правило, проявляють дальній антиферромагнітний порядок, що виникає сумісно зі структурним фазовим переходом із тетрагональної фази в орторомбічну. Перехід у надпровідний стан може бути реалізовано шляхом електронного чи діркового допування батьківських сполук, структурної модифікації під дією зовнішнього тиску або хімічного тиску через ізовалентне заміщення, що пригнічують магнітне упорядкування та створюють умови для куперівського спарювання [30].

Цілий ряд оксиарсенідних надпровідників типу $REOFeAs$ отримано шляхом електронного допування, яке можна реалізувати кількома способами. Використовуючи заміщення кисню на фтор одержано більшість систем $REO_{1-x}F_xFeAs$ на основі рідкісноземельних металів. При введенні фтору у кисневу підгратку зайвий електрон переходить у залізовмісний шар. Так отримано одну з перших систем $LaO_{1-x}F_xFeAs$ [17] із відносно високою критичною температурою надпровідного переходу $T_c = 26$ К та інші сполуки цього типу [31, 32], а також системи на основі Ce [18], Pr [19], Sm [20, 33], Nd [34], Gd [35], Tb та Dy [36], для яких досягнуті вищі T_c до ~ 56 К. Електронне допування також можливо за рахунок створення кисневих вакансій для систем типу $REFeAsO_{1-\delta}$, що дозволяє отримати високі T_c до ~ 54 К [37-39]. Заміщення тривалентного йона RE^{3+} чотиривалентним класифікується також як електронне допування, завдяки чому, наприклад, у системі $Gd_{1-x}Th_xOFeAs$ при заміщенні Gd^{3+} на Th^{4+} виникає надпровідність із $T_c = 56$ К [40].

Іншим способом досягнення надпровідного стану для вихідних батьківських сполук є діркове допування шляхом заміщення тривалентного йона RE^{3+} на двовалентний. Це призводить до утворення електронної вакансії

в кисневому шарі, яку заповнює електрон із залізовмісного шару, залишаючи в останньому за собою дірку. Так, у системі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ при заміщенні La^{3+} на Sr^{2+} виникає надпровідність із $T_c = 25$ К [41].

Цікаво зазначити, що існує своєрідна симетрія щодо поведінки T_c при електронному та дірковому допуванні батьківських сполук: зі збільшенням концентрації електронних або діркових носіїв T_c зростає однаковим чином. [42]. При цьому відмінною є зміна параметрів кристалічної ґратки зі збільшенням T_c . Наприклад, електронне допування $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}_{1-\delta}$ шляхом збільшення дефіциту по кисню приводить до зменшення a та c параметрів [43], натомість ріст концентрації діркових носіїв у $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ приводить до одночасного росту T_c та a та c параметрів [44].

Із фазових діаграм залізовмісних систем видно, що надпровідна фаза знаходиться поблизу антиферомагнітної фази. Для 1111 класу область існування надпровідності не перекривається із областю антиферомагнетизму, а температури структурного та магнітного переходів чітко розділені, що показано на прикладі систем $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ та $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (рис. 1.2). Стосовно 122 класу, існує інтервал концентрацій, де надпровідна та магнітна фази перекриваються, що показано на прикладі систем $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ на рис. 1.3.

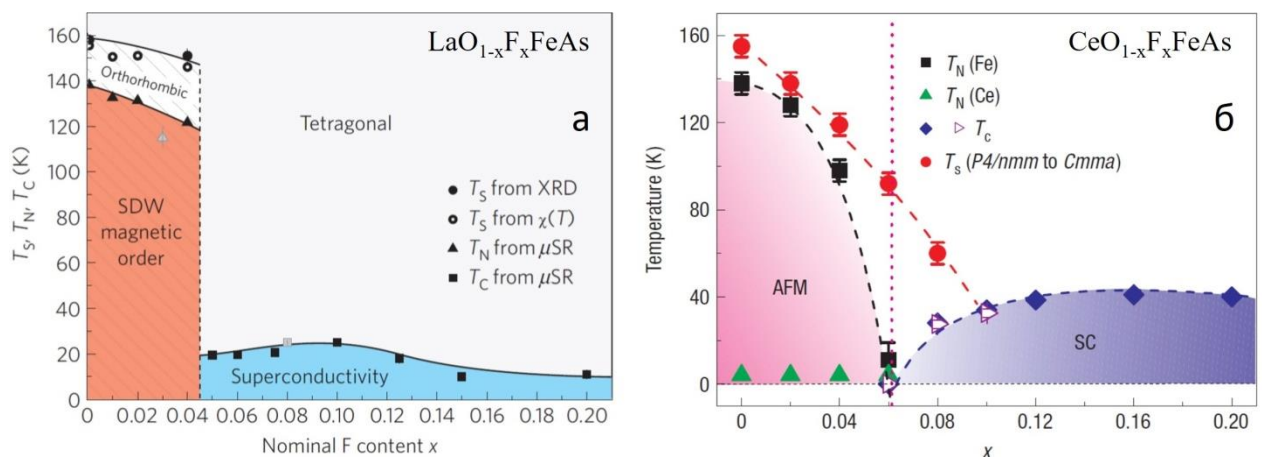


Рисунок 1.2 – Фазова діаграма систем $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (а) [45] та $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (б) [46]. SDW – стан з хвилею спінової густини, AFM – антиферомагнітний стан, SC – надпровідний стан, T_S – температура структурного переходу, T_N – температура Нееля, T_c – критична температура надпровідного переходу.

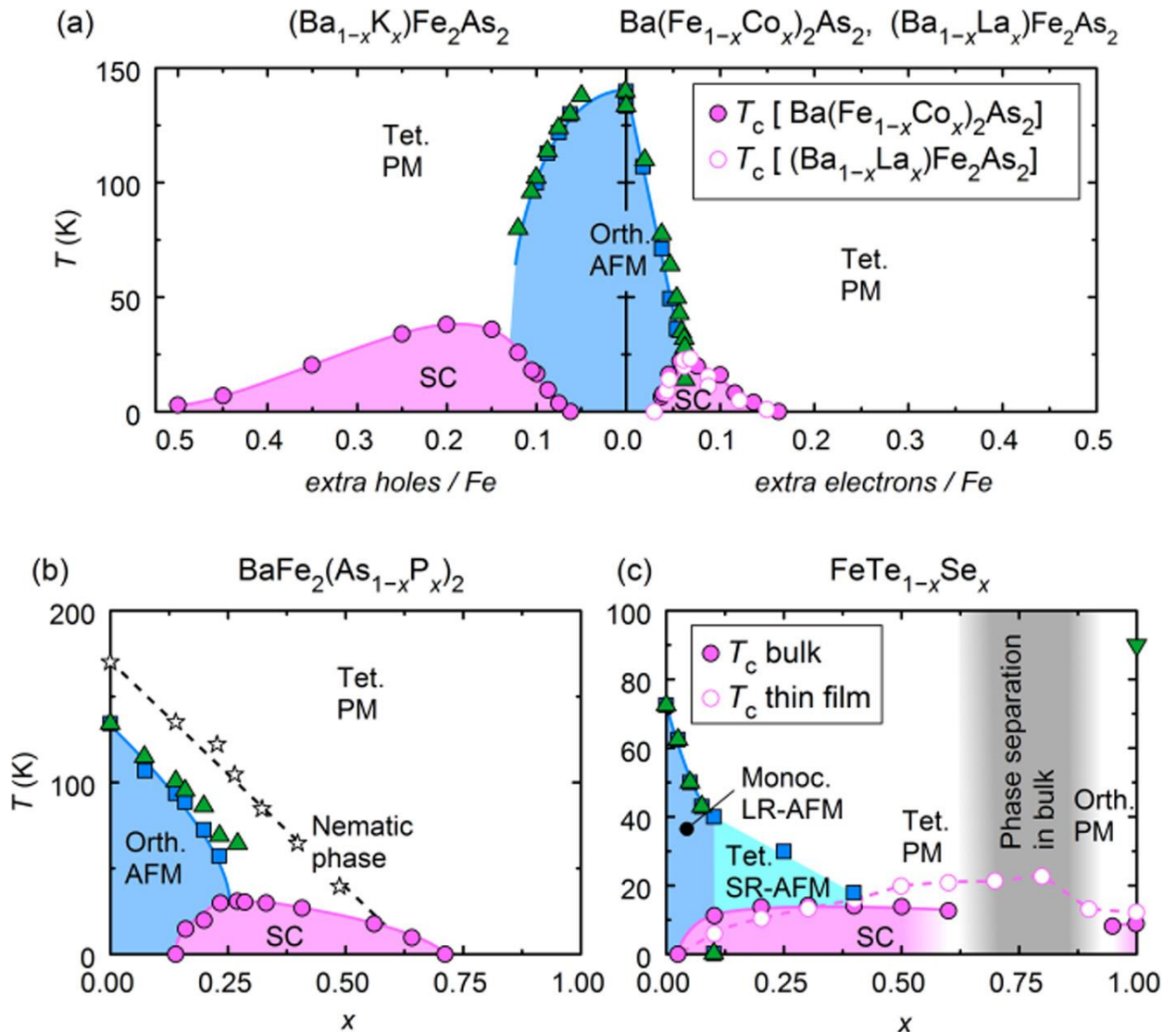


Рисунок 1.3 – Вплив допування на формування надпровідного стану у випадку діркового та електронного допування (а) та ізовалентного допування (b), (c) на прикладі вказаних залізовмісних систем [30].

Подібно до 1111, для 122 класу систем типу $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ перехід у надпровідний стан може бути досягнуто у результаті діркового допування – заміщення йонів металу A йонами лужних металів – Ca^{2+} , Ba^{2+} чи Sr^{2+} на K^+ або Na^+ (наприклад, Ba/K [22], Ba/Na [47], Sr/K [48], Ca/Na [49]), або в результаті електронного допування заміщенням Fe^{2+} на Co^{2+} [50, 51] чи Ni^{2+} [52], As^{3-} на P^{3-} [53] тощо. Таке ізовалентне допування є унікальною властивістю залізовмісних надпровідників [30]. При цьому заміщення Fe^{2+} на Co^{2+} класифікують як електронне допування [50], оскільки в Co^{2+} ($3d^7$) є надлишок електрона в порівнянні з Fe^{2+} ($3d^6$). Інше ізовалентне заміщення, виконане у $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [53], не змінює кількість валентних електронів, а

створює хімічний тиск, що в свою чергу впливає на шари FeAs. Заміщення P/As перешкоджає SDW упорядкуванню і сприяє надпровідності, подібно до Fe/Co допування.

Виникнення надпровідності з подібним ізовалентним заміщенням аніонів, що безпосередньо зв'язуються із залізом, спостерігається для 11-системи $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [54]. Таке «рівнозначне» допування (рис. 1.3 с) розглядається як модифікація локальної геометрії довкола атомів заліза, що призводить до ослаблення антиферромагнітного порядку, конкуруючого з появою надпровідності.

Підсумовуючи підкреслимо, що оскільки батьківськими сполуками залізовмісних надпровідників є метали, що мають достатньо носіїв для наведення надпровідності, основною «місією» допування чи ізовалентного заміщення є послаблення антиферромагнітного впорядкування.

Окрім допування, зовнішній тиск також впливає на надпровідні властивості залізовмісних систем. Так, прикладання зовнішнього всебічного тиску продукує надпровідність із $T_c = 21$ К батьківської 1111-сполуки LaFeAsO при 12 ГПа [55], а для надпровідної системи $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ із $x=0.11$ підвищує T_c з 26 К до 43 К при 4 ГПа [56]. Батьківські 122-сполуки стають надпровідними під тиском: для CaFe_2As_2 $T_c \sim 12(10)$ К при $\sim 0,5(0.69)$ ГПа [57,58], для SrFe_2As_2 $T_c = 27$ К при 3 ГПа та для BaFe_2As_2 $T_c = 29$ К при 4 ГПа [59]. Натомість у [61] показано, як для надпровідного монокристалу $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ прикладання зовнішнього тиску призводить до монотонного зменшення T_c . У системах 11-класу виявлено, що T_c FeSe та споріднених систем (на прикладі $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$) монотонно зростає із ростом зовнішнього тиску, при цьому для $\text{FeSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ залежність T_c від тиску демонструє куполоподібну поведінку, що вказує на те, що ефекти фізичного тиску та хімічного тиску в системі FeSe не еквівалентні [61].

Окремим випадком слід вважати вирощування тонких плівок залізовмісних матеріалів, що часто показують суттєво вищі T_c до рекордних на сьогодні 109 К для моношару FeSe [62].

1.3. Електронна структура. Механізми електронного спарювання

Хоча електронна структура залізовмісних систем ретельно вивчена теоретично та перевірена експериментально методом фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням (ARPES) та іншими методами, багато особливостей електронної структури варіюються від однієї сполуки до іншої.

Залізовмісні надпровідники є металами, що характеризуються високою анізотропією. FeAs або FeSe шари (основні структурні елементи) визначають електронні властивості залізовмісних сполук, а яскраво виражена шарувата структура передбачає квазідвовимірну природу електронної підсистеми. Залізовмісні сполуки мають різну концентрацію допантів (надлишкових електронів чи дірок), тим не менш практично для усього інтервалу концентрацій топологія поверхні Фермі зберігається.

Особливістю надпровідного стану в залізовмісних матеріалах є його багатозонний характер [28]. Численні розрахунки зонної структури [63] вказують на співіснування електронних та діркових квазідвовимірних зон. Тобто, надпровідність формується у багатозонній системі з кількома поверхнями Фермі різної (електронної та діркової) природи, на яких можуть утворюватися декілька надпровідних конденсатів.

Експериментально визначена топологія поверхні Фермі для надпровідної системи $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ та споріднених систем, представлена на рис. 1.4.

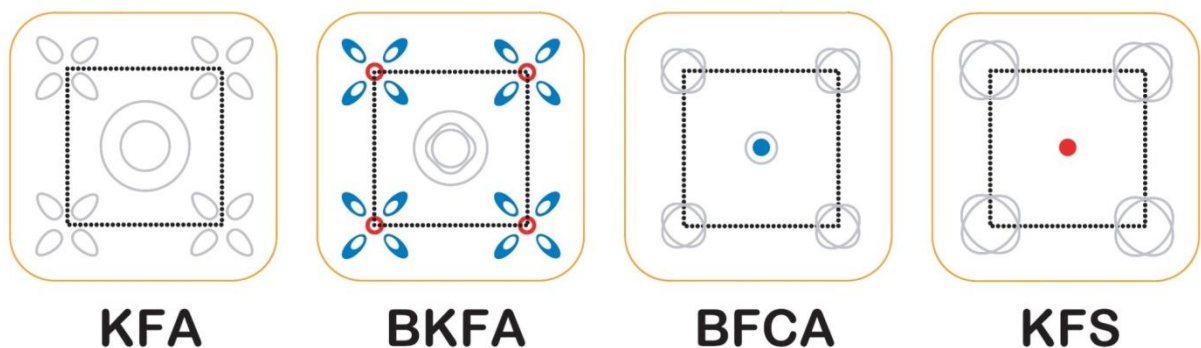


Рисунок 1.4 – Топологія поверхонь Фермі KFe_2As_2 , $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}_2$ та $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, де синім позначені дірковоподібні, а червоним – електроноподібні листи поверхні Фермі, визначені з ARPES вимірювань [64, 65]

Як видно з рис. 1.4, за допомогою ARPES експериментів встановлено, що для оптимально допованої системи $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (так само як і для близької до неї системи $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$) форма листів поверхні Фермі поблизу точки М зони Бріллюена має вид діркових «пропелерів» довкола малого електронного циліндра. Подібна топологія поверхні Фермі спостерігається і для KFe_2As_2 , але без електронних циліндрів в центрі поблизу точки М.

Топологія поверхні Фермі LiFeAs [65, 66] виявлена експериментально, подібна до поверхні Фермі системи $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$: три листи утворюють діркові циліндри довкола точки Γ , два – електронні циліндри в кутах зони Бріллюена.

Загалом, для більшості залізовмісних систем топологія поверхні Фермі має однотипний вигляд. Майже циліндрична форма поверхонь Фермі відображає квазідвовимірний характер електронного спектру цих сполук. Рівень Фермі у загальному випадку перетинає п'ять зон, сформованих d -орбіталями Fe із незначним внеском p -орбіталей As (всі особливості надпровідного стану визначаються у залізній підгратці залізовмісного шару). Із п'яти зазначених зон три – утворюють діркові кишені в центрі зони Бріллюена (поблизу точки Γ), а дві – електронні кишені, розташовані по кутах зони Бріллюена. Винятками є система KFe_2As_2 , де електронні Фермі-кишені поблизу точки М зникають, а діркові кишені довкола точки Γ суттєво збільшуються у розмірах, та система KFe_2Se_2 , для якої діркові кишені зникають і залишаються тільки електронні.

Таким чином, на кожному з листів поверхні Фермі може формуватися своя енергетична щілина. Наявність кількох енергетичних щілин є особливістю енергетичного спектру надпровідників на основі заліза.

Очевидно, що електронна структура є визначальною для реалізації того чи іншого механізму надпровідності. На сьогодні в якості механізмів надпровідного спарювання розглядають як традиційний електрон-фононний, так і спин-флуктуаційний чи спин-орбітальний сценарії.

Виявлена у [67, 68] кореляція T_c та загальної густини станів на рівні Фермі вказують на значимість фононного внеску у механізм спарювання. Однак проведений для LaFeAsO розрахунок константи електрон-фононної взаємодії λ згідно з теорією Еліашберга видає надто низьке значення ($\lambda = 0.21$) [69] для формування надпровідного стану за рахунок електрон-фононного механізму і забезпечення одержаної в експерименті $T_c = 26$ К. Для порівняння, λ алюмінію із $T_c = 1.18$ К становить 0.45 [70]. Оцінка T_c за формулою Алена-Дайнса складає $T_c = 0,8$ К. Щоб отримати експериментальне значення T_c , константа λ має бути більшою приблизно в 5 разів. Такі розходження вказують на проблематичність застосування звичної схеми куперівського спарювання на основі моделі електрон-фононної взаємодії. До того ж, розглянуті розрахунки зроблені в рамках стандартної теорії Еліашберга без урахування багатозонного характеру надпровідності у залізовмісних сполуках та роль міжзонної спарювальної взаємодії.

Близькість надпровідного стану до магнітної фази сприяє розгляду механізму утворення куперівських пар через обмін магнітними (спіновими) флуктуаціями [71-73]. Модель куперівського спарювання за рахунок спінових флуктуацій у системі з локалізованими магнітними моментами [74] працює наступним чином (рис. 1.5). Обмінна взаємодія J електрона e_1 з магнітним моментом у позиції f_1 поляризує цей момент. За рахунок антиферромагнітної взаємодії з сусідньою позицією f_2 відбувається поляризація останньої, так що цей другий магнітний момент взаємодіє з другим електроном e_2 . У випадку залізовмісних надпровідників локалізовані магнітні моменти розміщуються на $3d$ орбіталах Fe.

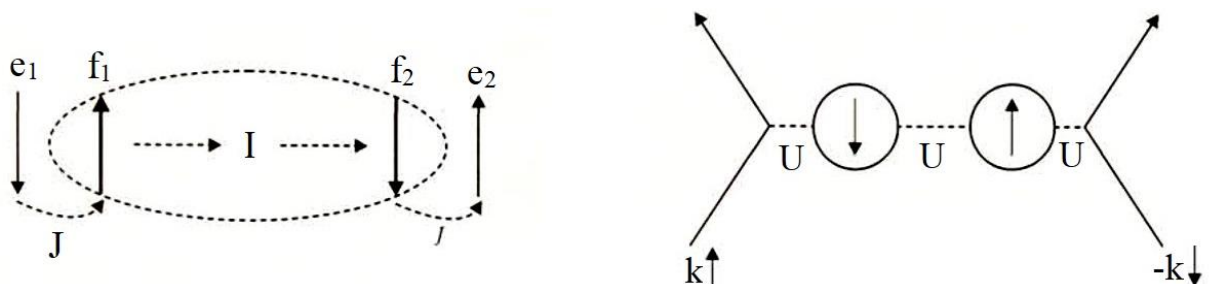


Рисунок 1.5 – Схема антиферромагнітного спарювання у прямому (ліворуч) та енергетично-імпульсному просторі (праворуч) [74].

До виникнення надпровідності може призводити також спін-орбітальна взаємодія. Для прикладу це виявлено при дослідженнях монокристалів LiFeAs за допомогою ARPES [75], де спостерігалось значне спін-орбітальне розщеплення атомних спектрів.

Спін-орбітальною взаємодією називають взаємодію частинки, що рухається, з її власним магнітним моментом; у даному випадку – це взаємодія електронів на атомних орбітах із власним спіном, що проявляється найбільш сильно при високих швидкостях руху електрона. Спін-орбітальна взаємодія впливає на електронний спектр, а відтак – на провідні властивості. У надпровідниках на основі заліза, де низькоенергетичні електронні стани складаються з різних орбіталей, викликана спін-орбітальною взаємодією спінова анізотропія разом із орбітальним змішуванням може безпосередньо впливати на орбітальний та спіновий кутові моменти куперівських пар.

Так, у LiFeAs [75] та інших надпровідних арсенідах заліза внесок спін-орбітальної взаємодії виявляється достатнім, щоб помітно впливати на електронну структуру. Більша щілина викликана строго спін-орбітальною взаємодією, з чого випливає прямий зв'язок цієї взаємодії із механізмом високотемпературної надпровідності у досліджуваній сполуці.

Далі, для системи $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ розглядається орбітально-флуктуаційний сценарій [76]. Фазова діаграма T_c - x цієї сполуки демонструє «двокупольну» залежність T_c від концентрації водню із вищими показниками T_c при $0.21 < x < 0.53$ та максимумом $T_c = 36$ К при $x = 0.3$. Оскільки нестінг між електронними та дірковими кишнями монотонно слабне зі збільшенням x , а обчислення густини станів показують виродження трьох зон, останнє вважають основною причиною появи другого купола. Відтак, розглядається модель орбітальних флуктуацій, коли другий купол і T-подібна залежність опору є результатом електронного спарювання та розсіювання носіїв на флуктуаціях вироджених орбіталей.

Отже, теоретичний погляд на питання механізму(ів) спарювання у залізовмісних надпровідниках постійно еволюціонує та, як і раніше, потребує

експериментальної інформації на кшталт електрон-квазічастинкової взаємодії у цих матеріалах.

1.4. Надпровідна щілина

Надпровідна щілина – один із найважливіших параметрів, що характеризує надпровідник, але результати щодо абсолютної та приведеної величин щілини у залізовмісних надпровідниках часто суперечливі.

Як відомо, залізовмісні сполуки є квазідвовимірними багатозонними надпровідниками із двома та більше енергетичними зонами на рівні Фермі, що спричинює декілька щілин у енергетичних спектрах. Це підтверджують, наприклад, дослідження 1111 систем методом множинного андреевського відбиття (рис. 1.7, табл. 1.1). При цьому у багатьох роботах автори визначають лише одну надпровідну щілину. Тому розглянемо результати, одержані за допомогою «близьких» до мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття (PCAR) методів у контексті того, що вони теж мають справу з поверхнею: скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) та ARPES.

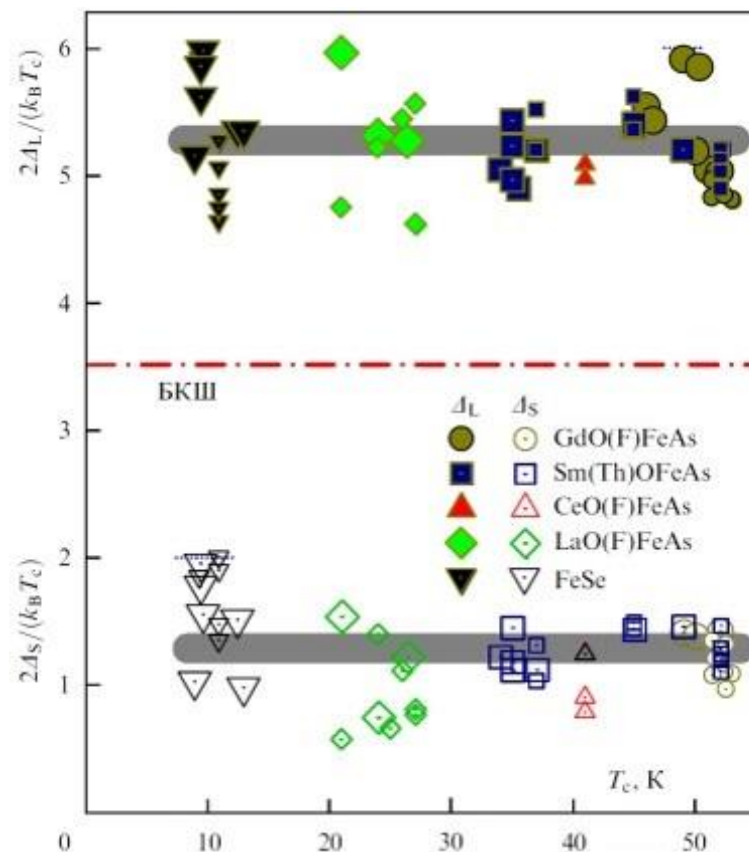


Рисунок 1.7 – Параметри $2\Delta/k_B T_c$ більших (заповнені символи) та менших (пусті символи) надпровідних щілин у сполуках 1111-класу та FeSe [77].

Таблиця 1.1. Результати досліджень із визначення надпровідної щілини для сполук 1111- класу (не містить даних з рис. 1.7).

Сполука	Тип кристалу	Метод	T_c (К)	Кількість щілин	$2\Delta/k_B T_c$
SmFeAsO _{0.85}	Полікристал	СТМ [78]	52	1	3.55-3.8
SmFeAsO _{0.85} F _{0.15}	Полікристал	PCAR [79]	42	1	3.68
SmFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Полікристал	PCAR [80]	51,5	2	1.7 та 4.5
SmFeAsO _{0.8} F _{0.2}	Монокристал	СТМ [81]	45	1	2,2 (s^\pm) або 3 (nodal-d)
SmFeAsO _{1-x} F _x	Плівки	PCAR [82]	34/ 21,6*	1	3,6
LaFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Полікристал	PCAR [83]	28	1	3.35
LaFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Полікристал	PCAR [84]	27	2	2.4-3.95 та 8.4-10.3
NdFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Полікристал	PCAR [85]	51	1	1.36-3.2
NdFeAsO _{0.85}	Полікристал	PCAR [86]	45	1	3.57
NdFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Монокристал	ARPES [87]	53	1	~ 6,5
NdFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Полікристал	СТМ [88]	48	1	3-4
NdFeAsO _{0.86} F _{0.14}	Полікристал	СТМ [89]	48	1	4.3
NdFeAsO _{0.7}	Полікристал	СТМ [90]	51	2	~ 2.8 та 6.4
NdFeAsO _{1-x} F _x	Полікристал	СТМ [91]	44-51±1.2	2	3.1 ± 0.3 та 6.2 ± 0.7
TbFeAsO _{0.9} F _{0.1}	Полікристал	PCAR [92]	50	2	2.1 та 3.9

Ситуація щодо надпровідної щілини для систем 122-класу є аналогічною до 1111-систем та вибірково представлена для типових оптимальнодопованих сполук 122-типу на рис.1.8 та у табл.1.2.

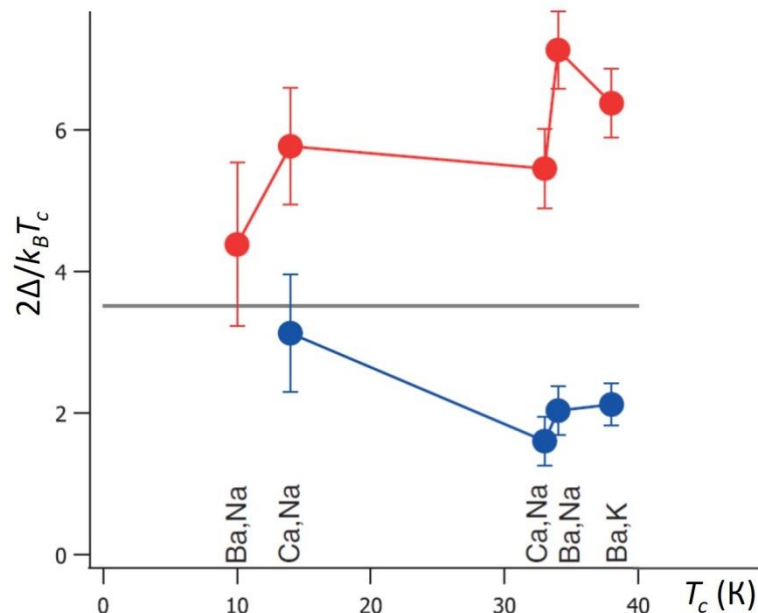


Рисунок 1.8 – Параметри $2\Delta/k_B T_c$ більших (червоні кружки) та менших (сині кружки) надпровідних щілин у сполуках 122-класу за даними ARPES [93].

Таблиця 1.2. Результати досліджень із визначення надпровідної щілини для сполук 122-класу (не містить даних з рис. 1.8). MAR – метод багаторазового андреевського відбиття.

Сполука	Тип кристалу	Метод	T_c (К)	Кількість щілин	$2\Delta/k_B T_c$
$Ba_{0.55}K_{0.45}Fe_2As_2$	Монокристал	PCAR [94]	27-30/ 23-27*	2	2.5-4 та 9-10
$Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$	Монокристал	PCAR [95]	37	1	2.0 – 2.6
$Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$	Монокристал	ARPES [96]	37	2	3,7 та 7,5
$Ba_{0.65}K_{0.35}Fe_2As_2$	Монокристал	MAR [97]	34-36,5	2	5,5-7,2 та
$BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As_2$	Монокристал	MAR [97]	18	2	1,2-1,6
$Ba_{0.75}Na_{0.25}Fe_2As_2$	Монокристал	PCAR [98]	10	1	~6
$Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$	Монокристал	PCAR [99]	23	1	5.3–6.3
$BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$	Монокристал	ARPES [100]	25,5	1	4.5–5.9

Окремої уваги заслуговує сполука FeSe із 11-класу залізовмісних надпровідників, для якої спостерігаються великі розбіжності як у кількості, так і в абсолютних величинах надпровідних щілин. При дослідженнях FeSe більшість методів стикається з певними труднощами. Наприклад, роздільна здатність ARPES, що складає трохи менше 1 меВ, не дозволяє виміряти з достатньою точністю значення щілини для надпровідників із $T_c \sim 10$ К та менше, що актуально для FeSe із $T_c \sim 9$ К. СТМ та мікроконтактна спектроскопія андреевського відбиття мають кращі показники роздільної здатності, але не можуть забезпечити достатньої направленості відносно кристалографічних напрямків. Відомі на сьогодні результати із досліджень надпровідної щілини у FeSe представлені у табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Результати досліджень надпровідних щілин FeSe. BQPI – метод Боголюбовської квазічастинкової інтерференції.

Тип кристалу	Метод	T_c (К)	Δ_1 (меВ)	Δ_2 (меВ)
монокристалічна плівка	СТМ [101]	-	2.2	-
монокристал	СТМ [102]	9,5	2.5	3.5
монокристал	СТМ [103]	8.5	2.3	-
монокристал	СТМ [104]	8.5/ 10.2*	0.25	1.1 - 2.24
монокристал	ARPES [75]	-	1.2	1.5
полікристал	MAR [105]	12 ± 1	0.8 ± 0.2	2.75 ± 0.3
-	BQPI [106]	-	0.5 – 1.5	0.5 – 2.2

Таким чином, для одержання достовірної інформації про величину надпровідних щілин у залізовмісних надпровідниках, необхідно забезпечити їх точне експериментальне визначення.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ

2.1. Основи методу мікроконтактної спектроскопії Янсона

Мікроконтактна спектроскопія відкрита І.К. Янсоном у 1974 році [107]. На сьогодні це унікальний широко розповсюджений метод, що дає можливість одержати спектральні дані про бозонні збудження (фонони, магнони, т.зв. збудження кристало-електричного поля тощо), які наявні у провідних твердих тілах [108].

Об'єктом дослідження мікроконтактної спектроскопії Янсона є точковий контакт – електричний контакт малих розмірів, утворений між двома масивними електродами, що стикаються на малій площі. Під «малими розмірами» маються на увазі розміри менші у порівнянні з характерними мікроскопічними довжинами (довжиною вільного пробігу електронів, довжиною когерентності та ін.). Дослідження провідності точкових контактів дає можливість безпосередньо з експерименту отримувати інформацію про властивості матеріалу: енергію характерних фононних збуджень, Дебаєвську енергію (частоту), магنونні енергії, надпровідну щілину й інші параметри.

Для виявлення спектральних властивостей точкового контакту, пов'язаних із взаємодією електронів із фононами чи іншими квазічастинковими збудженнями, потрібно забезпечити носії достатньою надлишковою енергією. Це можливо, якщо прикласти до контакту напругу $V \sim \hbar\omega_D/e$, де \hbar – стала Планка, ω_D – дебаєвська частота, e – заряд електрона, при цьому надлишкова енергія набагато менша, ніж енергія Фермі ($eV \ll \varepsilon_F$). Падіння напруги відбувається в області мікрозвуження – там, де формується опір контакту. Густина електричного струму, що протікає через точковий контакт, досягає величини $\sim 10^9$ А/см², при цьому розігріву ґратки не відбувається, бо масивні холодні береги служать ефективними поглиначами нерівноважних фононів. Це дозволяє електронам набувати енергії eV такої ж величини, що й характерна енергія квазічастинкових збуджень у досліджуваних матеріалах. $eV \sim \hbar\omega_D$. В області контакту формуються

електронні стани з нерівноважною функцією розподілу електронів. Нерівноважні електрони набувають надлишкової енергії eV , що відповідає різниці потенціалів між берегами контакту. У випадку квадратичного ізотропного закону дисперсії при температурі $T = 0$ нерівноважна функція розподілу електронів по імпульсам являє собою дві напівсфери поверхні Фермі зі спільним центром та радіусами, що відрізняються на величину eV . Розсіяння електронів на фононах призводить до релаксації нерівноважної функції розподілу електронів. Враховуючи, що різниця енергій між зміщеними напівсферами поверхні Фермі завжди складає величину eV , при взаємодії із квазічастинковими збудженнями електрони будуть розсіюватись на тих, що мають енергію $\hbar\omega = eV$.

Так точковий контакт використовують в якості своєрідного «зонду» для визначення енергій інших квазічастинок у досліджуваних зразках.

2.2. Мікроконтактна функція електрон-фононої взаємодії

Провідність точкового контакту внаслідок розсіювання електронів на фононах змінюється, тобто вольт-амперна характеристика відхиляється від закону Ома. Наявність нелінійностей вольт-амперних характеристик визначається енергетичною залежністю ймовірності непружного розсіювання електронів.

Ймовірність розсіювання частини електронів в області контакту на фононах (або інших бозонних колективних збудженнях) пропорційна параметру $d/l_{E\Phi}$, де $l_{E\Phi}$ – характерна довжина, на якій відбувається взаємодія з фононами (бозонами), d – розмір контакту. При низьких температурах переважають процеси збудження фононів електронами поблизу мікрозвуження, внаслідок чого частина електронів розсіюється і повний струм зменшується. Відповідно опір контакту зростає, що призводить до відхилення від закону Ома і появи сигналу на першій та другій похідних вольт-амперних характеристик. При збільшенні напруги на контакті на величину ΔV зміна опору ΔR буде пропорційна ймовірності $g(\varepsilon)$ збудження електронами в зоні контакту фонона. Функція $g(\varepsilon)$ пропорційна густині

фононних станів $F(\varepsilon)$, помноженої на ваговий множник $a^2(\varepsilon)$, що враховує кінематику процесів розсіювання електронів у контакті заданої геометрії.

Згідно з теорією мікроконтактної спектроскопії Янсона маємо, що $d^2V/dI^2 \sim g(\varepsilon) = a^2(\varepsilon)F(\varepsilon)$, тобто друга похідна вольт-амперної характеристики d^2V/dI^2 пропорційна функції густини фононних станів $F(\varepsilon=eV)$. Функцію $g(\varepsilon)$ називають мікроконтактною функцією електрон-фононної взаємодії. Так, друга похідна вольт-амперної характеристики точкових контактів $d^2V/dI^2 \sim dR/dV$ містить пряму інформацію про функцію електрон-фононної взаємодії або інших бозонних колективних взаємодій $\alpha_{PC}^2 F$ [108]:

$$\frac{d^2V}{dI^2} \propto \frac{1}{R} \frac{dR}{dV} = \frac{8ed}{3\hbar v_F} \alpha_{PC}^2 F(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=eV}, \quad (2.1)$$

де e – заряд електрона, d – розмір (діаметр) контакту, v_F – швидкість Фермі.

Другу похідну вольт-амперної характеристики точкового контакту називають мікроконтактним спектром Янсона. Одержання якісних мікроконтактних спектрів (детальніше у п. 2.8.3) є основним завданням мікроконтактної спектроскопії Янсона.

Мікроконтактна функція електрон-фононної взаємодії має вид [108]:

$$g(\omega) = \frac{\int \frac{d^2 p}{(2\pi)^3 v_p} \int \frac{d^2 p'}{(2\pi)^3 v_{p'}} W(p, p') \delta(\omega - \omega_{p-p'}) K(p, p')}{\int \frac{d^2 p}{(2\pi)^3 v_p}}, \quad (2.2)$$

де $W(p, p')$ – матричний елемент переходу електронів зі стану з імпульсом p до стану з імпульсом p' при розсіюванні на фононі з енергією $\hbar\omega$, $K(p, p')$ – форм-фактор, що враховує вплив геометричної форми контакту на ефективність процесів розсіювання електронів на фонах, v, v' – нормальні до поверхні Фермі компоненти швидкості електронів до та після розсіювання. Інтегрування виконується по станам на поверхні Фермі.

2.3. Розрахунок константи електрон-фононної взаємодії

Мікроконтактна функція електрон-фононної взаємодії $g_{PC}(\omega)$ введена за аналогією з транспортною $g_{tr}(\omega)$ [109] та термодинамічною функцією

Еліашберга електрон-фононої взаємодії $g(\omega)$ [110, 111]. Функції електрон-фононої взаємодії $g_{PC}(\omega)$, $g_{tr}(\omega)$ та $g(\omega)$ відрізняється одна від одної на форм-фактор $K(p, p')$, який в свою чергу визначається величиною кута між векторами імпульсів електронів до та після розсіювання. Тому форма та відносна інтенсивність особливостей на залежностях $g_{PC}(\omega)$ та $g(\omega)$ можуть відрізнятися, однак положення цих особливостей та інтегральна інтенсивність спектрів відрізняються мало. Це дає змогу визначити параметр інтегральної інтенсивності електрон-фононої взаємодії λ , який називають константою електрон-фононої взаємодії.

Параметр λ_{PC} надає інформацію про силу електрон-фононого зв'язку та визначається за формулою [108]:

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F}{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (2.3)$$

де $\alpha^2 F(\varepsilon=eV)$ визначається з (2.1). Встановлено [108], що $\lambda_{PC} \approx \lambda$.

Знаючи λ , можна оцінити температуру переходу у надпровідний стан за формулою Макмілана [108]:

$$T_c \approx \frac{\hbar \omega_D}{1.45 k_B} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right), \quad (2.4)$$

де μ^* - константа кулонівської відштовхувальної взаємодії. Так можна розрахувати, чи забезпечується електрон-фононою взаємодією (або іншою електрон-квазічастинковою взаємодією) виміряна критична температура надпровідного переходу досліджуваного зразка.

2.4. Спектральні режими протікання струму через контакт

Досягнення спектрального режиму протікання струму через точковий контакт є необхідною умовою для одержання мікроконтактної функції електрон-фононої (бозонної) взаємодії. Наскільки близький режим протікання струму до спектрального (балістичного чи дифузійного) визначається співвідношенням між розміром точкового контакту d та довжиною вільного пробігу електронів l .

Балістичний режим відповідає нерівності $l_i, l_e \gg d$, де l_i, l_e – непружна й пружна довжини вільного пробігу електронів, що відповідають релаксації по імпульсах та енергії; d – характерний розмір (діаметр) точкового контакту. Електрони рухаються по балістичним прямим у полі електричного потенціалу, зосередженого в області мікрозвуження (рис. 2.1).

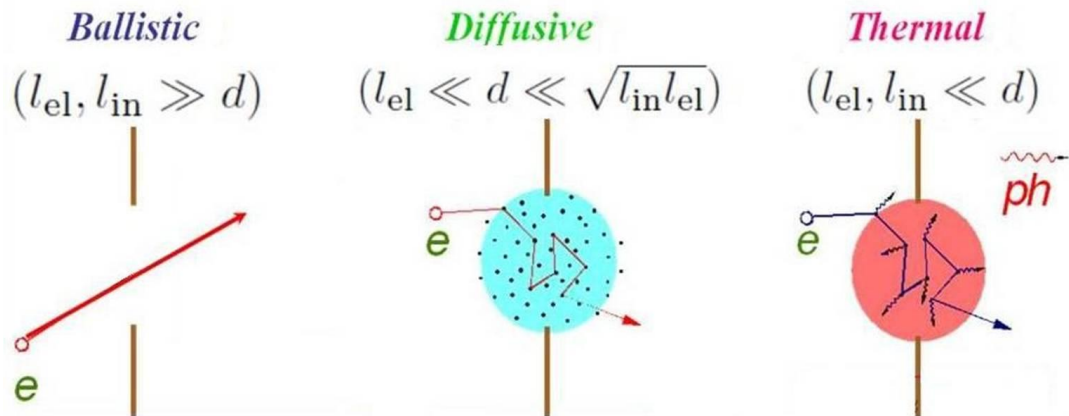


Рисунок 2.1. Траєкторії руху електронів при реалізації балістичного, дифузійного та теплового режимів (зліва направо) [108]

Дифузійний режим реалізується, коли непружна довжина вільного пробігу електронів більша за розмір контакту, а пружна довжина вільного пробігу електронів – менша, згідно з умовою $d \ll l_\theta$, де $l_\theta = \sqrt{(l_i l_e / 3)}$ – непружна дифузійна довжина вільного пробігу електронів. Електрон зазнає кілька актів пружного розсіювання, під час яких у нього змінюється імпульс, але енергія лишається незмінною. У результаті прольоту мікрозвуження електрон здобуває додаткову енергію eV , що відповідає величині прикладеної напруги зміщення. У випадку дифузійного режиму траєкторії електронів мають вигляд ламаних ліній (рис.2.1). У дифузійному режимі інтенсивність мікроконтактних спектрів зменшується в l_i/d раз.

Опір контактів при співвідношенні $l \gg d$, тобто в балістичному режимі, визначається формулою Шарвіна [108]:

$$R_{Sh} = 16\rho l / 3\pi d^2 \quad . \quad (2.5)$$

Опір контактів при довільному співвідношенні між l та d , що характерно для дифузійного режиму, визначається формулою Векслера [108]:

$$R_B = 16\rho l / 3\pi d^2 + \beta\rho / d \quad , \quad (2.6)$$

де β – величина, що приблизно дорівнює 1 при $l_i \ll d$, ρ – питомий опір.

Як видно з (2.5) величина опору балістичного контакту визначається лише його розмірами та не залежить від стану матеріалу.

У випадку проходження електронів через мікрозвуження у спектральному режимі мікроконтактні спектри Янсона точкових контактів демонструють особливості у вигляді чіткого(их) вираженого(их) піка(ів). Зміна диференційного опору $\Delta R/R$ в цьому випадку не перевищує 10-50%. За вказаними критеріями проводилось «розпізнавання» спектрального режиму для оригінальних спектрів, приведених у даній роботі у розділах 4, 5.

2.5. Тепловий режим

На противагу вказаним спектральним режимам у точковому контакті може реалізуватись тепловий режим протікання струму [112, 113], особливо при дослідженні сполук з високим питомим опором. У тепловому режимі $l_i, l_e \ll d$, що призводить до розігріву контакту (рис. 2.1) та збільшення температури в ядрі контакту T_{PC} з ростом напруги на ньому згідно з виразом:

$$T_{PC}^2 = T_{bath}^2 + V^2/4L_0 \quad , \quad (2.7)$$

де T_{bath} – температура ванни, $L_0=2.45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ – число Лоренца.

При цьому вольт-амперна характеристика контакту визначається як:

$$I(V) = Vd \int_0^1 \frac{dx}{\rho(T_{PC}(1-x^2)^{1/2})} \quad . \quad (2.8)$$

Електричний опір контактів в тепловому режимі виражається формулою Максвелла [108]:

$$R_M = \rho/d \quad . \quad (2.9)$$

Як видно з (2.9), у випадку теплового режиму $R_M = \rho(T)/T$, де $T \sim eV$ згідно з виразом (2.7), форма мікроконтактних спектрів dR/dV буде подібна до температурної залежності похідної питомого опору $d\rho/dT$. При цьому зміна диференційного опору $\Delta R/R$ складає понад 50-100%. Щоб однозначно визначити, чи належать отримані мікроконтактні спектри до теплового режиму, проводять теоретичні розрахунки вольт-амперних характеристик та їх перших похідних dV/dI згідно з формулою (2.8) для порівняння з

вимірними спектрами. Для розрахунку використовуються температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ масиву зразка. Для узгодження теоретичних спектрів з експериментальними за формою та абсолютними величинами у розрахунку варіюють та визначають число Лоренца L , залишковий питомий опір досліджуваного зразка ρ_0 та діаметр точкового контакту d . Результати такого аналізу оригінальних спектрів приведені у розділі 5 даної роботи.

2.6. Гетероконтакти

Гетероконтакт – це точковий контакт між двома різними електродами, відмінності між якими можуть стосуватися електронного та фононного спектрів, ступеня чистоти, геометричної форми електродів. Гетероконтакти проявляють ряд особливостей, що відрізняють їх від контактів між однаковими за вищеперахованими показниками металами (гомоконтактів).

Електричний опір гетероконтакту між двома металами (позначеними індексами «1» та «2») визначається сумою вкладів від обох електродів. Для симетричного гетероконтакта двох металів із близькими ферміївськими параметрами опір визначається за формулою [108]:

$$R(T) \approx \frac{16\rho l}{3\pi d^2} + \frac{\rho_1(T) + \rho_2(T)}{2d} \quad . \quad (2.10)$$

Мікроконтактний спектр гетероконтакта представляє суму внесків від обох металів [114, 108]:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dV} \propto v_1 \frac{g_1(\omega)}{v_{F_1}} + v_2 \frac{g_2(\omega)}{v_{F_2}} \quad , \quad (2.11)$$

де v_1, v_2 - відносний об'єм металів у області контакту ($v_1 + v_2=1$), v_{F_1}, v_{F_2} - швидкості Фермі. Парціальний внесок кожного металу в спектр залежить від «сили» електрон-фононної взаємодії та відносного об'єму v_1 та v_2 , що займає метал у контакті. Асиметрія об'ємів v_1 та v_2 призводить до різниці ефективних об'ємів генерації фононів у кожному з металів, що обумовлює різну парціальну інтенсивність їх мікроконтактних спектрів. Різниця в довжинах пружного розсіяння в металах не впливає на співвідношення інтенсивностей мікроконтактних спектрів. Забруднення одного металу

знижує інтенсивність вкладу в мікроконтактний спектр також й від другого чистого металу.

Досліджувані спектри залізовмісних надпровідних сполук, представлені у даній роботі, виміряні переважно для гетероконтактів, і лише в деяких випадках – для гомоконтактів.

У випадку гетероконтакту в тепловому режимі, термоелектрична напруга, обумовлена різницею коефіцієнтів Зеєбека контактуючих металів, призводить до асиметрії вольт-амперної характеристики та її першої похідної відповідно до виразу [108]:

$$\frac{1}{R_0} \left(\frac{dV}{dI} \right)^a \equiv \frac{1}{2R_0} \left(\frac{dV}{dI}_{(V>0)} - \frac{dV}{dI}_{(V<0)} \right) \approx \sqrt{\frac{\rho_1 \rho_2}{(L_{01} \rho_2 + L_{02} \rho_1)(\rho_1 + \rho_2)}} (S_1(T) - S_2(T)) \quad , \quad (2.12)$$

де S_1 , S_2 – коефіцієнти Зеєбека. У підрозділах 5.2 та 5.3 представлено обговорення асиметрії одержуваних dV/dI спектрів.

2.7. Контакти між нормальним металом та надпровідником

Точкові контакти між металом у нормальному стані (N) та надпровідником (S) є потужним інструментом для вивчення надпровідного стану методом мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття [115]. Андреевське відбиття [116, 117] – це явище проходження електрона через N-S границю, що супроводжується його відбиттям від границі зі зміною типу носія на дірку та генеруванням куперівської пари у надпровіднику (рис. 2.2).

Через наявність щілини Δ в енергетичну спектрі надпровідника проникнення електрона з енергією, меншою, ніж надпровідна щілина із нормального металу у надпровідник неможливе. Якщо до N-S контакту прикласти напругу $eV < \Delta$, то електричний струм через контакт за рахунок прямого переходу електронів буде можливим лише завдяки носіям, термічно активованим вище щілини, і буде вкрай малим. У цьому випадку андреевське відбиття є основним механізмом протікання електричного струму через N-S

границю. При $eV > \Delta$ більшість електронів проходять границю над щілиною без перешкод і андреєвське відбиття не спостерігається.

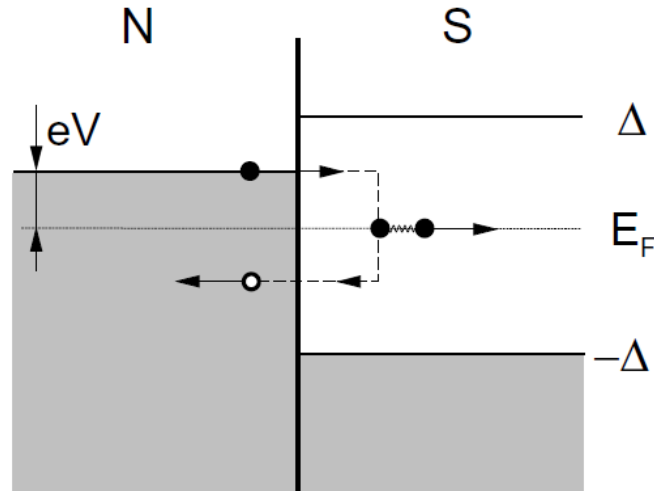


Рисунок 2.2. Схематичне зображення процесу андреєвського відбиття. Чорний кружок позначає електрон, два чорні кружки – куперівську пару, відкритий кружок – дірку, E_F – рівень Фермі [108].

Розрахунок вольт-амперних характеристик точкового N-S контакту у контексті узагальненої моделі андреєвського відбиття зроблено у роботі [118]. Запропонована модель БТК розглядає випадок електрону, налітаючого на N-S границю з боку нормального металу, при зміні провідності контакту від металічної до тунельної. Для опису цих процесів розраховано ймовірності андреєвського відбиття, звичайного відбиття та прямого проходження електрона через границю. Вплив міжфазного розсіювання враховано за допомогою відштовхувального потенціалу на границі, вираженого через параметр сили (висоти) бар'єру Z . Параметр Z може бути пов'язаний з оксидним прошарком на поверхні, а також є мірою пружного розсіювання, викликаного деформацією ґратки або через домішки на поверхні розділу [119, 108]. Зазначені ймовірності виражені як функції енергії та сили бар'єру.

Вольт-амперна характеристика N-S контакту у випадку спектрального режиму, коли розмір контактку d є менший, ніж довжина когерентності ξ , тобто $d \ll \xi$, має вид [118, 120, 108]:

$$I(V) \sim \int_{-\infty}^{\infty} T(\epsilon) [f(\epsilon - eV) - f(\epsilon)] d\epsilon,$$

$$T(\epsilon) = \frac{2\Delta^2}{\epsilon^2 + (\Delta^2 - \epsilon^2)(2Z^2 + 1)^2}, \quad |\epsilon| < \Delta, \quad (2.13)$$

$$T(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{|\epsilon| + \sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2}(2Z^2 + 1)}, \quad |\epsilon| > \Delta,$$

де $f_0(\epsilon)$ - функція розподілу електронів, Δ – надпровідний параметр порядку.

На рис.2.3 представлені перші похідні вольт-амперних характеристик, які називають спектрами диференціального опору dV/dI , отримані за допомогою диференціювання виразу (2.13). Таким чином, при дослідженні N-S контактів для визначення величини надпровідної щілини Δ необхідною умовою є одержання структури подвійних мінімумів на dV/dI спектрах.

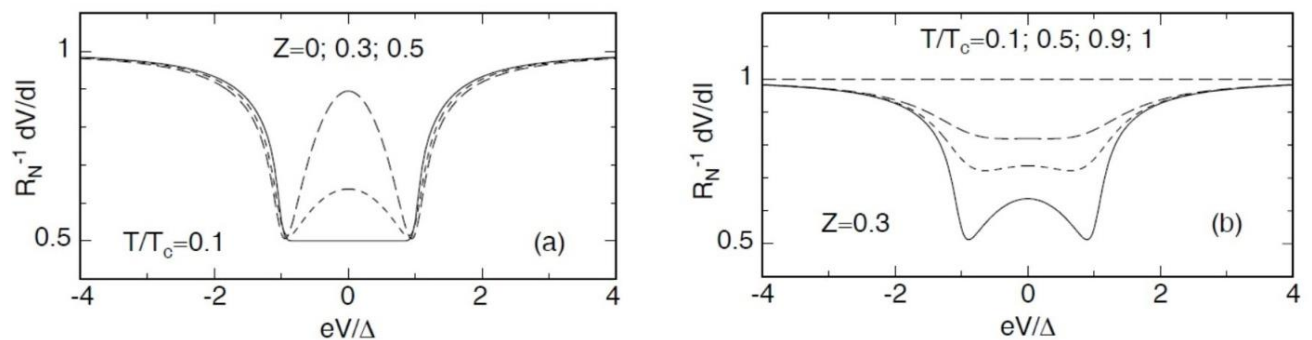


Рисунок 2.3. Спектри диференціального опору, розраховані для різних параметрів Z (а) та у випадку сталої Z при різних температурах (б) [108]. R_N – опір контакту в нормальному стані при нульовій напрузі зміщення.

При подальших розрахунках теоретичних dV/dI спектрів було виявлено деякі розбіжності з вимірними спектрами, і для їх усунення запропоновано введення параметра розмиття (уширення) Γ [121], що враховує непружне розсіювання в області N-S границі внаслідок процесів деградації в поверхневому шарі. У [121] Γ визначають як $\Gamma = \hbar/\tau$, де τ – час життя квазічастинок між зіткненнями.

Розрахунки з визначення величини надпровідної щілини для приведених у даній роботі dV/dI спектрів виконані в рамках розширеної моделі БТК.

2.8. Деталі експерименту

2.8.1. Способи створення точкових контактів

На рис. 2.4 схематично зображені основні способи створення точкових контактів, що використані у даній роботі: «голка-площина» [122], зсувний [123] та м'який способи [124].

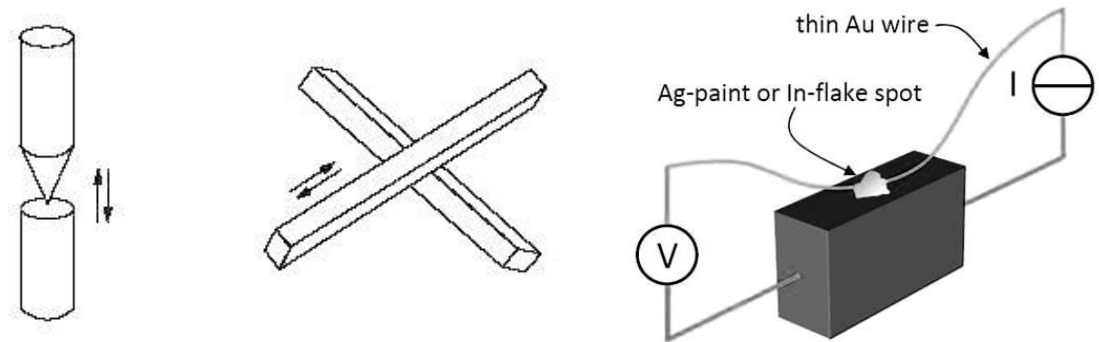


Рисунок 2.4. Основні способи створення точкових контактів (зліва-направо): «голка-площина», зсувні та м'які контакти [108, 124].

Контакти «голка – площина» створювали дотиком вістря одного електрода до поверхні другого. Електроди перед вимірюванням піддавались механічній, а потім хімічній обробці для одержання чистих поверхонь необхідної форми. У цьому випадку радіус кривизни кінця вістря електрода становить зазвичай кілька десятків мікрометрів.

Зсувні контакти отримані шляхом зсуву одного електрода відносно другого, коли два масивних електрода створюють контакт шляхом торкання ребрами. Цей спосіб, як і «голка – площина», простий у застосуванні: електроди зближують до дотику, а потім зсувають один відносно одного. У результаті деформація металу менша, а окислені поверхневі забруднення виносяться з області контакту.

Додатково для зразків FeSe точкові контакти створювались м'яким способом, де контакт утворювався між чистою поверхнею зразка та невеликою краплею срібної пасти в якості контрелектрода. Струм на такий контрелектрод подавали через підведений до краплі тонкий металевий дріт, як показано на рис. 2.4. Незважаючи на досить великий фактичний розмір контрелектрода-краплі порівняно з довжиною вільного пробігу електронів та

довжиною когерентності, м'які контакти можуть надавати добре відтворену спектральну інформацію. Це пояснюється тим, що електричний контакт утворюється через паралельні наноканали між поверхнею зразка та окремими (мікронної величини) зернами срібної пасти. Електричний опір утворених м'яким способом контактів, як правило, вже знаходиться в необхідному діапазоні. Але за необхідності опір можна налаштувати, застосовуючи короткі (≈ 50 мс) імпульси напруги або струму, що впливають на руйнування деяких існуючих мікроконтактів та/або утворення нових шляхом «пробиття» незначного оксидного шару на поверхні обох електродів. М'які контакти, зазвичай, механічно та термічно набагато стабільніші, порівняно з «механічними».

Під час експериментів контакти створювали за допомогою низькотемпературної вставки (рис. 2.5). Всередині закритого циліндра розташований диференціально-гвинтовий механізм для переміщення електродів, до яких підведено по парі сигнальних проводів. Механічні тяги у вигляді тонких коаксіальних трубок, приєднаних до диференціально-гвинтового механізму, дають можливість проводити регулювання контактів ззовні криостата. Температура в області мікроконтакта вимірювалась за допомогою вугільного термометра, розташованого безпосередньо у вставці.

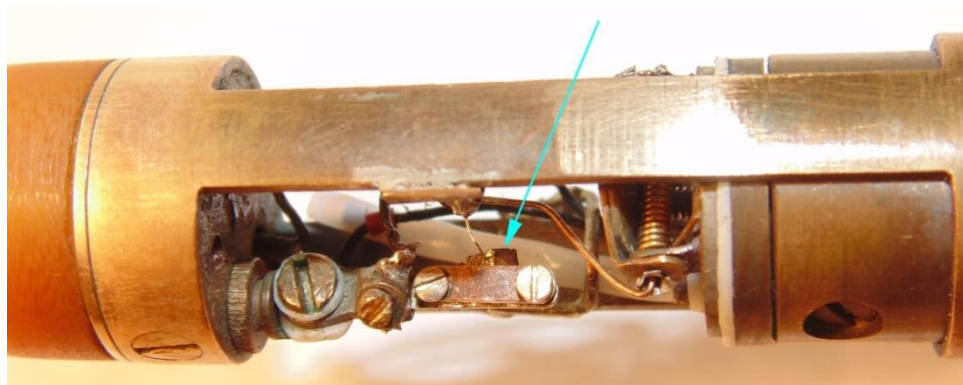


Рисунок 2.5. Експериментальна вставка для створення точкових контактів. Стрілка вказує безпосередньо на контакт зі зразка у формі маленької лусочки та мідного дроту в якості контрелектрода.

2.8.2. Модуляційна методика виміру похідних вольт-амперних характеристик

Одним із широко застосовуваних методів виміру похідних вольт-амперних характеристик є модуляційний метод [108]. Точковий контакт, як нелінійний елемент, перетворює спектр подаваного на нього сигналу. Якщо на точковий контакт подається постійний струм зміщення I та невеликий змінний синусоїдальний струм $i \sin \omega t$, де ω - частота змінного струму, так що $i \ll I$, то повний струм дорівнює $I + i \sin \omega t$. На контакті буде генеруватися змінний сигнал напруги на вихідній частоті ω на подвоєній частоті 2ω і т.д.. Амплітуда першого з них пропорційна першій похідній вольт-амперної характеристики dV/dI , а другого - другій похідній d^2V/dI^2 . Змінюючи струм зміщення I та вимірюючи амплітуду напруги на частотах ω та 2ω , можна одержати хід залежностей dV/dI та d^2V/dI^2 від струму (або напруги) зміщення.

Блок-схема мікроконтактного спектрометра приведена на рис. 2.2.

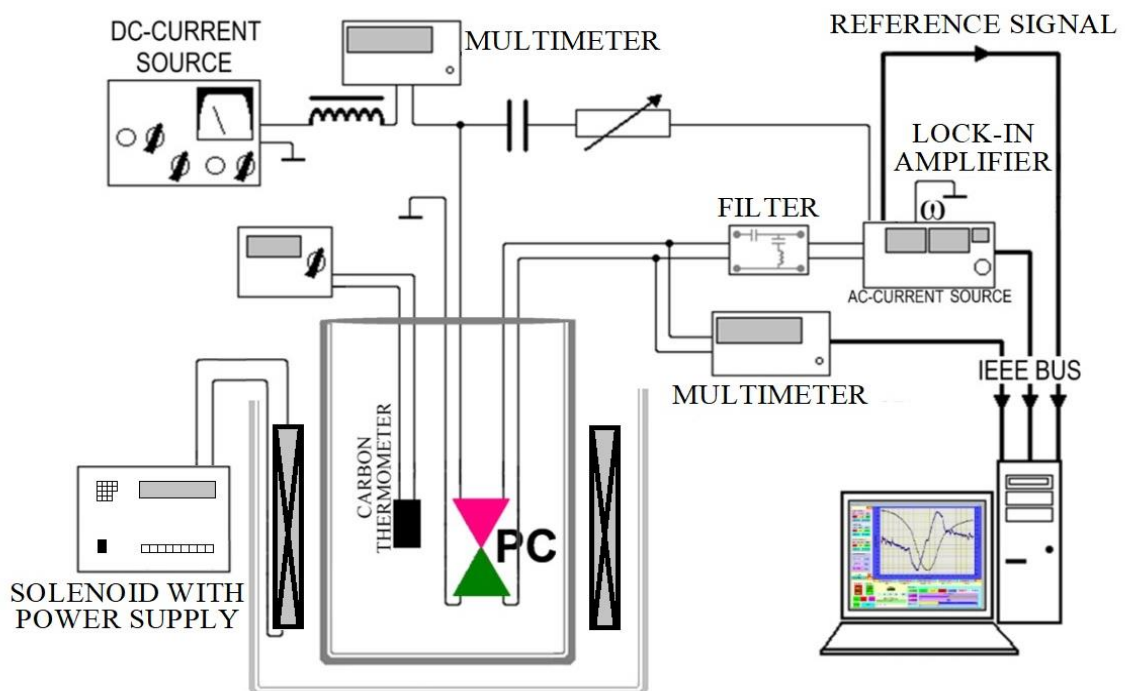


Рисунок 2.6. Блок-схема мікроконтактного спектрометра.

Під час вимірювань точковий контакт (PC) розташовують у проміжному кріостаті, що з'єднаний за допомогою тонкого капіляра із зовнішнім кріостатом із рідким гелієм. Це дозволяє швидко і з меншими

витратами рідкого гелію регулювати температуру вимірювань. Стандартна схема реєстрації дозволяє записувати усі три залежності – $I(V)$, dV/dI та d^2V/dI^2 – одночасно. До стандартної схеми реєстрації входять: джерело розгортки постійного струму на контакті (DC-current source), мультиметри (Multimeter) для виміру постійних і змінних величин напруги та струму, синхронний детектор (Lock-in Amplifier), що реєструє сигнали на частоті модуляції ω та її подвоєній частоті 2ω , із вбудованим генератором змінного струму (AC-current source), який використовується для подачі модулюючого сигналу на заданій частоті та фільтр (Filter). Діапазон робочих температур вимірювальної установки становить 1.6-77 К із можливістю застосування магнітного поля (Solenoid with power supply) до 9 Т.

До точкового контакта підключають чотири сигнальних проводи: одна пара служить електричним ланцюгом, через який на контакт подається струм від джерела постійного струму разом із модуляцією змінного струму від генератора змінного сигналу. За допомогою іншої пари дротів мультиметром вимірюється постійна напруга та малий сигнал змінної напруги, посилений за допомогою малошумного підсилювача. Потім сигнал змінної напруги відновлюється шляхом фазочутливого детектування на основній або на подвоєній частоті. Сигнал змінної напруги (після посилення та детектування) і напруга зміщення передається через інтерфейс IEEE на комп'ютер.

Важливим є вибір частоти модуляції ω . Висока частота $f \sim 100$ кГц значною мірою зменшує $1/f$ шум, але призводить до ємнісних струмів, які викликають труднощі при вимірюванні контактів із опором нижчим, ніж опір з'єднувальних дротів. Зазвичай, частоту вибирають із емпірично визначеного діапазону від 1 до 10 кГц некрратно до частоти мережі (50 Гц) [108].

Модулюючий сигнал відіграє роль одного з факторів розмиття спектральних особливостей, тобто величина змінної компоненти V_1 визначає роздільну здатність техніки. Нескінченно вузька спектральна функція при вимірюванні d^2V/dI^2 спектрів буде розмита в дзвіноподібний максимум шириною $1,22V_\omega$, де $V_\omega = \sqrt{2} V_1$ - амплітуда модулюючої напруги. Як правило,

V_1 не перевищує кількох мілівольт, а величина вимірюваного сигналу, що характеризує нелінійність вольт-амперної характеристики через електрон-фононну взаємодію, становить ~ 1 мкВ. Оскільки чутливість схеми на два порядки вища, це дозволяє надійно реєструвати мікроконтактні спектри.

Роздільна здатність мікроконтактного спектрометра залежить також від температури. Нескінченно вузький пік мікроконтактного спектру при кінцевій температурі перетворюється на дзвіноподібну криву із напівшириною $5,44kT$. Щоб отримати чіткі спектральні особливості, має виконуватись умова $k_B T \ll \hbar \omega_{\max}$, тобто вимірювання мають проводитись при температурі значно нижчій, ніж характерні температури (або енергії $\hbar \omega_{\max}$) збуджень, що спостерігаються.

Результуюча роздільна здатність модуляційного методу мікроконтактної спектроскопії виражається формулою [108]:

$$\delta_2 = [(5.44k_B T/e)^2 + (1.22\sqrt{2} V_1)^2]^{1/2} . \quad (2.14)$$

Оскільки вимірювання проводяться, в основному, при температурах 1,5 К - 4,2 К та модулюючій напрузі 0,3 мВ - 1,5 мВ, роздільна здатність згідно з (2.14) знаходиться в межах від 0.9 mV до 2.9 mV. Така величина є на порядок нижче температури Дебая типових металів, що дозволяє отримати досить детальні спектри електрон-квазічастинкової взаємодії. Щоб розділити тонкі особливості необхідні нижчі температури та модулююча напруга.

Слід зазначити, що роздільна здатність при вимірюванні сигналу на dV/dI спектрах відрізняється від (2.14) для d^2V/dI^2 спектрах [108]:

$$\delta_1 = [(3.53k_B T/e)^2 + (1.73\sqrt{2} V_1)^2]^{1/2} . \quad (2.15)$$

2.8.3. Відбір якісних мікроконтактних спектрів

Спектри, одержані за допомогою мікроконтактної спектроскопії Янсона та мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття, підлягають відбору на балістичні (дифузійні) та теплові за нижчезазначеними показниками [70], що важливо для подальшого аналізу.

1) Для спектрального режиму диференціальний опір контакту має зростати із з ростом напруги зміщення, тобто мати провідність металічного

типу. Це зростання має становити від кількох одиниць до кількох десятків у відсотках при зміні енергії від 0 до $\hbar\omega_{\text{MAX}}$.

2) Інтенсивні піки на dV/dI та d^2V/dI^2 спектрах мають спостерігатися в обмеженому інтервалі енергій та відповідати умові $0 \leq eV \leq \hbar\omega_{\text{MAX}}$ (у більшості випадків порядок величини $\hbar\omega_{\text{MAX}}$ відомий). При більших $\hbar\omega_{\text{MAX}}$ енергіях d^2V/dI^2 функція має виходити на постійне значення (фон), як показано на рис. 2.6 [70].

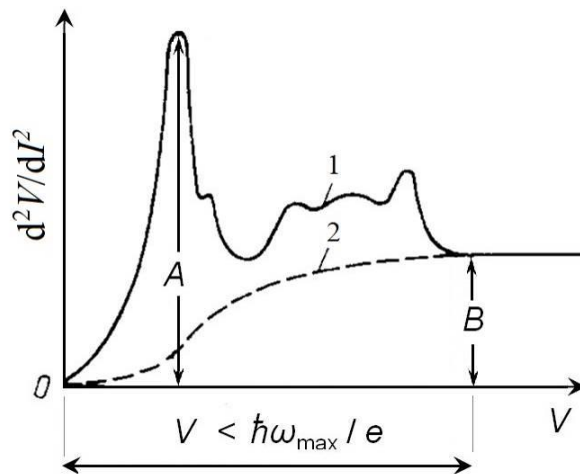


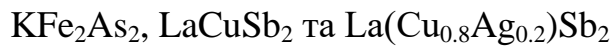
Рисунок 2.7. Схема мікроконтактного d^2V/dI^2 спектра з фоном [70]: 1 – вид d^2V/dI^2 спектра, що містить спектральні особливості; 2 – фон.

3) d^2V/dI^2 спектри при малих порівняно з $\hbar\omega_{\text{MAX}}$ енергіях мають демонструвати монотонний ріст з відсутніми нульовими аномаліями.

4) Максимуми та інші чіткі особливості на d^2V/dI^2 спектрах мають бути відтворювані для різних контактів, виготовлених з одного матеріалу. Це свідчить про наявність дальнього порядку в розташуванні атомів досліджуваного металу в області звуження. Мікроконтактні спектри металу з великою кількістю дефектів характеризуються розмитими максимумами.

Так, усі представлені у даній роботі спектри відбиралися за вищезазначеними показниками якості: наявність виражених інтенсивних особливостей на спектрах, мінімальний рівень нульових аномалій і фона.

РОЗДІЛ 3.

МІКРОКОНТАКТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯНСОНА ЕЛЕКТРОН-БОЗОННОЇ
ВЗАЄМОДІЇ НАДПРОВІДНИХ СПОЛУК

Вивчення електрон-квазічастинкової взаємодії та визначення її ролі у формуванні надпровідного стану є важливим завданням при всебічному дослідженні надпровідних сполук. Одержання прямої експериментальної інформації про функцію електрон-бозонної взаємодії можливо завдяки мікроконтактній спектроскопії Янсона (опис методу надано у підрозділі 2.1).

У даному розділі представлені результати мікроконтактних досліджень низькотемпературних надпровідників KFe_2As_2 , LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$. Дві сполуки із зазначених – KFe_2As_2 та LaCuSb_2 – можна вважати батьківськими: першу – для системи $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ групи 122 залізовмісних надпровідників, а другу – для системи $\text{LaCu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Sb}_2$, спорідненої до 112 групи залізоніктидних сполук. Відтак отримані результати бажано враховувати при побудові мікроскопічної теорії надпровідного стану як для вказаних, так і для споріднених сполук.

3.1. KFe_2As_2

Сполука KFe_2As_2 належить до 122-класу залізовмісних надпровідників та є кінцевим складом ряду твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, серед яких для концентрації $x = 0,4$ досягається найвища критична температура $T_c = 38 \text{ K}$ [22, 125]. Високотемпературна надпровідність системи на основі BaFe_2As_2 виникає при частковому заміщенні йонів Ba йонами K. Таке діркове допування пригнічує перехід у магнітовпорядкований SDW стан, і тим сприяє виникненню надпровідності у деякому інтервалі концентрацій допанта. Окрім того, при $0,2 < x < 0,4$ спостерігається співіснування надпровідної та магнітовпорядкованої фаз.

Передопований KFe_2As_2 можна вважати батьківською сполукою на рівні з BaFe_2As_2 . При низьких температурах ці вихідні сполуки демонструють протилежну поведінку: BaFe_2As_2 не стає надпровідним та проявляє дальній

антиферромагнітний порядок, а KFe_2As_2 переходить у надпровідний стан із відносно низькою критичною температурою переходу $T_c \approx 3,8$ К. Тому вивчення електронних, магнітних та структурних особливостей таких вихідних матеріалів є особливо важливим з огляду на зміну їх властивостей аж до появи надпровідності, що розвивається при допуванні.

Для досліджень у даній роботі використовувались монокристали KFe_2As_2 ($T_c=3.8$ К), синтезовані за допомогою флюсового методу [126, 127] в Інституті твердих тіл та матеріалів (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung), м. Дрезден.

Температурна залежність опору KFe_2As_2 (рис. 3.1), має типову металічну поведінку із низьким значенням залишкового опору. Останній набагато нижчий (на порядок і більше) ніж у «високотемпературних» залізовмісних надпровідників, що підвищує шанси на одержання контактів у балістичному (спектральному) режимі. Про високу якість кристалів свідчать також виражений надпровідний перехід із вимірювань об'ємної магнітної сприйнятливості [126] зразків із тієї ж серії, що використовувались і для наших мікроконтактних вимірювань.

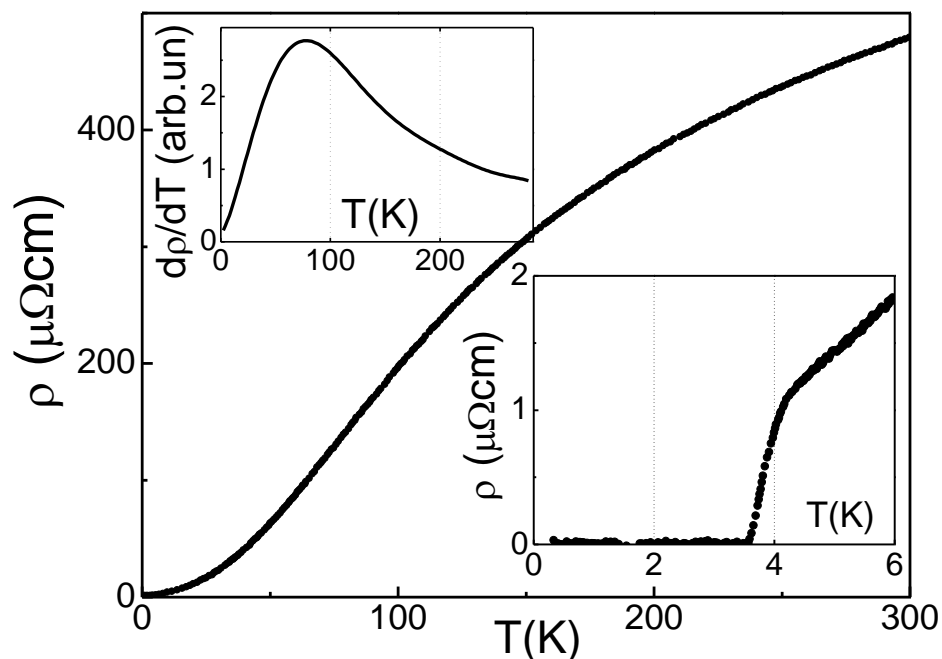


Рисунок 3.1. Температурна залежність питомого опору KFe_2As_2 . Вставка внизу: температурна залежність похідної питомого опору. Вставка вгорі: область переходу в надпровідний стан.

Точкові гетероконтакти на основі KFe_2As_2 створювали способом голка-площина із використанням міді та срібла у якості контрелектродів ($\text{KFe}_2\text{As}_2\text{-Cu}$ та $\text{KFe}_2\text{As}_2\text{-Ag}$). Невеликі розміри кристалів не дозволяли надійно орієнтувати вісі контакту відносно кристалографічних площин досліджуваного кристалу, щоб дослідити анізотропні властивості.

Для запису похідних вольт-амперних характеристик точкових контактів застосовувалась модуляційна методика детектування гармонік модулюючого сигналу.

Мікроконтактні спектри Янсона (d^2V/dI^2 спектри) KFe_2As_2 були виміряні за умови нормального стану досліджуваного зразка, тобто при температурі ванни (4,2 К) вищій за критичну температуру зразка (~ 3.8 К). Пригнічення надпровідного стану за рахунок підвищення температури було зроблено, щоб запобігти прояву на спектрах інтенсивних надпровідних особливостей, що могли б викривити електрон-бозонні особливості.

Одержані спектри поділені на дві групи.

До першої групи належить більшість d^2V/dI^2 спектрів. Для них характерний широкий розмитий максимум, положення якого варіюється від 30 до 60 меВ. У цьому випадку режим протікання струму в контакті є не спектральним, а тепловим, що розглядається у підрозділі 5.1

Друга група спектрів, які добре відтворюються, відповідає спектральному режиму протікання струму (балістичному або дифузійному). Типові d^2V/dI^2 криві для таких точкових контактів показані на рис. 3.2. Приведені спектри подібні та мають виражений максимум при 20 меВ із подальшим виходом на постійний фон. Для цих контактів відносна зміна диференціального опору $\Delta R/R$ із ростом напруги зміщення до границі спектра ($\sim 80\text{-}100$ меВ) не перевищує 10%, що характерно для спектрального режиму.

Важливо відзначити, що d^2V/dI^2 спектри на рис. 3.2 виміряні для точкових контактів $\text{KFe}_2\text{As}_2\text{-Cu}$, тобто з використанням мідного дроту у якості контрелектрода. Тому поперечні фонони міді, розташовані між 15 і 20 меВ [70] могли б також проявлятися на мікроконтактних спектрах.

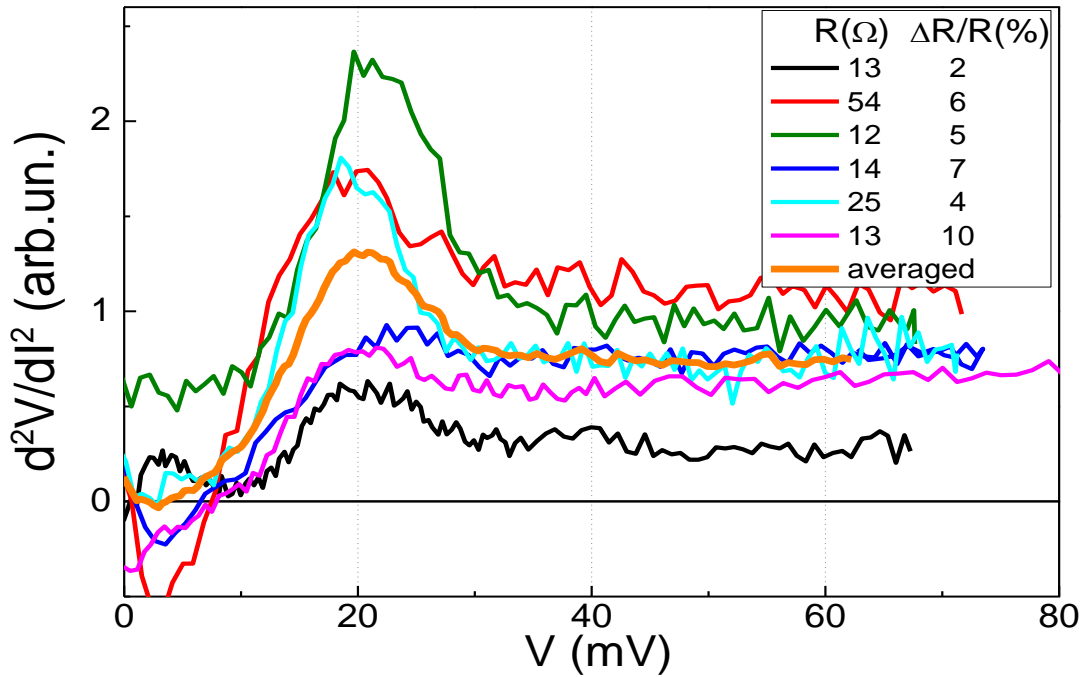


Рисунок 3.2. Мікроконтактні спектри точкових контактів $\text{KFe}_2\text{As}_2\text{-Cu}$, виміряні при 3 К, а також усереднений спектр (жирна крива).

Щоб перевірити, чи пік при 20 меВ не пов'язаний з електрон-фононою взаємодією в міді, проведені додаткові вимірювання зі срібною голкою, для якої максимуми поперечних фононів розташовані при 11-13 меВ [70]. Як видно з рис. 3.3, максимум залишається при тому ж положенні ~ 20 меВ. Отже, цей максимум є спектральною особливістю безпосередньо KFe_2As_2 .

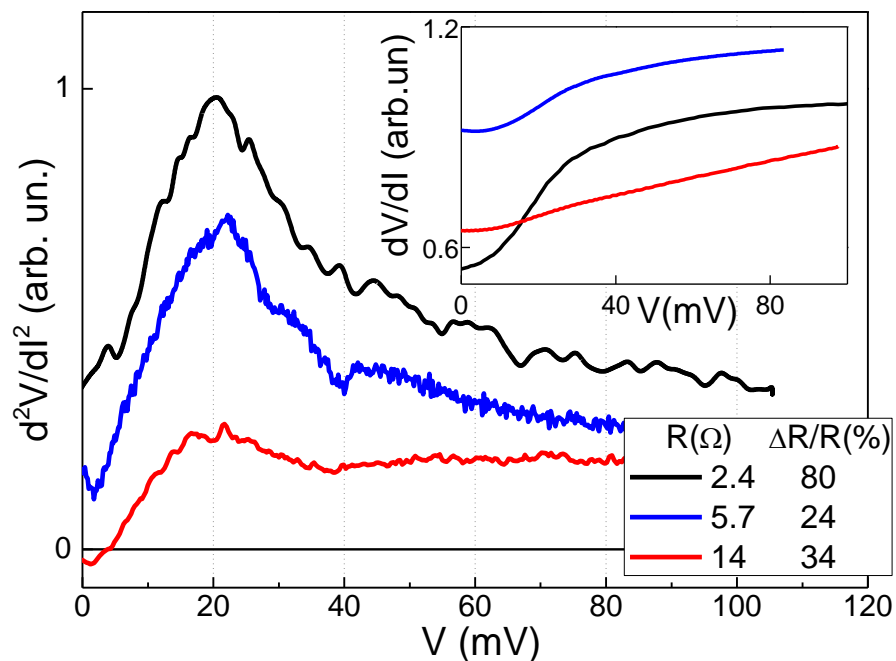


Рисунок 3.3. Мікроконтактні спектри точкових контактів $\text{KFe}_2\text{As}_2\text{-Ag}$, виміряні при 4,2 К. На вставці: спектри диференціального опору dV/dI .

Розглянемо походження спектральних особливостей на d^2V/dI^2 спектрах.

У звичайних надпровідниках електрон-фононна взаємодія є причиною появи подібних піків на мікроконтактних спектрах Янсона. До особливостей на мікроконтактних спектрах, як показано в [128], також можуть призводити й спінові флуктуації (парамагнони). Почнемо розгляд з останніх.

У KFe_2As_2 спектри непружного розсіювання нейтронів проявляють широкий пік при $\omega_0 \sim 8$ меВ при $T = 12$ К [129]. Близька оцінка характеристичної бозонної частоти для спінових флуктуацій може бути також отримана із емпіричної формули $T_c \approx 0.04T_{sf}$ [130]. Це співвідношення задовольняє більшість класів нетрадиційних d -хвилеподібних надпровідників, таких як важкоферміонні сполуки, сполуки на основі плутонію та високотемпературні купрати. Для KFe_2As_2 що має $T_c \approx 4$ К, очікувана T_{sf} становитиме 100 К, що в перерахунку складає ≤ 10 меВ. Це є вдвічі меншою величиною, ніж положення спостережуваного максимуму (20 меВ) на мікроконтактних спектрах Янсона. Таким чином, максимум при 20 меВ не може бути викликаний спіновими флуктуаціями.

Додатково співставимо мікроконтактні дані із результатами СТМ вимірювань [131, 132] сполуки $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ спорідненої до KFe_2As_2 . На тунельних d^2I/dV^2 спектрах $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ спостерігається мінімумом при енергії ~ 21 меВ. Цей мінімум приписують бозонній спін-резонансній моді, яка проявляється на тунельних спектрах сильнозв'язаного надпровідника у надпровідному стані при енергіях, зміщених на величину надпровідної щілини, тобто енергія бозонної моди становить $\Omega = E_{dip} - \Delta$. Звідси результат у ~ 14 меВ, що не відповідає «мікроконтактному» максимуму при 20 меВ. З ARPES вимірювань ізоструктурної сполуки $BaFe_{1.9}Pt_{0.1}As_2$ можна виявити бозонну моду при 15 меВ [133], що знову ближче до попередньо зазначеного результату у 14 меВ, ніж до мікроконтактних особливостей.

Повернемося до розгляду фононного походження спостережуваного максимуму при 20 меВ. Щоб оцінити внесок фононів в мікроконтактний

спектр, розраховано функцію електрон-фононої взаємодії сполуки KFe_2As_2 із залученням теорії функціонала густини та структурних даних (просторова група $I4/mmm$) із [134]. Похибка розрахунків складає $\sim 0,5$ меВ для фононних частот та $\sim 10\%$ для константи електрон-фононої взаємодії. На рис. 3.4 показано розраховані густину фононних станів $F(\omega)$ та спектральну функцію електрон-фононої взаємодії $\alpha^2 F(\omega)$, яка визначається:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N(0)N_k} \sum_{k,q,v} |g_{k,k+q}^v|^2 \delta(\epsilon_k) \delta(\epsilon_{k+q}) \delta(\omega - \omega_q^v) \quad , \quad (3.1)$$

де N_k – число k точок, задіяних у сумі членів послідовності, $N(0)$ – густина станів на спин на рівні Фермі, ω_q^v – фононні частоти.

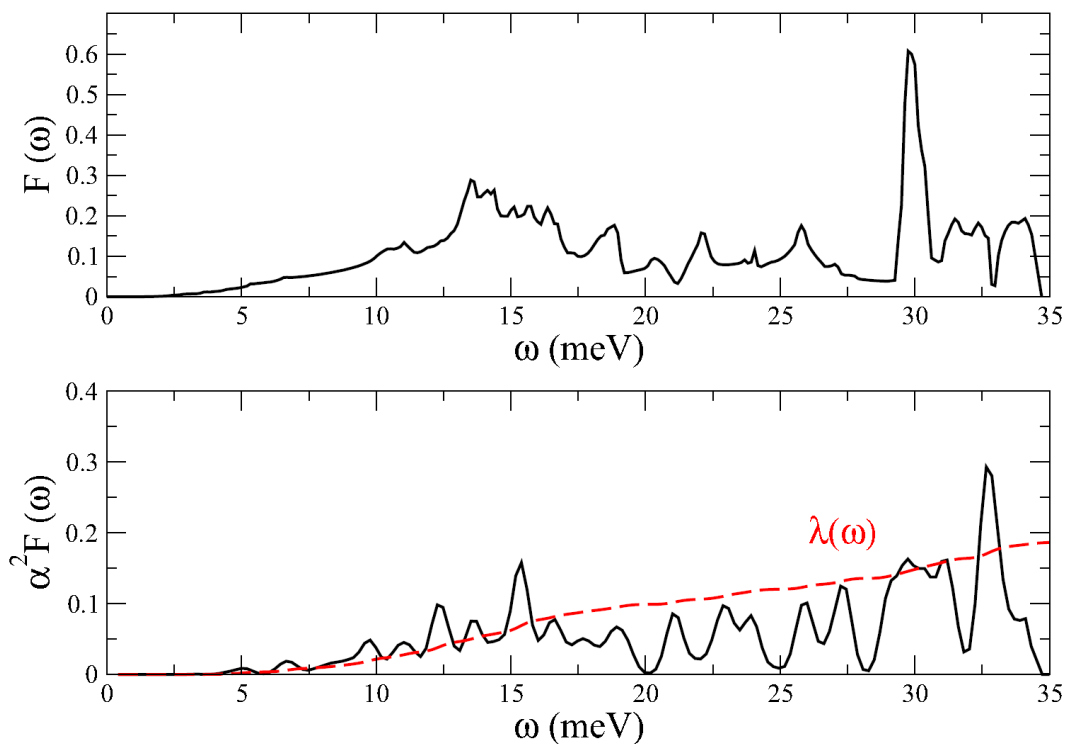


Рисунок 3.4. Розрахований спектр густини фононних станів (вгорі) та електрон-фононої взаємодії (внизу). Пунктирна крива – величина константи електрон-фононої взаємодії, визначеної за формулою (2.3).

Форма густини фононних станів KFe_2As_2 подібна до таких функцій інших представників 122 групи залізовмісних сполук, де зазвичай подовжена до ~ 40 меВ. Високоенергетичні моди відповідають площинним коливанням атомів Fe та As; позаплощинні коливання зосереджені близько 20 меВ, а низькоенергетичні моди (≤ 10 меВ) відповідають коливанням атома K. Такі коливання A_{1g} та B_{1g} у Γ точці відповідають енергіям 24 та 27 меВ відповідно.

Розрахований фононний спектр KFe_2As_2 має температуру Дебая $\theta_D = 261 \pm 6$ К, що добре узгоджується із даними з питомої теплоємності при низьких температурах: $\theta_D = 276 \pm 5$ К [135] та $\theta_D = 274$ К [136]. При врахуванні стиснення кристалічної ґратки KFe_2As_2 при низьких температурах розрахована θ_D буде ще ближчою до визначеної експериментально.

Функція електрон-фононної взаємодії $\alpha^2 F(\omega)$ (рис. 3.4 б) має насичену піками структуру, як для випадку оптимально допованих пніктидів та халькогенідів, де заповнення d орбіталей є близьким до d^6 [69, 137, 138]. Така відносно неструктурована спектральна функція (без кількох чітко виражених максимумів) характерна для сполук зі слабкою електрон-фононою взаємодією. На цьому спектрі KFe_2As_2 спостерігається незначне послаблення взаємодії з позаплощинними коливаннями As, що відповідають енергетичному положенню близько 24 меВ, та суттєве посилення зв'язку з площинними коливаннями Fe і As при високих енергіях близько 30 меВ.

Константа електрон-фононної взаємодії, обчислена за формулою (2.3) інтегруванням до максимальних частот спектру, складає $\lambda = 0,19$. Це значення можна порівняти із величинами λ для оптимально допованих пніктидів [69, 137, 138]. Моді від 15 до 25 меВ задають одну третину від загальної величини λ , тобто $\lambda_{15-25} = 0,05$. Урахування магнітних флуктуацій збільшує значення λ до 0,10 [139]. У результаті, вклад електрон-фононної взаємодії в мікроконтактні спектри Янсона при такій невеликій λ може бути незначний (враховуючи також, що вимірювана функція $\alpha_{PC}^2 F(\omega)$ відрізняється від обчисленої $\alpha^2 F(\omega)$ за рахунок додаткового кінематичного множника, який виділяє процеси розсіювання назад). Опосередкованою ознакою незначного впливу фононів на мікроконтактні спектри KFe_2As_2 є той факт, що на вимірних спектрах не спостерігається будь-якої іншої з розрахованих фононних особливостей із меншою чи більшою енергією.

Отже, розрахунки функції електрон-фононної взаємодії та її порівняння з експериментальними мікроконтактними спектрами Янсона доводять, що максимум при 20 меВ не може бути приписаний фононній моді.

Для пошуку альтернативної моделі були проаналізовані особливості електронної структури досліджуваного зразка, які полягають в наступному. KFe_2As_2 є квазідвовимірним кристалом. Це сполука із сильним дірковим допуванням, тобто Fe має номінальну $d^{5.5}$ конфігурацію, так, що одна із зон, яка частково заповнена в оптимально допованих 122 системах та утворює електронні кишені поверхні Фермі, не зайнята у KFe_2As_2 , але близька до рівня Фермі E_F . Також одна із діркових зон біля Γ точки має форму поперечного перерізу близьку до квадратної (рис. 3.5, а).

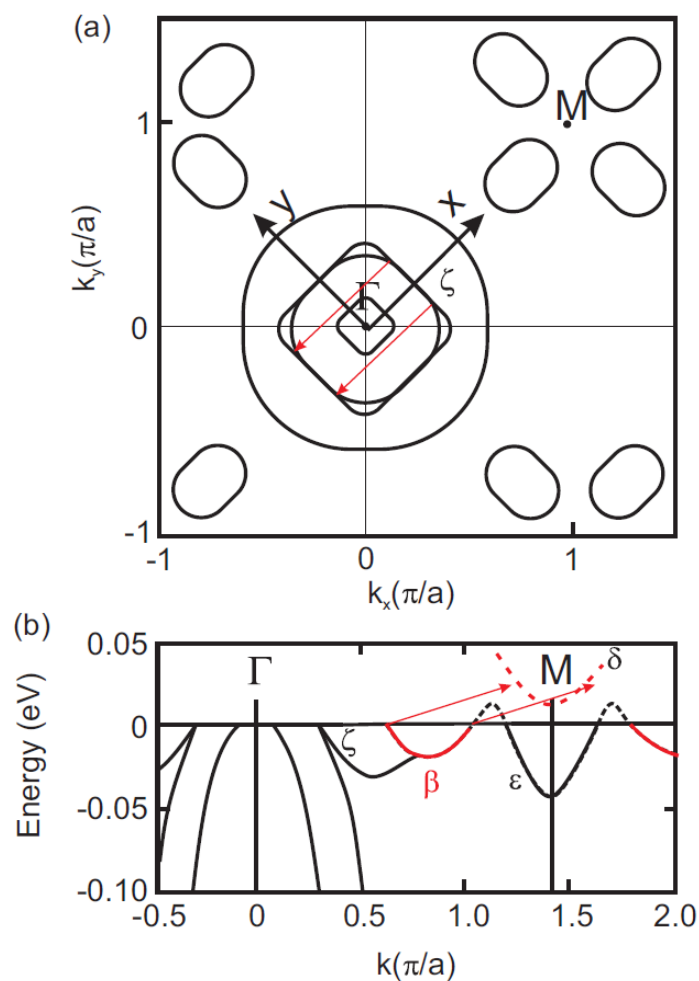


Рисунок 3.5. Поверхня Фермі (а) та зонна структура (b) KFe_2As_2 , розрахована із залученням ARPES даних [140, 141]. Червоні стрілки показують можливі переходи при зворотному розсіюванні електронів (а) та генерацію непрямого «екситону» (b).

У більшості оптимально допованих залізовмісних надпровідників, (тобто із конфігурацією близькою до d^6) поверхня Фермі має діркові та електронні листи, розташовані довкола Γ та M точок зони Бріллюена. Дві

діркові кишені – це зони xz/yz , вироджені у Γ точці, а третя – xy або $3z^2 - r^2$. Навколо M точки дві зони xy та xz/yz формують дві еліптичні кишені з основними вісями вздовж (k_x, k_y) та $(-k_x, k_y)$ напрямків. У KFe_2As_2 ($d^{5.5}$) рівень Фермі зміщений на $\sim 0,2$ еВ нижче, ніж в оптимально допованих сполуках (d^6). Об'єм діркових кишень збільшується, а відтак електронних кишень – зменшується. У M точці дно xz/yz зони, що утворює внутрішню частину подвійних еліптичних електронних листів поверхні Фермі для сполук із d^6 , підняте на кілька десятків меВ над рівнем Фермі. Так, замість подвійного еліпса поверхня Фермі представляє собою чотири маленькі пропелери вздовж (k_x, k_y) та $(-k_x, k_y)$ напрямків. У той же час, одна з xz/yz діркових кишень набуває форми поперечного перерізу близької до квадратної. Така схематична форма поверхні Фермі KFe_2As_2 із трьома великими дірковими кишенями навколо Γ точки та чотири лопасті пропелера навколо M точки та особливості зонної структури даної сполуки представлено на рис. 3.5. Червоними стрілками показано вектор нестінга (суперпозиції) електронно-діркової квадратоподібної (ζ) ділянки поверхні Фермі ($q_\zeta = 2K_F^\zeta$).

Така електронна структура KFe_2As_2 впливає на мікроконтактні спектри наступним чином. Як відомо з теорії мікроконтактної спектроскопії [108] нелінійність вольт-амперної характеристики точкового контакту формують в основному зворотно розсіяні електрони внаслідок їх взаємодії з бозонами. У випадку KFe_2As_2 розсіювання з точки $-K_F^\zeta$ у точку K_F^ζ на ζ листі поверхні Фермі (рис. 3.5 а) суміщене зі збудженням непрямих екситонів із $q_\zeta = 2K_F^\zeta$.

Вздовж напрямку x неглибока xz/yz зона, що утворює зовнішню діркову поверхню Фермі та зовнішні частини пропелерів, може бути практично повністю переміщена на вершину незайнятої електронної зони ε_δ із $q = 2K_F^\zeta$ та $\varepsilon_q \sim 20$ меВ (рис. 3.5 б). Частина цієї неглибокої зони, що лежить нижче рівня Фермі (ε_β), сильно анізотропна та розташована в невеликій області k – простору. Таким чином електронно-діркові збудження в напрямку кишені δ сильно виражені в енергетично-імпульсному просторі і спектр зарядових збуджень KFe_2As_2 стає сильно відмінним від типових ізотропних матеріалів

без таких особливостей, де розсіювання на електронно-дірковому континуумі призводить до позбавленого особливостей внеску у резистивність.

Для визначення внеску цих збуджень у мікроконтактний спектр, розглянемо загальний вираз для зворотного потоку струму [142]:

$$\Delta I \propto -2 \int_0^{\omega=eV} d\epsilon_1 \int_0^{\epsilon_1} d\epsilon_2 \left\langle \left\langle \Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') K(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right\rangle_{\epsilon_1} \right\rangle_{\epsilon_2}, \quad (3.2)$$

де $K(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ - ваговий коефіцієнт, що залежить від вхідного \mathbf{k}' та вихідного імпульсів $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q}$. На K також впливають властивості реального точкового контакту. Для спрощення опису розсіювання електрона всередині ζ зони з однієї сторони поверхні Фермі на протилежну (як показано червоними стрілками на рис. 3.7 a) приймаємо $K(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ за константу. Середнє у (3.2) розраховується так, що $\langle \Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') K(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle_{\epsilon} = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) (\Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') K(\mathbf{k}, \mathbf{k}'))$, тут припускаємо, що $\hbar = e = 1$. Апроксимація швидкості переходу $\Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ між початковим станом $|\mathbf{k}', i\rangle$ та кінцевим станом $|k, f\rangle$ із можливістю генерації непрямих екситонів з енергією $\omega_p(\mathbf{q}) = \epsilon_\delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}) - \epsilon_\beta(\mathbf{p})$, дає:

$$\frac{d^2V}{dI^2} \propto \sum_p \sum_{k,q} \delta(\omega - \epsilon_k) \delta(\epsilon_{k+q}) \delta(\epsilon_\zeta(\mathbf{k}) - \epsilon_\zeta(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \omega_p(\mathbf{q})) \quad , \quad (3.3)$$

Вводимо аналітичну апроксимацію для дисперсії відповідних зон. Для ζ зони припускаємо лінійну дисперсію: $\epsilon_\zeta(\mathbf{k}) = v_{F\zeta}(k_x - K_F^\zeta)$, для δ зони – параболічний спектр довкола M точки: $\epsilon_\delta(\mathbf{k} + \mathbf{K}_M) = k^2/2m - \mu + E_a$. Апроксимуємо дисперсію електроноподібної кишені β довкола $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_M - 2\mathbf{K}_F^\zeta + \Delta\mathbf{q}$ та подовжуємо її у напрямку k_x, k_y , як $\epsilon_\beta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = k_x^2/2m - k_y^2/2m^* - \mu$. Припускаючи, що $m^* \gg m$, нехтуємо доданком $k_y^2/2m^*$ у виразі кінетичної енергії. Прямий розрахунок дає:

$$\frac{d^2V}{dI^2} \propto \frac{1}{\omega + v_{F_0} / v_F \Delta E} \operatorname{Re} \left\{ \left[\omega \left(1 + \frac{v_F}{v_{F_0}} \right) - E_a + \Delta E + \frac{1}{4E_0} \left(\omega + \frac{v_{F_0}}{v_F} \Delta E \right)^2 \right]^{1/2} - \left[\omega \left(1 - \frac{v_F}{v_{F_0}} \right) - E_a - \Delta E + \frac{1}{4E_0} \left(\omega + \frac{v_{F_0}}{v_F} \Delta E \right)^2 \right] \right\}, \quad (3.4)$$

де $v_F = p_F/m$ – Фермі швидкість носіїв в зоні β , $\Delta E = v_F \Delta q$, та $E_0 = 0.5 m v_{F_0}^2$. Зарядові збудження («екситони») призводять до росту диференціальної

провідності, що різко починається при $\omega \sim E_a$ та припиняється при високих енергіях $1/\sqrt{\omega}$. Вираз (3.4) добре описує поведінку експериментальних мікроконтактних спектрів на максимумі й далі.

Для опису спектрів при низьких енергіях враховується додатковий внесок у зворотний потік струму від спінових флуктуацій. Емпірична спектральна густина визначається як:

$$B(\omega) = \frac{\omega_0}{\pi} \frac{\omega}{\omega^2 + \omega_0^2} \quad . \quad (3.5)$$

Задаємо значення $\omega_0 = 8$ меВ, узяті з даних непружного розсіяння нейтронів при $T = 12$ К [143, 144]. Тут важливим є асимптотична поведінка $B(\omega) \propto \omega^{-1}$ для $\omega \gg \omega_0$. Так, загальна диференціальна провідність має вид:

$$\frac{d^2V}{dI^2} = A \left[B \frac{\omega_0}{\pi} \frac{\omega}{\omega^2 + \omega_0^2} + \frac{1}{\omega + v_{F_0} / v_F \Delta E} \times \text{Re} \left\{ \left[\omega \left(1 + \frac{v_F}{v_{F_0}} \right) - E_a + \Delta E + \frac{1}{4E_0} \left(\omega + \frac{v_{F_0}}{v_F} \Delta E \right)^2 \right]^{1/2} - \right. \right. \\ \left. \left. - \left[\omega \left(1 - \frac{v_F}{v_{F_0}} \right) - E_a - \Delta E + \frac{1}{4E_0} \left(\omega + \frac{v_{F_0}}{v_F} \Delta E \right)^2 \right] \right\} \right], \quad (3.6)$$

де A та B – коефіцієнти, які враховують (невизначену) область контакту та відносну величину «екситонного» та спін-флуктуаційного внеску до спектральної функції, $E_0 = 120$ меВ.

На рис. 3.6 показано узгодження вимірних мікроконтактних спектрів та розрахованої кривої згідно з (3.6), де $A=22$, $B=0,25$, $v_F/v_{F_0}=0,3$, $E_a=18$ меВ, $\Delta E=-3$ меВ. Теоретичний спектр добре накладається на експериментальні спектри двох контактів $KFe_2As_2 - Ag$ із різним опором. Це підтверджує запропонований механізм зарядового збудження («екситонний» механізм) та спростовує зв'язок піка при 20 меВ із фононами.

Оцінимо екситонний внесок у загальну константу спарювання для електрон-бозонної взаємодії.

Немагнітні «екситони» конкурують зі спіновими флуктуаціями, тому очікується, що

$$\lambda_{ph} + \lambda_{exc} < \lambda_{sf} \quad . \quad (3.7)$$

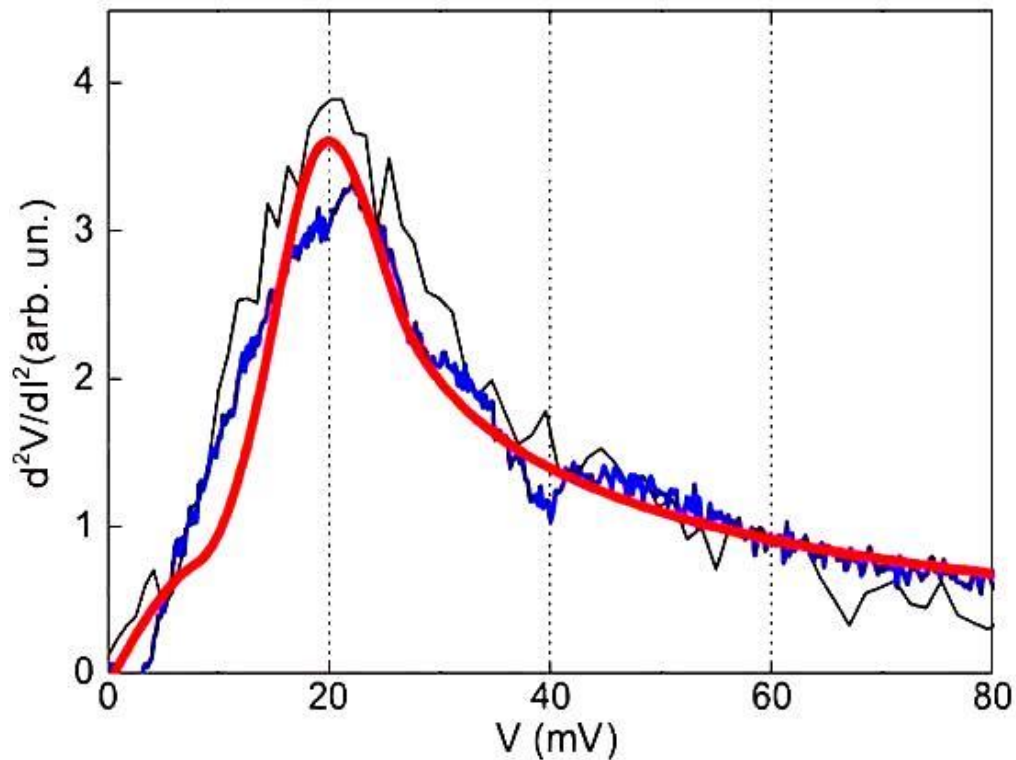


Рисунок 3.6. Мікроконтактні спектри Янсона (синя та чорна криві) точкових контактів $\text{KFe}_2\text{As}_2\text{-Ag}$ з $R = 2,4$ Ом та $5,7$ Ом, виміряні при $T = 4,2$ К, у порівнянні з теоретичним спектром (гладка крива), розрахованим згідно з виразом (3.6).

Підставляємо розрахункове $\lambda_{ph} \approx 0,15-0,2$ та виведене з аналізу Еліашберга [127, 135] $\lambda_{sf} \approx 0,6-0,8$, у нерівність (3.7). Отримуємо верхню границю значень $\lambda_{exc} < 0,4-0,45$. Ця оцінка передбачає лише синглетні екситони. У випадку триплетних екситонів спостережуваний пік був би особливим типом спінових флуктуацій, видимих на спектрах розсіювання магнітних непружних нейтронів при низьких температурах. Згідно з даними розсіювання нейтронів при $T = 5$ К для KFe_2As_2 у [143] для магнітних збуджень практично відсутня спектральна вага вище 20 меВ. Таким чином, сценарій магнітних екситонів є малоімовірним.

Так, до існуючих моделей фононних, спінових та орбітальних збуджень у залізовмісних надпровідниках додається нефононний та немагнітний «екситонний» сценарій із проаналізованих мікроконтактних спектрів Янсона KFe_2As_2 .

3.2. LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$

Слідом за відкриттям залізовмісних надпровідників спостерігався подальший пошук нових систем із високотемпературною надпровідністю, що дозволив отримати нові надпровідні системи, які можна вважати хімічними аналогами залізних пніктидів та халькогенідів. В якості прикладів таких систем можна навести: BaNi_2As_2 , SrNi_2As_2 , SrPt_2As_2 , SrPtAs , $(\text{Sr}/\text{Ca}/\text{La})\text{APt}_3\text{P}$ та $(\text{Sr}/\text{Ca}/\text{Ba})\text{Pd}_2\text{As}_2$ [144]. Однак усі зазначені системи показували низькі критичні температури, що не перевищували 8.4 К у SrPt_3P . Тому дослідження таких низькотемпературних надпровідних аналогів залізовмісних сполук проводились з метою порівняти їх характеристики із залізовмісними надпровідниками, щоб виявити або довести відсутність критеріїв (структури, електронної структури, механізму спарювання), оптимальних з точки зору високотемпературної надпровідності.

Із тих самих причин позжвавились дослідження існуючих надпровідних систем, близьких до надпровідників на основі заліза. Одними з таких є ряд потрійних рідкісноземельних антимоїдів RETSb_2 (RE – рідкісноземельний метал, T – перехідний метал), споріднених до 112-класу залізовмісних матеріалів [27, 145-148]. Останні цікаві тим, що мають досить високу критичну температуру, що досягає найвищого значення в 47 К для допованої стибієм системи $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeAs}_2$ [147]. Як і залізовмісні 112-системи, RETSb_2 містять рідкісноземельний елемент та пніктоген, але не містять заліза, та кристалізуються в таку ж тетрагональну структуру P4/nmm , притаманну для 112-класу залізнадпровідників, для яких характерні шари з зигзагоподібних ланцюгів арсену (рис. 1.1). До RETSb_2 групи відносять системи LaNiSb_2 , LaCuSb_2 , LaPdSb_2 , що ретельно досліджували на предмет структурних [149, 150], магнітних, транспортних [151, 152, 153] та термоелектричних [154] властивостей.

У даній роботі представлено вивчення мікроконтактних спектрів Янсона сполук LaCuAgSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$, з яких можна отримати інформацію про процеси розсіювання електронів провідності та їх взаємодію

з іншими квазічастинковими збудженнями, що в подальшому може допомогти в розумінні природи надпровідного стану в таких матеріалах.

Високоякісні монокристали LaCuAgSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ синтезовані в Інституті низьких температур та структурних досліджень (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN), м. Вроцлав, за допомогою флюсового методу як описано в [153]. Зразки демонструють типову металічну поведінку питомого опору та стають надпровідними нижче $T_c=1$ К для LaCuSb_2 (рис.3.7) та $T_c=0,5$ К та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$. Параметр співвідношення залишкової резистивності $RRR=R_{300K}/R_{1K}$ для LaCuSb_2 становить ~ 8 , що трохи вище цього ж параметру в одній із перших публікацій [155] та свідчить про високу якість кристалів.

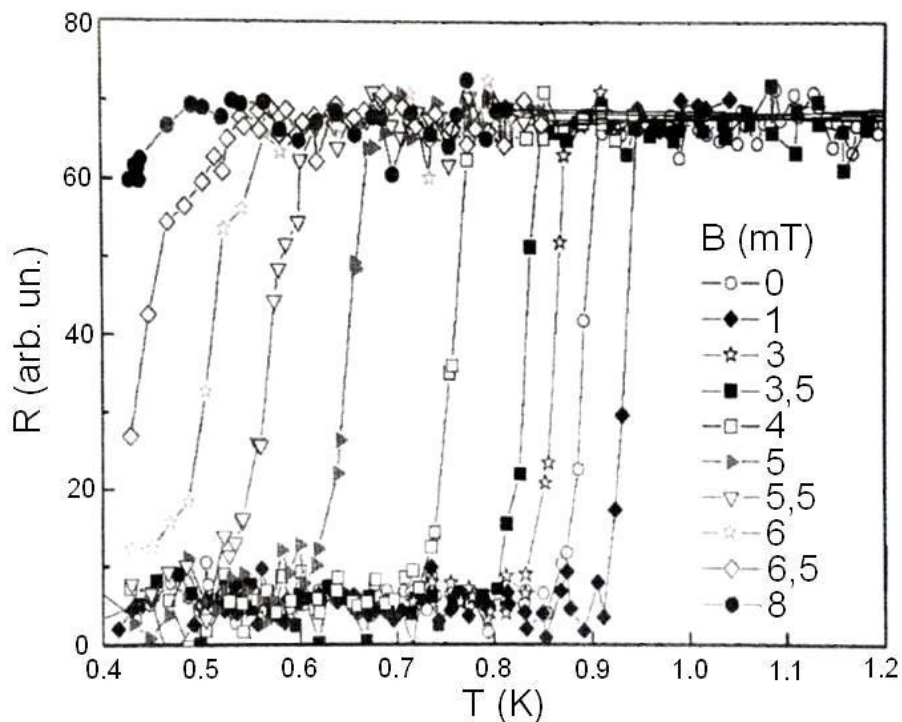


Рисунок 3.7. Температурна залежність опору R сполуки LaCuSb_2 , виміряна при різних величинах зовнішнього магнітного поля B .

Точкові контакти на основі LaCuAgSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ формували способом голка-площина. Попередньо поверхню зразків очищували скальпелем. Для гетерокontaktів в якості контрелектроду застосовували тонкий загострений дріт із міді або срібла. Для гомокontaktів підводили одну до одної сколоті скальпелем поверхні зразків. Опір таких kontaktів знаходився в діапазоні від кількох Ом до десятків Ом, що відповідає діаметру

контактів від кількох одиниць до сотень нанометрів згідно з виразом (2.5). Величина ρl , використана для розрахунку за формулою (2.5), взята як для міді $\rho l = 5,3 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$, оскільки розрахована у роботі [151] енергія Фермі ($\approx 7,1$ еВ) LaCuSb_2 та енергія Фермі міді майже однакові.

Мікроконтактні спектри Янсона точкових контакти на основі LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ вимірювали при температурі 4.2 К, яка є вищою за температуру надпровідного переходу обох зразків. Тобто дані надпровідні матеріали досліджувались у нормальному стані, щоб більш інтенсивні ефекти андреєвського відбиття не накладались на спектральні особливості електрон-квазічастинкової взаємодії, закриваючи останні. Перші та другі похідні вольт-амперних характеристик контактів (dV/dI та d^2V/dI^2) записували шляхом детектування першої та другої гармоніки модулюючого сигналу.

Диференціальний опір $dV/dI(V)$ таких контактів (вставки на рис. 3.8, 3.9) демонструє металічну поведінку з низьким значенням параметра $\Delta R/R$, що є одним із критеріїв спектрального режиму.

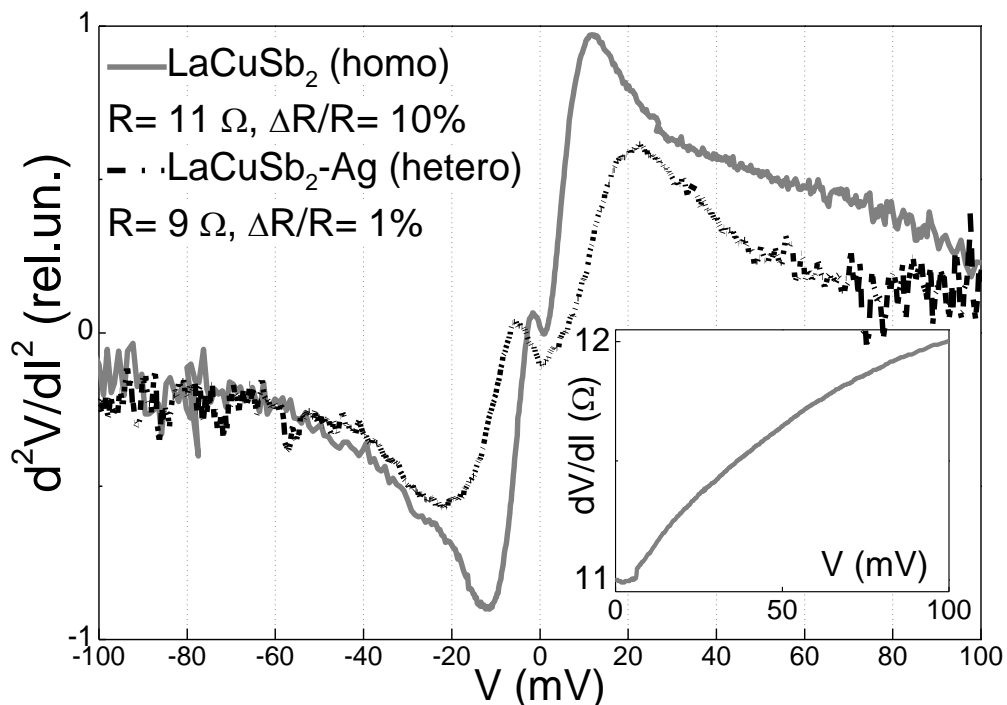


Рисунок 3.8. Мікроконтактні спектри двох точкових контактів на основі LaCuSb_2 , одержані при 4.2К. Вставка: диференціальний опір dV/dI контакту з $R = 11$ Ом.

Мікроконтактні спектри LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ показують один виражений максимум у діапазоні 10 - 20 меВ від одного контакту до іншого

для обох зразків (рис. 3.8, 3.9, 3.10, основні панелі). Поява вираженого максимуму при кінцевих значеннях напруги зміщення відносно загальної інтенсивності спектру з подальшим виходом на фон також є підтвердженням спектрального режиму.

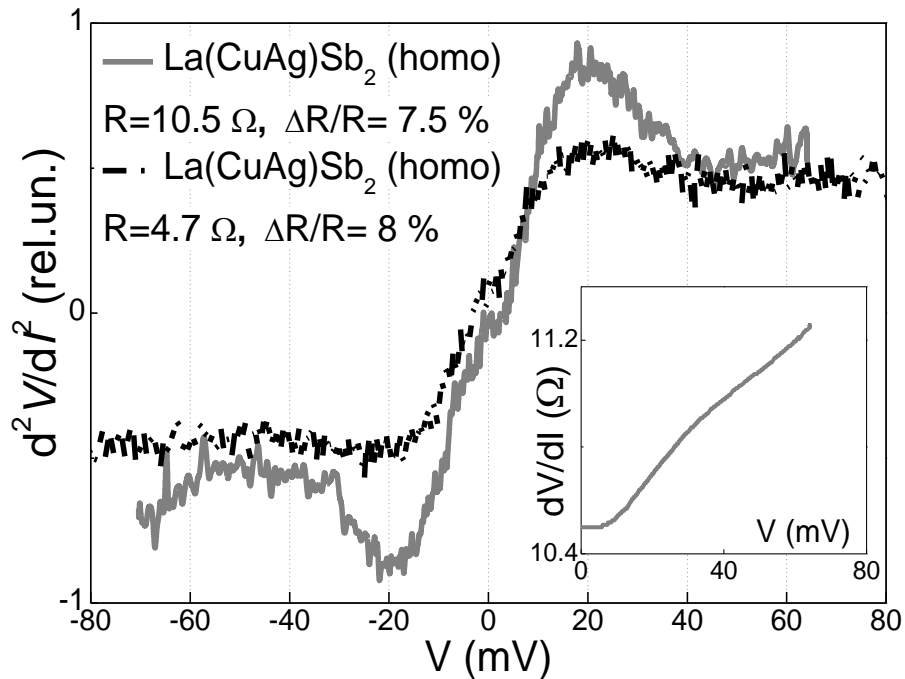


Рисунок 3.9. Мікроконтактні спектри двох точкових контактів на основі $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ одержані при 4.2К. Вставка: диференціальний опір dV/dI контакту з $R=10,5$ Ом.

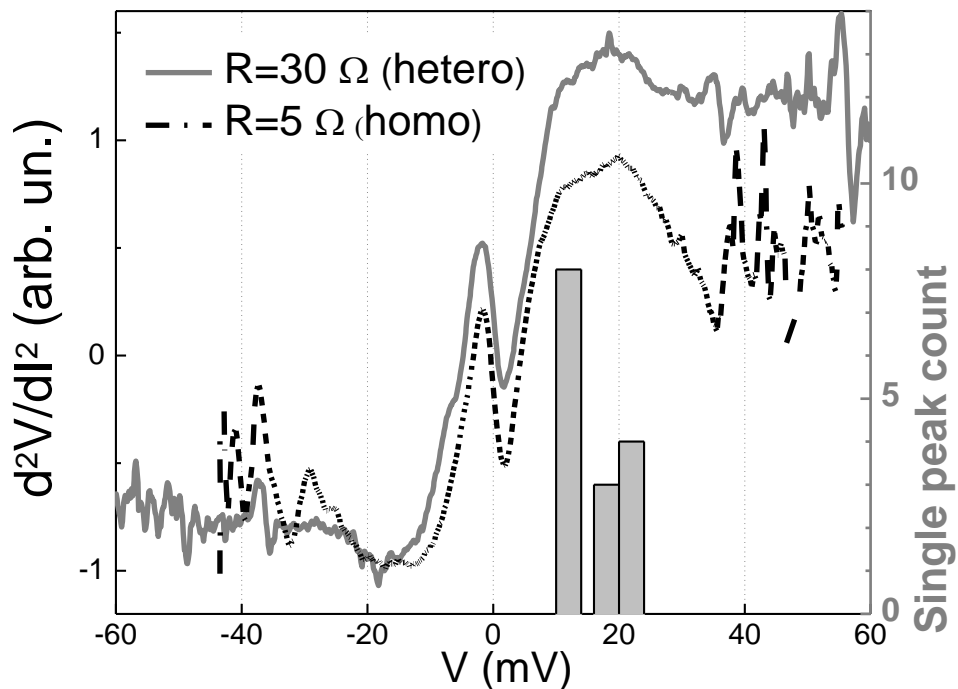


Рисунок 3.10. Два мікроконтактних спектри контактів на основі LaCuSb_2 , виміряні при 4,2 К. Статистичні дані щодо положень максимуму для гомоконтактів на основі LaCuSb_2

Щоб перевірити, що мікроконтактні спектри відображають спектральні особливості саме зразка та не пов'язані із внеском від мідного (в діапазоні 15-20 меВ) чи срібного (11-13 меВ) [70] контрелектрода у випадку гетероконтактів, для кожного зразка проводились вимірювання як з мідною, так і зі срібною голкою, а також вимірювання гомоконтактів. Спектри гомоконтактів демонструють таку ж варіативність та особливості при тих же енергіях, що й у випадку гетероконтактів, що свідчить про незначний внесок благородних металів у мікроконтактні спектри.

Варіювання положення максимуму в діапазоні від 10 до 20 меВ, (статистичні дані на рис. 3.10) обумовлено сильною анізотропією в досліджуваних шаруватих матеріалах. Ці максимуми, що проявляються при характерних енергіях фононних частот у металах, можуть бути пов'язані з електрон-фононною взаємодією в досліджуваних сполуках. Вимірювання у магнітному полі (рис. 3.11) не змінює форми і положення піків, що свідчить на користь їх фононного характеру.

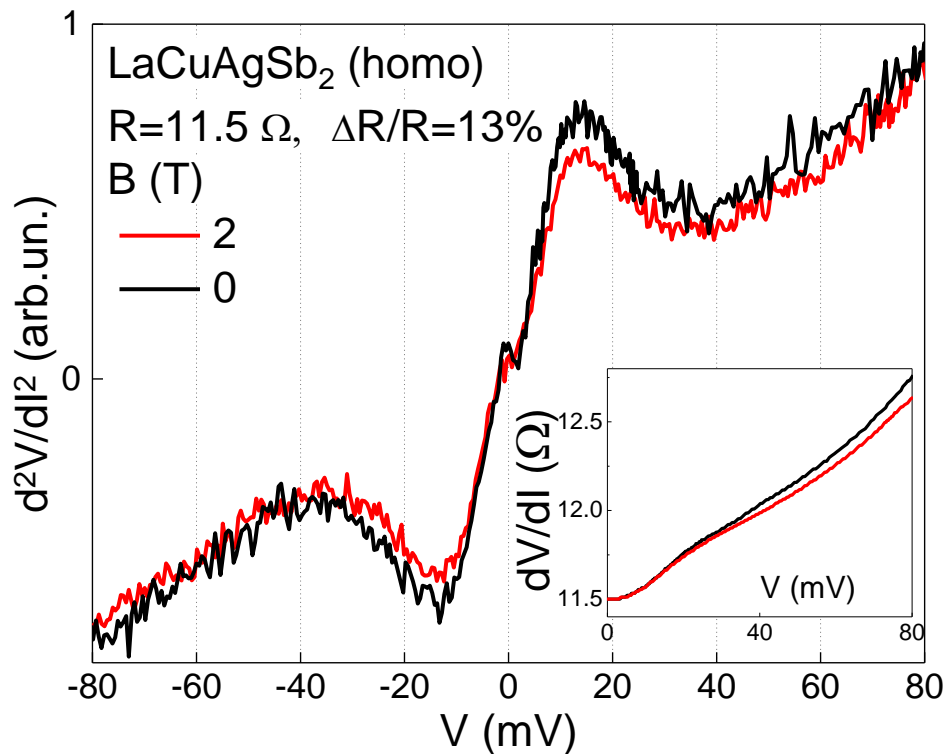


Рисунок 3.11. Мікроконтактні спектри точкового контакту на основі $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$, виміряні при 4.2 К без магнітного поля та в магнітному полі 2 Тл. Вставка: диференціальний опір dV/dI відповідно до кривих на основній панелі.

Загалом, відмінностей між мікроконтактними спектрами зразків LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ не виявлено через високу варіативність спектрів для кожної сполуки окремо, тобто анізотропія спектрів є сильнішою, ніж різниця у характерних фононних частотах між зразками.

Іншими особливостями на деяких мікроконтактних спектрах LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ є прояв інтенсивної N-подібної нульової аномалії при $V=0$ (як, наприклад, на рис. 3.10). Ця функція на d^2V/dI^2 відповідає максимуму на спектрах диференціального опору dV/dI при нульовій напрузі зміщення. Найбільш вірогідною причиною цієї аномалії є ефект Кондо, тобто зростання опору металу при розсіюванні носіїв на магнітних домішках, або наявність дворівневих систем у випадку сильного розупорядкування [108]. Незалежно, яка з двох – причина виникнення нульової аномалії, це вказує на неідеальну структуру кристала на поверхні під точковим контактом.

Відсутність характерних особливостей за основним максимумом на мікроконтактних спектрах дозволяє оцінити енергію Дебая, що становить близько 40 меВ. Це значно більше, ніж величина температури Дебая 151 К (≈ 13 меВ), оцінена із вимірювань питомої теплоємності в роботі [152]. Цікаво, що мікроконтактні спектри схожої потрійної сполуки LaCu_2Si_2 також мають головний максимум у подібному діапазоні 10 - 20 меВ та енергію Дебая ~ 40 меВ [156], хоча ця система має відмінну кристалічну структуру.

Для LaCuSb_2 проведена оцінка константи електрон-фононної взаємодії λ згідно з виразом (2.3), де α^2F ($\epsilon = eV$) розрахована згідно з (2.1), а величина швидкості Фермі v_F взята як у міді (з тих самих міркувань, що й параметр ρl , про що зазначено вище). Максимальне значення константи електрон-фононної взаємодії становить $0,20 \pm 0,03$. Це значення відповідає нижній границі значень λ , оскільки узяті для розрахунку спектри показують скоріше дифузійний режим із широкими фононними максимумами, ніж балістичний режим із чіткими особливостями [108].

Додатково до мікроконтактних спектрів Янсона розглянемо деякі спектри диференціального опору dV/dI точкових контактів на основі

LaCuSb₂, на яких спостерігається гострий мінімум при нульовій напрузі зміщення (рис.3.12). Мінімум зникає при температурі ~6 К, та, вірогідно, пов'язаний з надпровідністю в ядрі точкового контакту. Друга похідна в цьому випадку не показує спектральних особливостей (рис.3.12 вставка), тобто матеріал у точковому контакті неупорядкований.

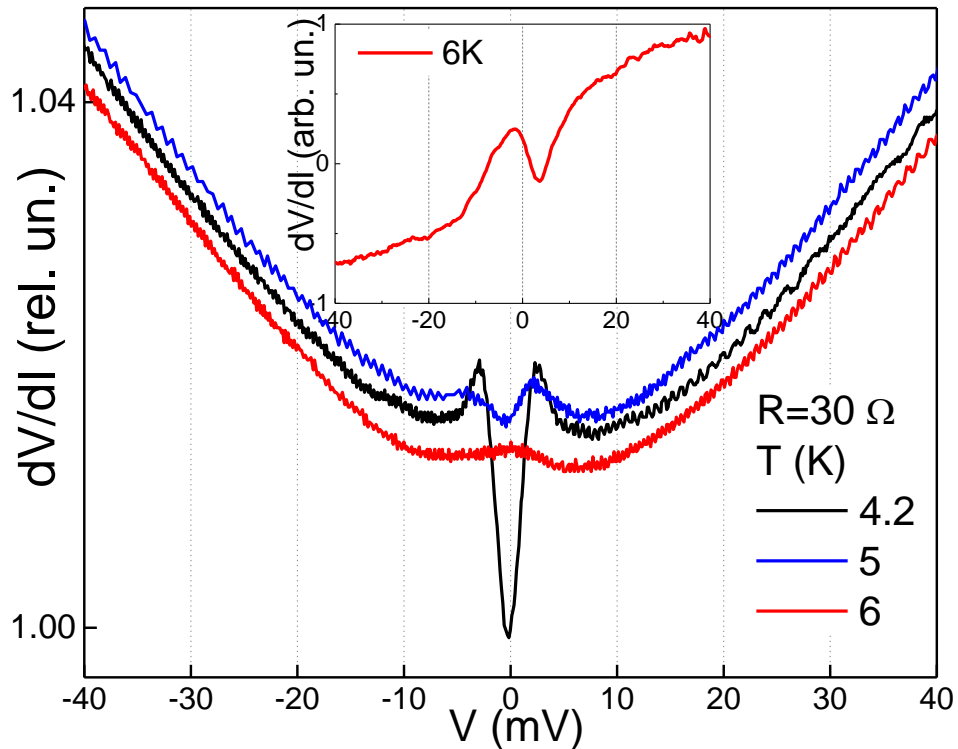


Рисунок 3.12. Температурна серія dV/dI спектрів точкових контактів на основі LaCuSb₂. Вставка: відповідний мікроконтактний спектр d^2V/dI^2 , виміряний при $T=6$ К.

Температура надпровідного переходу досліджуваного LaCuSb₂ становить ~1 К. Відомо, що La із кубічною кристалічною структурою має $T_c=6,3$ К, а з гексагональною – $T_c\approx 4,9$ К [157]. Отже, цей мінімум може бути пов'язаний із надпровідним кластером La або через зростання T_c у LaCuSb₂ через тиск контрелектрода на зразок при формуванні контактів голка-площина, що потребує додаткових досліджень.

Висновки до розділу 3

Методом мікроконтактної спектроскопії Янсона вивчено особливості електрон-квазічастинкової взаємодії в низькотемпературних надпровідних монокристалах KFe₂As₂, LaCuSb₂ та La(Cu_{0.8}Ag_{0.2})Sb₂ у нормальному стані.

Отримані мікроконтактні спектри Янсона електрон-бозонної взаємодії в KFe_2As_2 демонструють виражений одноосібний максимум при 20 меВ. Для пояснення 20 мВ піку запропоновано альтернативний нефононний механізм. Беручи до уваги специфіку зонної структури KFe_2As_2 , де одна з електронних зон знаходиться приблизно на 20 мВ вище рівня Фермі, для пояснення природи цього піку розроблена модель непрямих екситонних збуджень, яка описує експериментальні результати.

Таким чином, знайдено свідчення про наявність додаткових бозонних збуджень в KFe_2As_2 , крім тих, які, як правило, обговорюються в літературі (фононних, спінових і орбітальних флуктуацій).

Для сполук LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ на мікроконтактних спектрах Янсона виявлено виражений максимум зі змінним положенням в діапазоні 10 – 20 меВ. Встановлено, що цей максимум викликаний електрон-фононною взаємодією, а варіювання його положення пов'язано з анізотропією фононного спектра цих сполук. Для обох сполук оцінена величина енергії Дебая, що становить близько 40 меВ. Для сполуки LaCuSb_2 розраховано константу електрон-фононної взаємодії, нижня границя значень якої складає $0,20 \pm 0,03$.

Отримані результати корисно враховувати при побудові мікроскопічної теорії надпровідного стану в даних та споріднених сполуках.

РОЗДІЛ 4. СПЕКТРОСКОПІЯ АНДРЕЄВСЬКОГО ВІДБИТТЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ НАДПРОВІДНИХ СПОЛУК

Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття є потужним методом вивчення характеристик надпровідного стану [115]. Даний розділ присвячено дослідженню залізовмісних сполук $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$) та FeSe у надпровідному та нормальному стані за допомогою вказаного методу.

4.1. $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$)

Серед різноманітних залізовмісних матеріалів барієві 122-системи виявились одними з найбільш досліджуваних. Серед «підгруп» барієвої групи виділяють наступні системи із найвищими критичними температурами $T_c=38$ К для $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ із $x\approx 0.4$ [22], $T_c=34$ К для $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ із $x=0.4-0.6$ [47], $T_c=30$ К для $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ із $x=0.32$ [53], $T_c=24$ К для $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ [158], $T_c\sim 22$ К для $\text{Ba}(\text{Fe}_{2-x}\text{Ru}_x)\text{As}_2$ для $0.75 \leq x \leq 1.125$ [159] та $T_c=20$ К для $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ із $x=0.10$ [160].

Як видно з даного переліку, найвищі критичні температури отримують шляхом діркового допування калієм чи натрієм батьківської сполуки BaFe_2As_2 . Це призводить до пригнічення антиферромагнітного SDW стану та появи надпровідності. Також цікаво звернути увагу на схожість фізичних властивостей $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ та $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ систем: у деякому інтервалі концентрацій магнітна та надпровідна фази співіснують і в цілому фазові діаграми цих систем подібні, не зважаючи на значну різницю в йонних радіусах К та Na.

У даному розділі представлені мікроконтактні дослідження сполуки $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Це надпровідник, що має високу критичну температуру $T_c\sim 29$ К, близьку до максимальних значень сполук цього ряду. Для досліджень використовувались високоякісні монокристали $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [161], синтезовані флюсовим методом в Інституті твердих тіл та матеріалів (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung), м. Дрезден. На рис. 4.1 представлені температурні залежності магнітної сприйнятливості та

опору серії $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ включно зі зразками з $x=0,35$, що використовувались для наших мікроконтактних досліджень.

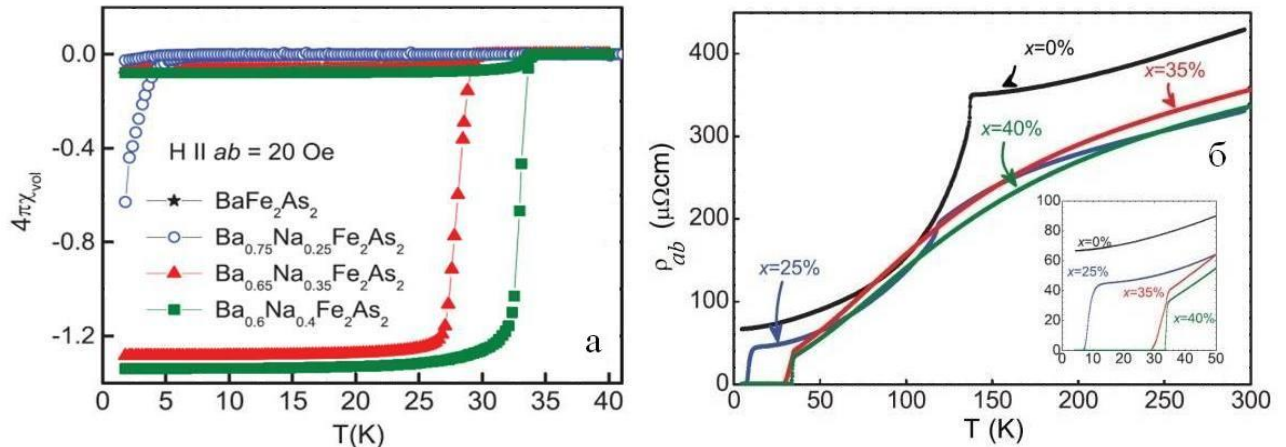


Рисунок 4.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості (а) та опору (б) ab для різних концентрацій натрію системи $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [161].

Точкові контакти на основі $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ формували способом голка-площина: тонкий загострений дріт діаметром 0.2–0.3 мм із міді чи срібла підводився до сколотої скальпелем при кімнатній температурі пласкої поверхні або ребра зразка. У подальшому не виявлено принципової різниці між спектрами диференціального опору dV/dI , одержуваними для контактів голка - поверхня чи голка - ребро зразка, ймовірно, через те, що в обох випадках електричний контакт утворювався переважно між голкою та ab площиною зразка.

Для таких точкових N-S контактів на основі $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ одержано та проаналізовано кілька десятків dV/dI спектрів. Температури вимірювань становили 4,2–35 К. При температурах вимірювань нижче надпровідного переходу у $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ спостерігались різні форми dV/dI спектрів, представлені на рис. 4.2. Два верхні dV/dI спектри контактів з опором $R=15$ Ом та 75 Ом проявляють особливості, спричинені андреєвським відбиттям: це подвійний мінімум при енергіях, близьких до енергії очікуваної надпровідної щілини. Положення цих мінімумів знаходяться в діапазоні від 5 до 15 меВ для приведених та подібних dV/dI спектрів інших контактів. Два нижні dV/dI спектри контактів з $R=3,5$ Ом та $1,8$ Ом мають інтенсивний одинарний мінімум при нульовій напрузі зсуву, що пов'язаний із проявом

надпровідного стану у досліджуваних зразках. Але відсутність ефектів андреєвського відбиття свідчить про не спектральний режим протікання струму в цих контактах (докладніше в підрозділі 5.2). Середній dV/dI спектр точкового контакту із $R=40$ Ом демонструє неглибокий подвійний мінімум, подібний до андреєвського. Загальна поведінка цієї dV/dI кривої подібна до двох нижніх кривих при більших напругах зміщення. Така середня dV/dI крива являє собою деякий «проміжний» випадок між верхніми та нижніми спектрами.

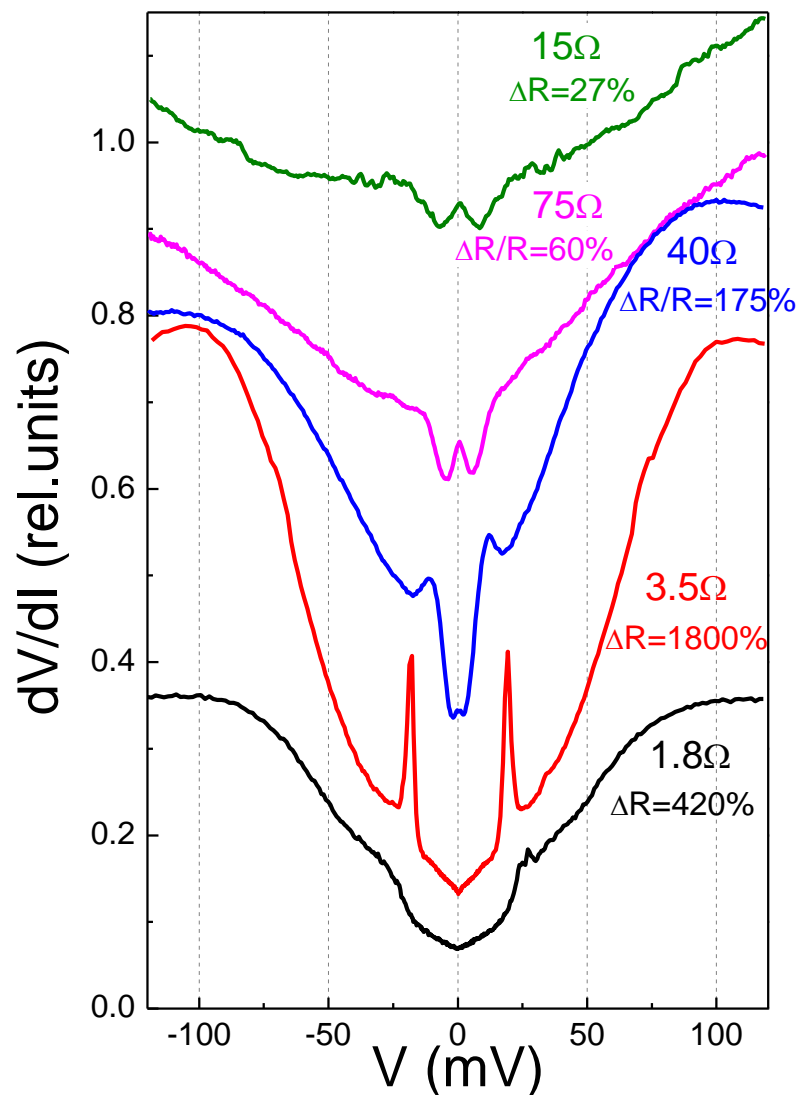


Рисунок 4.2. dV/dI спектри, що демонструють надпровідні особливості $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$, виміряні при $T=4,5$ К. Біля кривих позначено опір контакту R (виміряний за надпровідними особливостями) та параметр $\Delta R/R$.

Оцінимо величину діаметра точкових контактів із $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Згідно з формулою (2.5) діаметр для контактів з опором від 1 до 110 Ом

складає 2 – 200 нм. Це означає, що балістичний режим протікання струму може бути реалізований лише для високоомних контактів. Для низькоомних контактів можлива реалізація дифузійного режиму при малих напругах зміщення. У випадку N-S контактів на основі $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ у надпровідному стані основним критерієм спектральності є наявність андреєвської структури подвійних мінімумів на dV/dI спектрах.

Температурна серія dV/dI спектрів точкового контакту з опором 40 Ом (середній спектр на рис. 4.2) представлена на рис. 4.3.

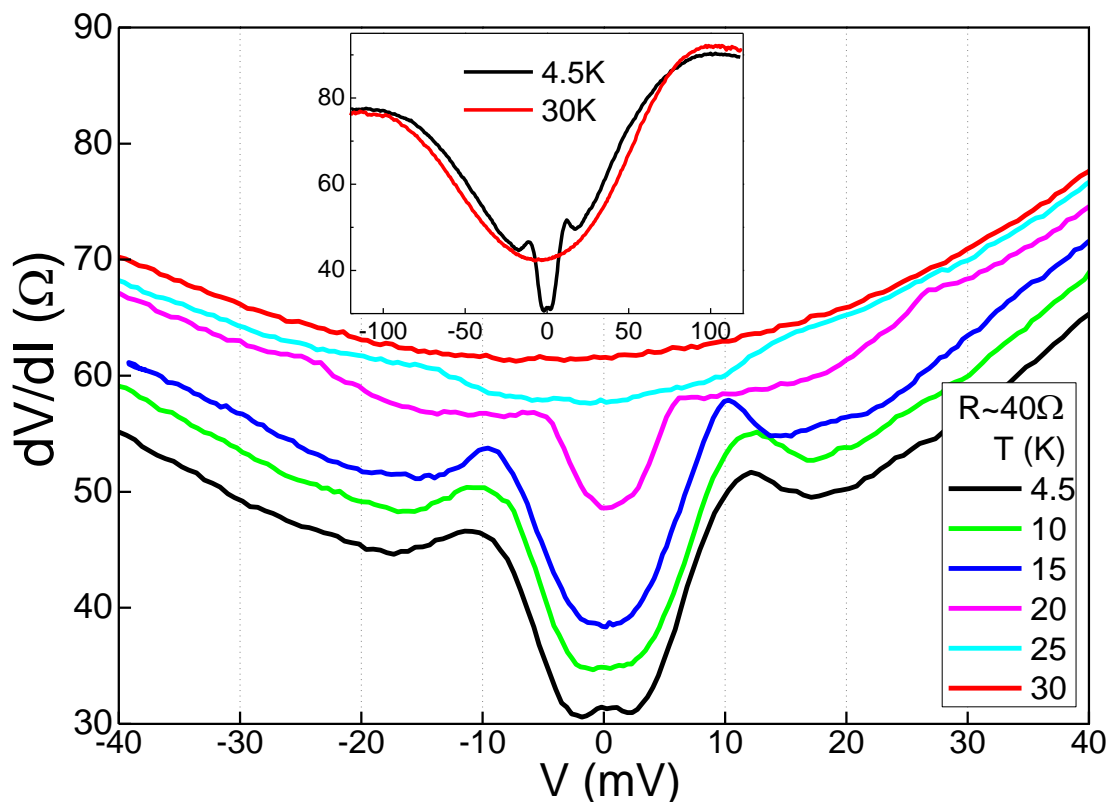


Рисунок 4.3. Температурна серія dV/dI спектрів точкового контакту $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ - Cu із $R \approx 40$ Ом (середня крива на рис. 4.2). Спектри зсунуті по вертикалі для зручності.

На вставці приведено два dV/dI спектри, виміряні при найнижчій (4,5 К) та найвищій (30 К) температурах, у широкому інтервалі напруги зміщення (± 120 мВ). Для цих dV/dI спектрів характерна яскраво виражена асиметрія та пологі максимуми при ± 100 мВ. Спектр при 4,5 К демонструє подвійний мінімум близько нульової напруги зміщення, пов'язаний із процесами андреєвського відбиття. Із ростом температури подвійний

мінімум перетворюються в одинарний, який зникає при $T=25$ К, близької до критичної температури надпровідного переходу масиву зразку.

Відзначимо, що кристали $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ показують досить стабільну локальну критичну температуру надпровідного переходу $\sim 25\text{-}30$ К та демонструють «металічну» поведінку (монотонний ріст) на вимірних в нормальному стані $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ dV/dI спектрах (при температурах, більших за T_c). Це підтверджує відносно високу якість, однорідність та стабільність зразків принаймні на поверхні.

Для даної температурної серії спектрів диференціального опору (рис. 4.3) виконано підгонку теоретичних dV/dI кривих до експериментальних, результати якої приведені на рис. 4.4.

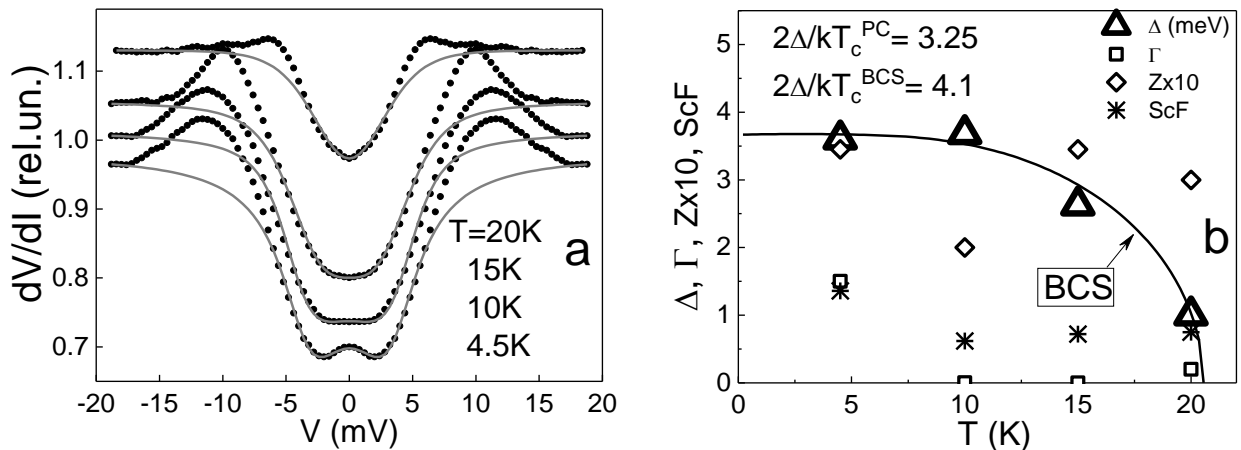


Рисунок 4.4. Підгонка теоретичних dV/dI спектрів (суцільні криві) до експериментальних (чорні кружки) dV/dI спектрів контакту з $R=40$ Ом (із рис. 4.2), вимірних при різних температурах (а). Температурна залежність надпровідної щілини Δ та супутніх параметрів, одержаних із підгонки (б).

Підгонку виконано для dV/dI спектрів, які попередньо симетризовані та нормовані на криву в нормальному стані. Розрахунок надпровідної щілини Δ та супутніх параметрів зроблено в рамках однощільної БТК-моделі. Під супутніми параметрами розуміємо: Γ - параметр розмиття, Z - висота бар'єру, та ScF - масштабний множник, що показує співвідношення розрахованої та експериментальної кривих і в ідеальному випадку дорівнює 1. У результаті отримано значення $\Delta = 3,7$ меВ та $2\Delta/k_B T_c = 2,8\text{-}3,4$ для локальної критичної температури у діапазоні $T_c = 25\text{-}30$ К. Локальна критична температура визначена як температура, при якій зникає інтенсивний одинарний мінімум

на dV/dI спектрах (наприклад, блакитна крива на рис. 4.3), що відповідає переходу досліджуваної сполуки із надпровідного в нормальний стан. У випадку контакту з $R=40$ Ом на форму вимірюваних dV/dI кривих можуть впливати ефекти нагріву при збільшенні напруги зміщення (що зазначалося в тексті до рис.4.2), а також бокові максимуми при ± 10 мВ. Це, в свою чергу, може впливати на процедуру визначення надпровідної щілини та її точність.

Тому така сама процедура розрахунку була проведена для інших dV/dI спектрів. На рис. 4.5 приведено розрахунок для контакту з $R=75$ Ом (із рис. 4.2), чий dV/dI спектр проявляє більш виражений подвійний мінімум.

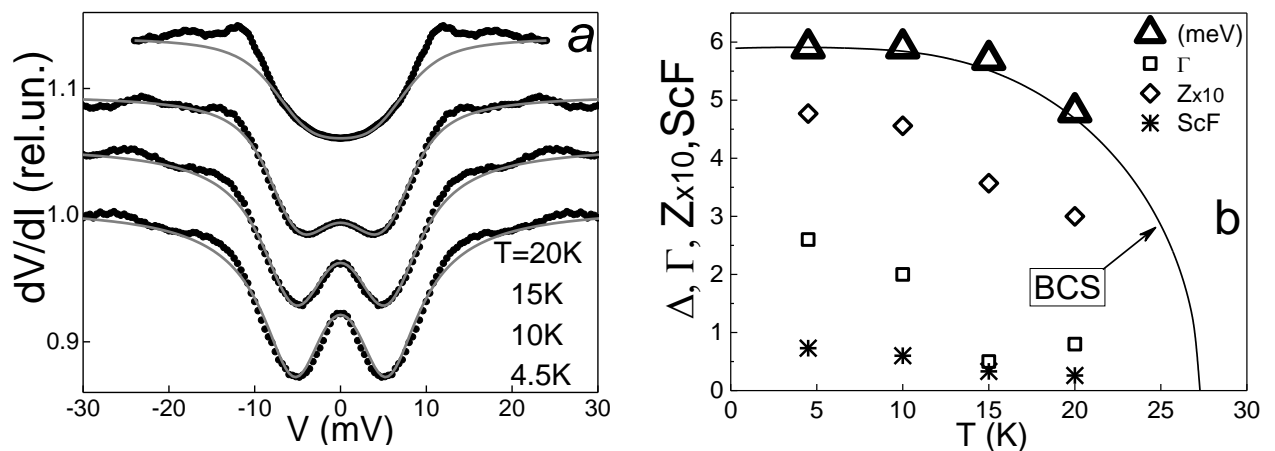


Рисунок 4.5. Підгонка розрахованих dV/dI спектрів (суцільні криві) до експериментальних (чорні кружки) dV/dI спектрів контакту з $R=75$ Ом (із рис. 4.2), виміряних при різних температурах (а). Температурна залежність надпровідної щілини Δ та супутніх параметрів, одержаних із підгонки (б).

Для точкового контакту з $R=75$ Ом величина надпровідної щілини $\Delta=6$ меВ, а $2\Delta/k_B T_c=4,7$. Для розрахунку $2\Delta/k_B T_c$ критична температура T_c була взята з БКШ-залежності надпровідної щілини, оскільки цей контакт не витримав температур вище 20 К і експериментальне значення локальної критичної температури не було виміряно.

Усереднене для усіх контактів значення $2\Delta/k_B T_c$ складає $3,6 \pm 1$.

Порівняємо одержане значення із літературними даними (табл. 1.2).

Отримане значення $2\Delta/k_B T_c=3,6\pm 1$ відрізняється від $2\Delta/k_B T_c \approx 6$ для $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ із $T_c=10$ К, одержане із мікроконтактних досліджень у [98]. Це може бути викликано тим, що для сполуки із $x=0.25$ надпровідність співіснує з магнетизмом [162]. Дослідження $\text{Ba}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c=34$ К) за

допомогою ARPES виявляють дві надпровідні щілини: $\sim 10,5$ меВ для внутрішнього Г циліндра та ~ 3 меВ для зовнішнього Г циліндра [161]. При цьому мікроконтактні вимірювання $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ із $x=0,25$ у [98] та $x=0.35$ у даній роботі не показують на dV/dI спектрах однозначних проявів другої щілини. Таким чином, існує ймовірність, що у $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ виміряно деяку усереднену щілину через коротку довжину вільного пробігу електронів, викликану сильним пружним розсіюванням.

Отримане значення $2\Delta/k_B T_c = 3,6 \pm 1$ для $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ корелює із даними мікроконтактних вимірювань: $2\Delta/k_B T_c = 2.5-4$ для меншої щілини у $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [95] та $2\Delta/k_B T_c = 2.0-2.6$ у $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [96], та із даними СТМ досліджень: $2\Delta/k_B T_c = 3.6$ для ізоструктурної сполуки $\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 32$ К) [163].

4.2. FeSe: «тверді» контакти

Сполука FeSe належить до 11-класу надпровідників на основі заліза, має найпростішу серед них кристалічну структуру, проявляє структурний фазовий перехід біля 100 К без супутнього магнітного переходу, і стає надпровідною при температурах нижче $T_c \approx 9$ К [164]. Цікавим є те, що величина T_c може суттєво зростати: до ~ 20 К за рахунок міжфазних ефектів у точкових контактах [165], до 36.7 К під тиском 8.9 ГПа [166], та близько 109 К у випадку моношару FeSe на SrTiO_3 підкладці [62], що робить FeSe привабливим об'єктом для вивчення його надпровідних характеристик.

У даному підрозділі представлені результати досліджень dV/dI спектрів диференціального опору точкових контактів на основі FeSe.

Високоякісні монокристали FeSe_{1-x} ($x=0,04 \pm 0,02$), використані для мікроконтактних досліджень, синтезовані флюсовим методом у Московському державному університеті [164]. «Паспортні» характеристики кристалів, використаних і в наших дослідженнях, показані на рис. 4.6.

Точкові S-N гетероконтакти на основі FeSe створювали способом голка-площина підведенням загостреного тонкого дроту з міді, срібла або вольфраму до сколотої скальпелем при кімнатній температурі пласкої

поверхні FeSe або до краю пластинчастих FeSe зразків. Забігаючи наперед, обидва варіанти геометрій точкових контактів не показали принципових відмінностей на dV/dI кривих, особливо зважаючи на велику варіативність dV/dI спектрів в цілому. В окремих випадках поверхню FeSe полірували за допомогою м'якого наждачного паперу або звичайного паперу, але в останньому випадку отримати якісні dV/dI спектри було складніше. Вимірювання проводили в діапазоні температур від 3 К до 10-15 К.

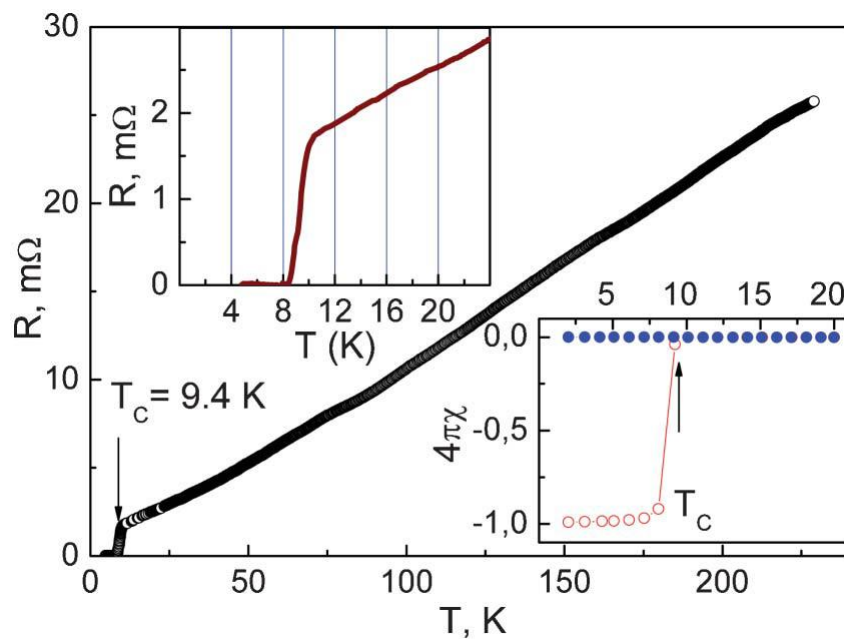


Рисунок 4.6. Температурна залежність опору FeSe. Нижня вставка: температурна залежність магнітної сприйнятливості при охолодженні в без магнітного поля (відкриті кружки) та при охолодженні в магнітному полі (закриті кружки). Верхня вставка: область надпровідного переходу [164].

Більшість виміряних dV/dI спектрів точкових контактів на основі FeSe демонструють загальну «напівпровідникову» поведінку: широкий максимум із центром при нульовій напрузі зміщення, що яскраво виражено для високоомних контактів (рис. 4.7). Напівпровідникова поведінка dV/dI кривих може бути пов'язана з низькою концентрацією носіїв заряду на поверхні та/або збідненим (напівпровідниковим) поверхневим шаром FeSe. Причини цього можуть полягати в тому, що транспортні властивості FeSe чутливі до стехіометрії та розподілу Fe вакансій. Так, формування певного порядку вакансій може сприяти виникненню ненадпровідного магнітного стану при низьких температурах [167], а знаходження зразків на повітрі впливати на

утворення аморфного оксиду на поверхні зразка, тоді як для збереження надпровідності необхідна чиста структура [168]. Отже, напівпровідникова форма dV/dI кривих обумовлена деградацією товстого поверхневого шару FeSe на повітрі.

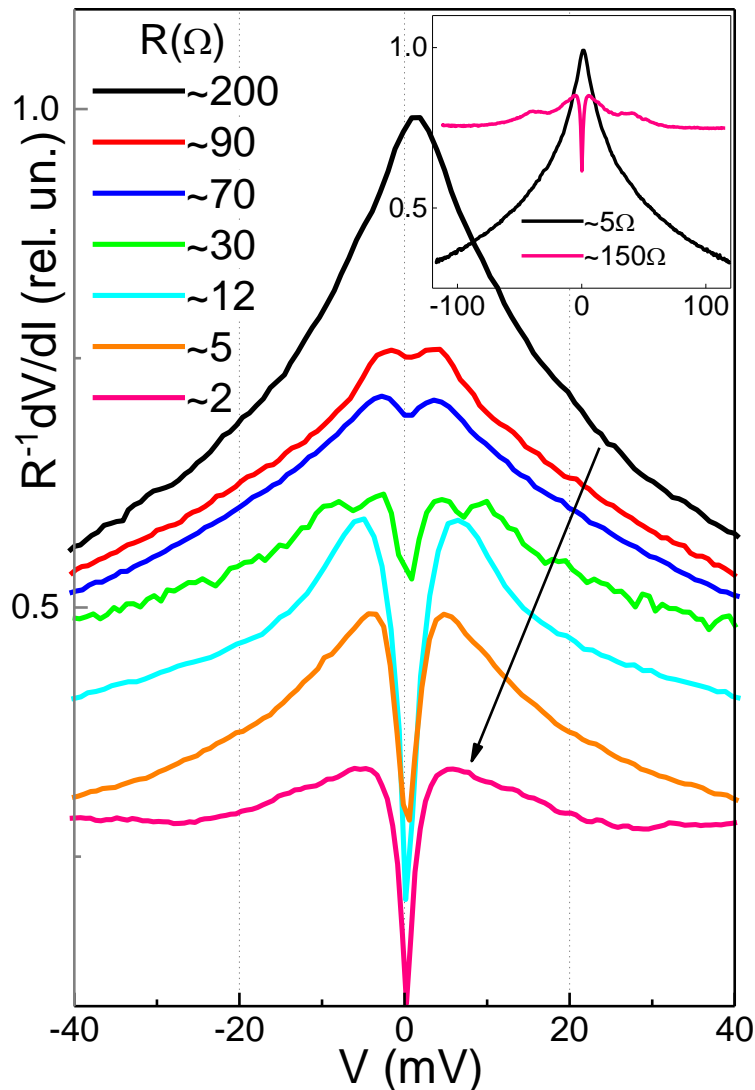


Рисунок 4.7. Серія dV/dI спектрів при зменшенні опору контактів (показано стрілкою) від 200 Ом до 2 Ом, виміряних при $T=3$ К. Спектри зсунуті по вертикалі для зручності. На вставці: dV/dI спектри двох контактів із найменшим та найбільшим опором.

Зі зменшенням опору точкового контакту контрелектрод «проникає» вглиб до основного матеріалу масиву зразка: напівпровідникова поведінка dV/dI спектрів стає менш вираженою (рис. 4.7), а згодом – металічною, та з'являється V-подібний гострий мінімум при нульовій напрузі зміщення, пов'язаний із напровідністю у досліджуваному зразку.

Розглянемо інший вид dV/dI спектрів FeSe на рис. 4.8 а.

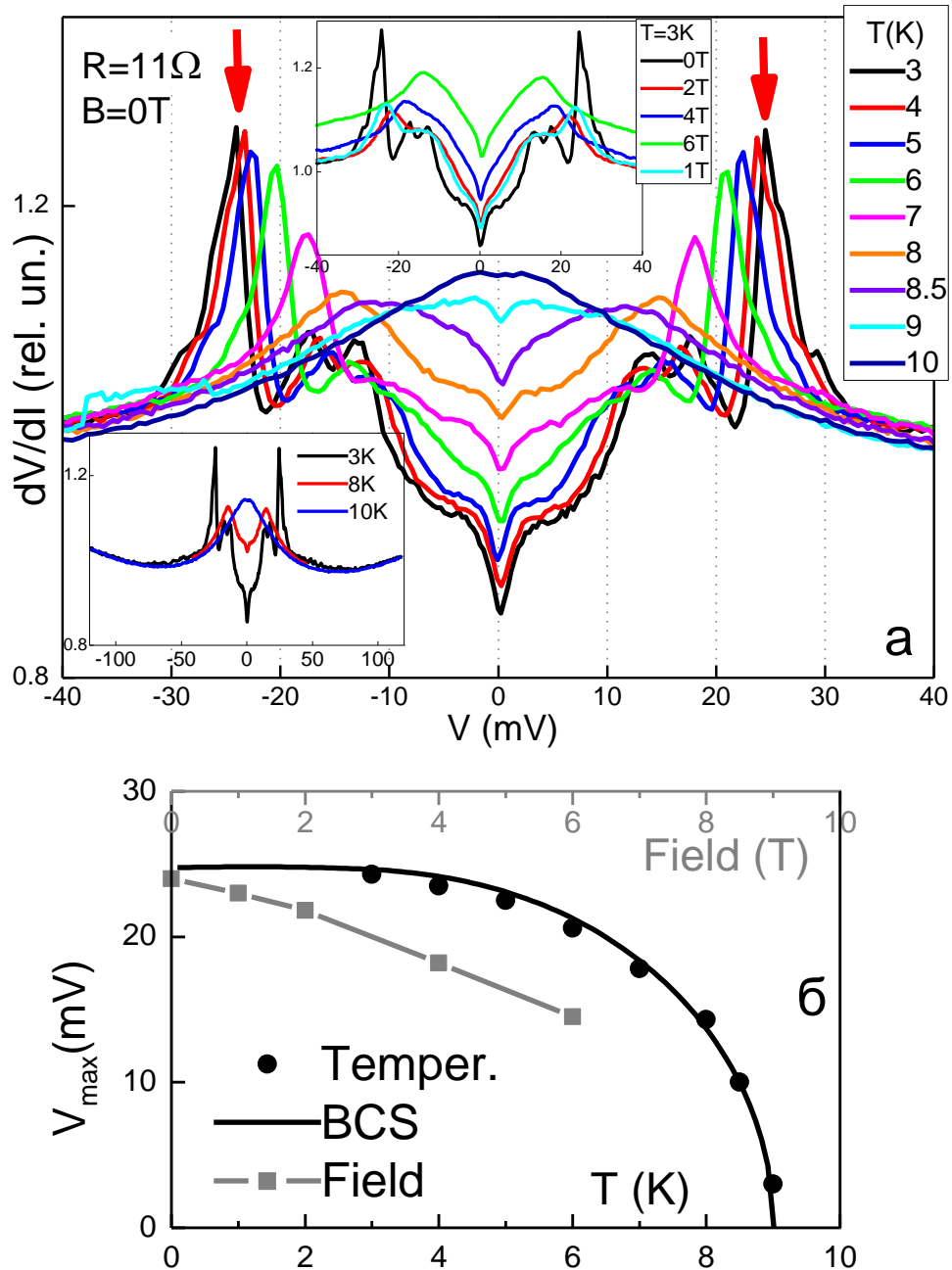


Рисунок 4.8. Температурна серія dV/dI спектрів гетероконтактів FeSe-Cu (а). На вставці вгорі: серія dV/dI спектрів даного контакту в магнітному полі. На вставці знизу: dV/dI спектри у більшому інтервалі напруги зміщення. Залежність положень бічних піків на верхньому графіку від температури та магнітного поля (б).

На даних dV/dI спектрах (рис. 4.8, а) окрім мінімуму при нульовій напрузі, що з ростом температури зменшує свою інтенсивність та зникає при температурі, вищій за критичну, присутні також бокові гострі піки при кінцевих напругах зміщення. Ці піки можуть бути відображенням різкого переходу з надпровідного стану в нормальний стан деякої ділянки точкового контакту. Щоб отримати такий різкий перехід, ця ділянка повинна бути

значно меншою, ніж довжина когерентності у FeSe. Це можливо у разі формування паралельної багатоконтактної структури, для якої щонайменше один контакт має розміри, близькі до довжини когерентності або менші, для якого, в свою чергу, відбувається пригнічення надпровідності через досягнення густини струму розпарювання: $j \approx en\Delta/p_F \approx en^{2/3}\Delta/3\hbar$ [мВ] А/см² [169]. Підставляючи $n \approx 2.53 \cdot 10^{20}$ см⁻³ із [170], маємо: $j \approx 10^7 \Delta$ [мВ] А/см². Точковий контакт такого малого розміру, що менше довжини когерентності, повинен бути балістичним. Тоді густина струму залежить лише від напруги зміщення: $j = V/R_{Sh}d^2 = V/(16\rho l/3\pi d^2)d^2 \approx V/16\rho l$. Так, $j \approx 3 \cdot 10^6 V$ [мВ] А/см².

Таким чином, густина струму такого вибіркового контакту досягає величини густини струму розпарювання для $\Delta = 2-3$ меВ при $V = 7-10$ меВ, що орієнтовно близько до положення крайнього бокового піку на рис. 4.8.

Якщо бокові піки, температурна залежність положень яких добре накладається на БКШ-криву (рис. 4.8, б), обумовлені досягненням критичної густини струму розпарювання, то ця залежність є відображенням температурної поведінки надпровідних(ої) щілин(и) у FeSe. Отже, для FeSe очікується БКШ-подібна залежність надпровідної щілини, що в подальшому продемонстровано завдяки мікроконтактним дослідженням м'яких точкових контактів (у наступному підрозділі 4.3).

Розглянемо найбільш рідко одержувані dV/dI спектри зі структурою подвійного мінімуму типу андреевського відбиття (рис. 4.9). Подвійний мінімум із положенням при $\pm 3,5$ меВ спостерігається при найнижчій температурі вимірювання (4,2 К), із ростом температури перетворюється на одинарний гострий мінімум при нульовій нарузі зміщення, та зникає при температурі, вищій за 8 К (близькій до критичної температури масиву FeSe). Провідність такого контакту регулюється двома внесками: андреевським відбиттям та резистивним вкладом від опору Максвелла (див. формулу 2.6). Опір Максвелла дорівнює нулю в надпровідному стані, але внаслідок збільшення густини струму із ростом напруги зміщення та/або розігріву

точкового контакту внаслідок теплової дії струму його вклад зростає, що породжує мінімум при нульовій напрузі зміщення.

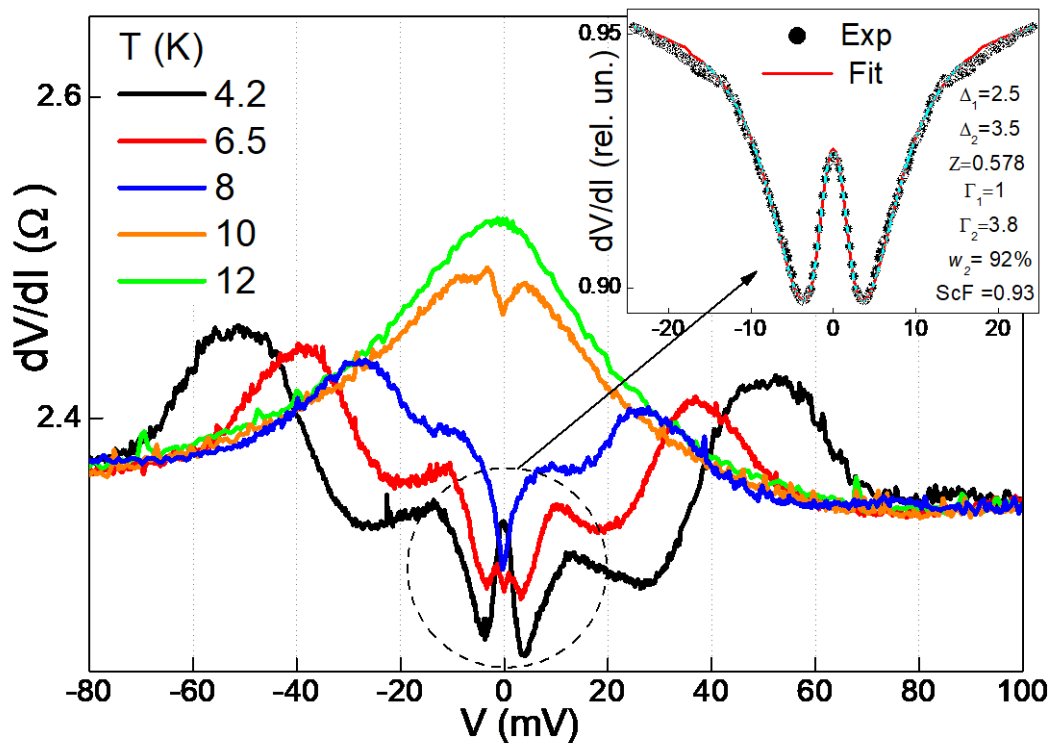


Рисунок 4.9. Температурна серія dV/dI спектрів контакту FeSe-Ag із $R=2.3$ Ом. На вставці: підгонка розрахункових dV/dI кривих (червона крива) до експериментальних (чорні кружки).

Теоретична підгонка dV/dI кривих до експериментальних (рис. 4.9, вставка) згідно з двощілинною БТК-моделлю видає значення надпровідних щілин 2,5 меВ та 3,5 меВ, а парціальний внесок у провідність від більшої щілини w складає $\sim 90\%$. Вихідна експериментальна крива нормована на dV/dI криву, виміряну в нормальному стані, та симетризована. Для підгонки задіяно 5 параметрів (рис. 4.9, легенда на вставці): значення меншої та більшої надпровідних щілин Δ_1 та Δ_2 , параметри розмиття Γ_1 та Γ_2 для кожної щілини та висота бар'єру Z . Масштабний множник $ScF = 0,93$, що вказує на достатньо хорошу узгодженість експериментальної та розрахункової кривих. Однак через вкрай низьку відтворюваність таких dV/dI спектрів оцінити величину надпровідної щілини статистично не видається можливим.

Одержані величини надпровідних щілин призводять до високих значень $2\Delta/k_B T_c$ в межах 6 – 8 для локальної критичної температури $T_c = 10$ К.

4.3. FeSe: «м'які» контакти

Подальші мікроконтактні дослідження сполуки FeSe проводились за допомогою так званої «м'якої» мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття, щоб отримати розширену інформацію про величину надпровідних щілин у FeSe, оскільки точкові контакти, сформовані класичними «твердими» способами, не забезпечували достатньої кількості якісних спектрів андреевського відбиття.

М'які точкові контакти на основі FeSe створювали при кімнатній температурі шляхом нанесення на очищену скальпелем поверхню чи ребро зразка краплі срібної пасти діаметром у кілька сотень мікронів. Опір одержуваних контактів між срібною краплиною та досліджуванним зразком становив від 0,5 Ом до 10 Ом.

Механізм утворення м'яких точкових контактів полягає в наступному. Монокристал FeSe має величезну анізотропію опору між кристалографічною віссю c та площиною ab , а саме $\rho_c/\rho_{ab} \approx 500$ перед надпровідним переходом [171]. Тому припускаємо, що провідність між срібною пастою та пласкою поверхнею FeSe (тобто вздовж c) незначна, а струм протікає через канал(и), що відкриваються на «кристалічних сходинках» вздовж ab -площини FeSe. Тоді, не зважаючи на велику площу краплі, основний струм протікає через малу обмежену область, а геометрія контакту (срібна паста на пласкій поверхні чи на ребрі зразка) – неважлива, бо основний струм протікає в площині ab . Внаслідок цього значної анізотропії в спектрах диференціального опору не спостерігається.

До краплі срібної пасти підводився тонкий дріт із міді, срібла або платини діаметром 0,1 мм і менше для під'єднання контакту до електричного ланцюга. Вимірювання проводились у діапазоні температур від 3 К до 10-15 К та в магнітному полі до 15 Т.

Важливим результатом застосування м'яких контактів на основі FeSe виявилась досить хороша відтворюваність dV/dI спектрів андреевського відбиття. Практично для кожного зі створених контактів отримували

якісні dV/dI спектри зі структурою подвійного мінімуму з положенням між 1,5 та 2 меВ (рис. 4.10), що близько до очікуваних значень надпровідної щілини.

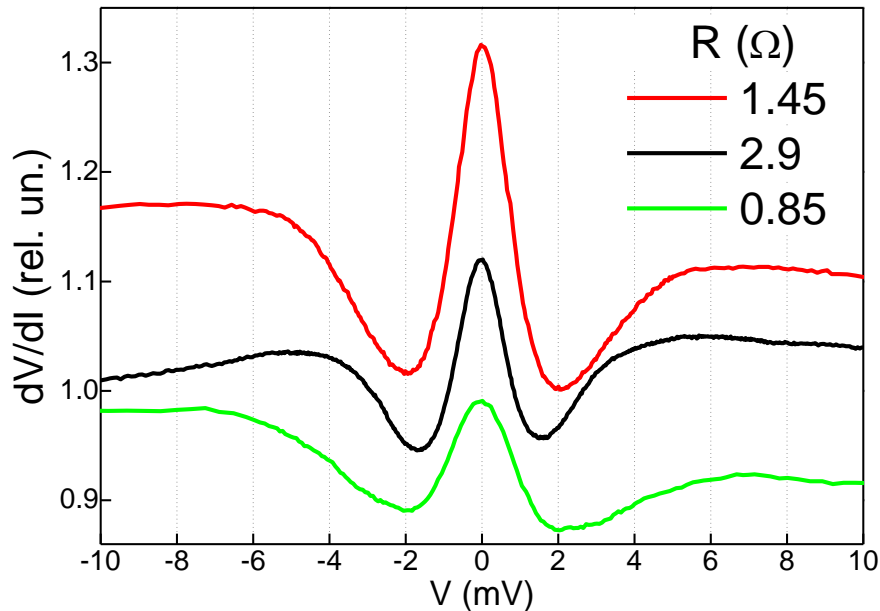


Рисунок 4.10. dV/dI спектри трьох м'яких точкових контактів на основі FeSe із різним опором R (на легенді), виміряних при $T=3$ К.

Серії dV/dI спектрів точкового контакту на основі FeSe із $R=1.45$ Ом, виміряних при різних температурах (до температури вище критичної) та при різних величинах магнітного поля, представлені на рис. 4.11. Ці та подібні серії dV/dI спектрів використовували для визначення надпровідних щілин та їх залежностей від температури і магнітного поля. Для цього вихідні dV/dI криві симетризували та нормували на dV/dI криву, виміряну в нормальному стані. Теоретичну підгонку dV/dI спектрів виконували в рамках двощілинної БТК-моделі із використанням 5 параметрів, серед яких величини більшої та меншої щілин, параметри розмиття Γ кожної щілини та параметр бар'єра Z . Значна кількість підгоночних параметрів впливає на однозначність вибору параметрів. Тому для процедури підгонки для всіх спектрів Z тримали приблизно однаковим (для кожного контакту – своє значення), а для меншої щілини, враховуючи її незначний вклад в спектр, зануляли Γ ($\Gamma_S = 0$). Окрім того, величина щілини вибиралась близькою до положень подвійних мінімумів $\sim 1,5 - 2$ меВ на експериментальних dV/dI спектрах.

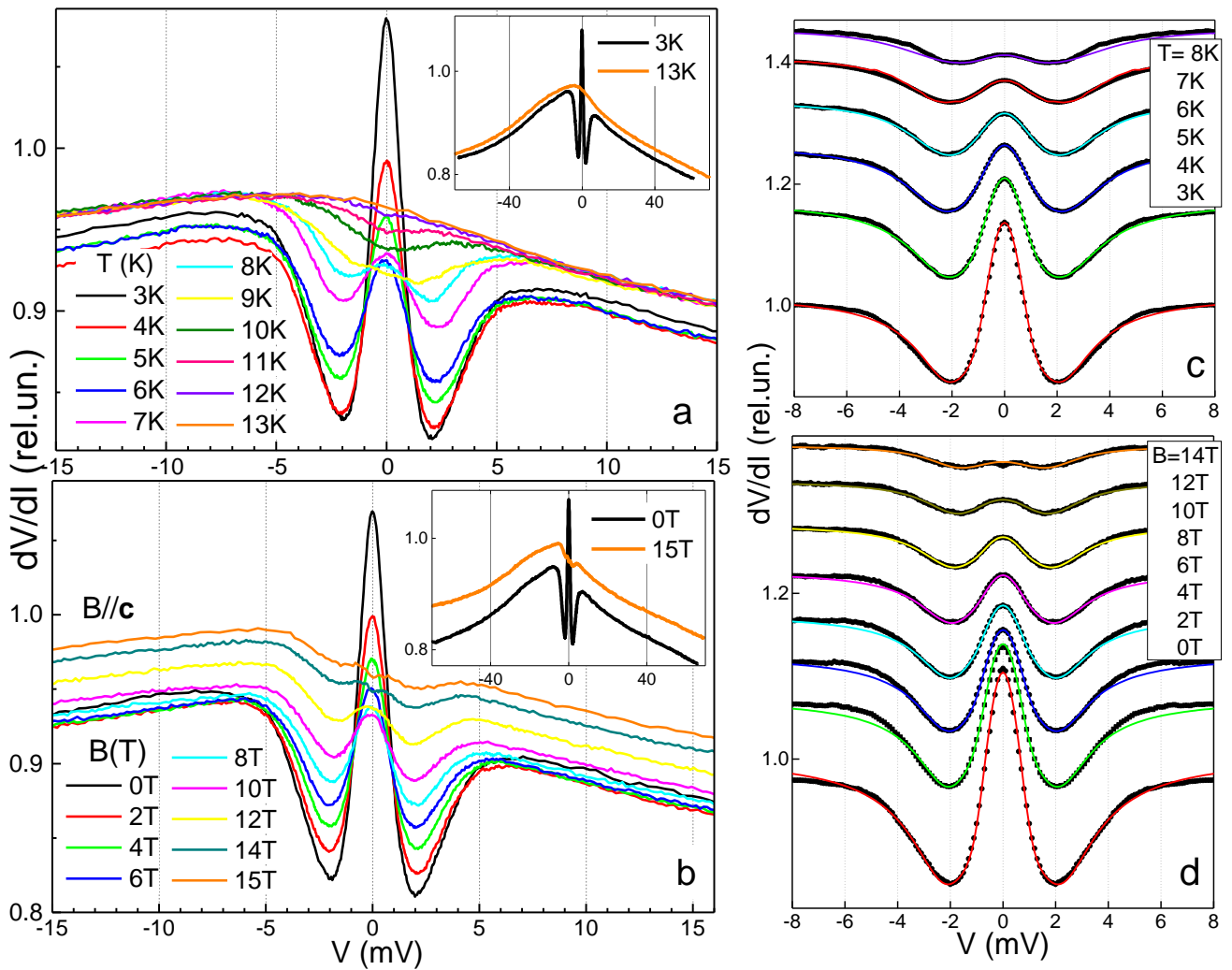


Рисунок 4.11. Серія dV/dI спектрів точкового контакту на основі FeSe із $R=1.45$ Ом, виміряні при різних температурах (a) та при різних величинах магнітного поля (b). Вставки: dV/dI спектри у ширшому інтервалі напруги зміщення. Підгонка теоретичного dV/dI спектра (суцільні криві) до експериментальних (чорні кружки) у випадку росту температури (c) та магнітного поля (d).

Приклад описаної підгонки розрахункових dV/dI спектрів до експериментальних показано на рис. 4.11 c – для спектрів, виміряних при різних температурах, і на рис. 4.11 d – для спектрів, виміряних при різних величинах магнітного поля. Як видно з рисунка, теоретична крива добре узгоджується з експериментальною за винятком області бокових пологих «горбів», пов’язаних з неандреевським внеском в спектр.

Кінцеві результати описаної підгонки – величини щілин, їх температурні та магнітопольові залежності разом із супутніми підгоночними

параметрами та положеннями подвійних мінімумів V_{min} із вихідних експериментальних спектрів представлені на рис. 4.12.

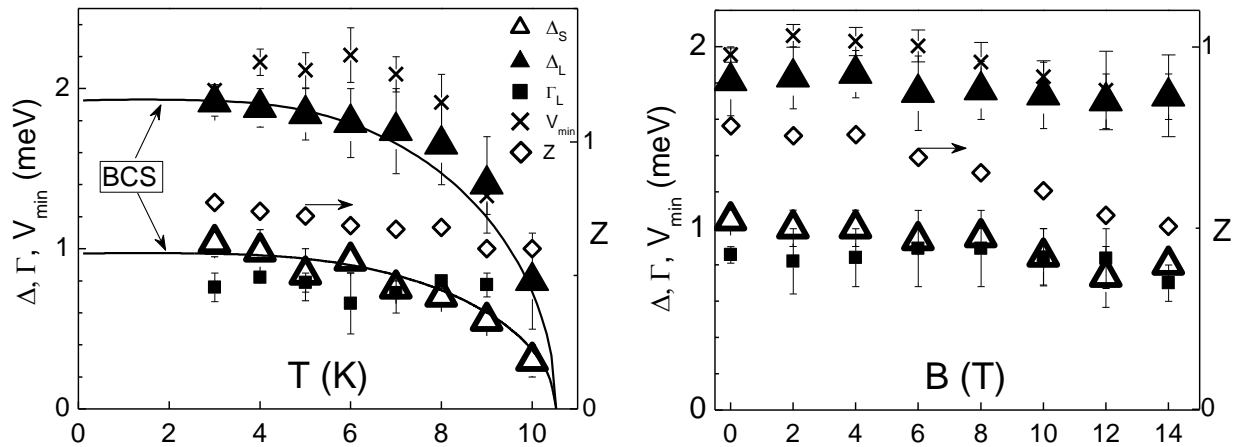


Рисунок 4.12. Температурні (а) та магнітопольові (б) залежності параметрів підгонки для точкового контакту на основі FeSe із $R=1.45$ Ом, виконаної для відповідних кривих із рис. 4.11.

Як видно з рис. 4.12, величини надпровідних щілин становлять $\Delta_S = 1$ меВ та $\Delta_L = 1,9$ меВ та, відповідно, $2\Delta_S/k_B T_c = 2.2$ та $2\Delta_L/k_B T_c = 4.2$, із вкладом у спектр $w \approx 80\%$ для більшої щілини.

Температурна поведінка обох надпровідних щілин (позначених відкритими та закритими трикутниками) близька до БКШ-залежності з урахуванням локальної $T_c = 10.5$ К. Внесок меншої щілини в спектр суттєво зменшується із ростом температури і слабо зменшується з ростом магнітного поля, в той час як більша щілина практично не залежить від поля. Останнє відповідає поведінці положень подвійних мінімумів V_{min} на експериментальних кривих від магнітного поля, де їх інтенсивність спадає з ростом поля, але положення слабо зменшується.

Аналогічний розрахунок виконаний для dV/dI спектрів інших м'яких контактів на основі FeSe (табл. 4.1). Основним результатом є дані з табл. 4.2, де приведені усереднені величини по 25 точковим контактам (включно з представленими в табл. 4.1). З урахуванням існуючого в літературі розкиду даних щодо величин надпровідних щілин (табл. 1.3), одержані із мікроконтактних досліджень м'яких контактів значення частково корелюють з даними інших робіт.

Таблиця 4.1. Результати щодо теоретичної підгонки вимірних dV/dI спектрів, вимірних при $T=3K$, разом із усередненою величиною надпровідної щілини Δ_{aver} з урахуванням вкладу кожної щілини в спектр.

R_{PC} (Ω)	V_{min} (меВ)	Δ_L (меВ)	Δ_S (меВ)	Δ_{aver} (меВ)	Z	Γ_L (меВ)	w	S
0.85	1.5	1.5	0.7	1.33	0.70	0.5	0.22	0.27
0.67	1.75	1.73	0.9	1.51	0.77	0.55	0.26	0.19
1.0	1.5	1.5	0.7	1.32	0.72	0.74	0.22	0.36
2.9	1.6	1.62	0.84	1.43	0.74	0.35	0.28	0.43
1.2	1.6	1.46	0.8	1.4	0.68	0.77	0.09	1.5
1.45	2	1.9	1.0	1.74	0.77	0.76	0.18	0.9
0.95	2.7	2.0	1.1	1.91	0.77	1.8	0.1	1.38
3	1.7	1.53	0.8	1.49	0.68	0.87	0.06	1.18

Табл. 4.2. Результати, усереднені по 25 точковим контактам.

$\langle V_{min} \rangle$ меВ	$\langle \Delta_L \rangle$ меВ	$\langle \Delta_S \rangle$ меВ	Z	w	$\langle \Delta_{aver} \rangle$ меВ	$2\langle \Delta_L \rangle / k_B T_c$	$2\langle \Delta_S \rangle / k_B T_c$	$2\langle \Delta_{aver} \rangle / k_B T_c$
1.75 ± 0.25	1.8 ± 0.4	1.0 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.17 ± 0.13	1.6 ± 0.3	4.2 ± 0.9	2.3 ± 0.5	3.7 ± 0.7

Підсумуємо статистичні дані по 25 контактам.

Для більшості контактів положення мінімумів V_{min} знаходиться в діапазоні 1,5-2 меВ, а величина усередненої щілини $\langle \Delta_{aver} \rangle$ – в діапазоні 1,3-1,9 меВ. Встановлені такі усереднені значення щілин: $\langle \Delta_L \rangle = 1.8 \pm 0.4$ меВ та $\langle \Delta_S \rangle = 1.0 \pm 0.2$ меВ, та, відповідно, $2\langle \Delta_L \rangle / k_B T_c = 4.2 \pm 0.9$ та $2\langle \Delta_S \rangle / k_B T_c = 2.3 \pm 0.5$. Внесок меншої щілини в спектр w складає близько 10-20%. Усереднена при 3К для 25 точкових контактів щілина $\langle \Delta_{aver} \rangle = (1-w)\Delta_L + w\Delta_S$ складає 1.6 ± 0.3 меВ, та відповідно $2\langle \Delta_{aver} \rangle / k_B T_c = 3.7 \pm 0.7$, що дещо вище за БКШ значення 3.52. Декілька низькоомних контактів демонструють більші величини положень мінімумів V_{min} на dV/dI спектрах, що може бути пов'язано з впливом невеликого додаткового опору ($\sim 0.1\Omega$) між потенційними електродами. Розподіл параметра висоти бар'єра Z для всіх контактів має компактний вид та концентрується близько $0,7 \pm 0,1$, що свідчить про наявність на поверхні розділу S-N контакту деякого природного бар'єра, вірогідно напівпровідникового походження, зважаючи на напівпровідниковий тип фону dV/dI спектрів.

Висновки до розділу 4

Методом андреевського відбиття досліджено залізовмісні сполуки $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ та FeSe у надпровідному стані.

У рамках аналізу dV/dI спектрів монокристала $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ згідно однощілинної БТК-моделі показано, що температурна поведінка надпровідної щілини близька до БКШ-залежності, а усереднений параметр $2\Delta/k_B T_c$ складає $3,6 \pm 1$, що також близько до стандартного БКШ-значення.

Отримано добре відтворювані андреевські спектри точкових контактів на основі FeSe . У рамках двощілинної БТК-моделі одержано усереднені параметри для більшої та меншої надпровідних щілин $2\Delta_1/k_B T_c = 4,2 \pm 0,9$ та $2\Delta_S/k_B T_c = 2,3 \pm 0,5$, а також усереднений параметр $2\Delta/k_B T_c = 3,7 \pm 0,7$, що трохи більше за стандартне БКШ-значення. Таким чином, FeSe відноситься до типу сильно зв'язаних надпровідників.

Вперше одержано температурну та магнітопольову залежності надпровідних щілин у FeSe . Показано, що температурна залежність обох щілин близька до БКШ кривої. Із ростом магнітного поля андреевські спектри знижують інтенсивність, однак поле слабо впливає на величину надпровідних щілин.

РОЗДІЛ 5.

АНАЛІЗ МІКРОКОНТАКТНИХ СПЕКТРІВ ЗАЛІЗОВМІСНИХ
НАДПРОВІДНИКІВ У ТЕПЛОВОМУ РЕЖИМІ

Окрім спектрального режиму протікання струму через точковий контакт, особливо для матеріалів з високим питомим опором та сильною електрон-бозонною взаємодією, можлива реалізація теплового режиму, що докладно описано у підрозділі 2.4. У цьому випадку спектральна інформація відсутня, але аналіз отриманих вольт-амперних характеристик та їхніх похідних згідно з теорією теплового режиму [112, 113] може дати додаткову корисну інформацію.

5.1. KFe_2As_2

У підрозділі 3.1 зазначалося про поділ мікроконтактних спектрів KFe_2As_2 на дві групи за наявністю чи відсутністю спектральних особливостей та розглянуто менш численну групу спектрів із вираженим максимумом при 20 мВ. На противагу даній підрозділ присвячено аналізу більш численної групи спектрів із широким розмитим максимумом, положення якого варіюється від 30 до 60 мВ, а напівширина сягає 40-60 мВ (рис. 5.1).

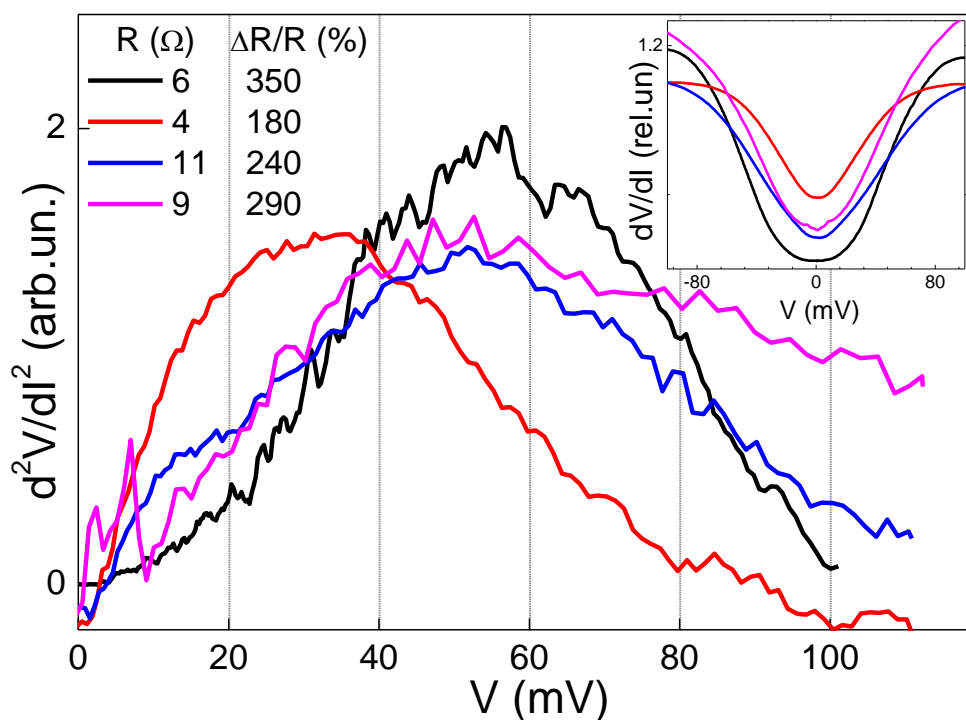


Рисунок 5.1. Мікроконтактні спектри KFe_2As_2 у тепловому режимі. Вставка: відповідні dV/dI спектри.

Про приналежність спектрів до теплового режиму свідчить, по-перше, форма цих d^2V/dI^2 спектрів, яка подібна до температурної залежності похідної питомого опору $d\rho/dT$ (вставка на рис. 3.1), по-друге, диференційний опір $\Delta R/R$ зростає в декілька раз, на противагу 10-30% для спектрального режиму. Для підтвердження приналежності даних спектрів до теплового режиму були проведені розрахунки вольт-амперних характеристик і dV/dI спектрів згідно з теорією теплового режиму [112, 113] та їх порівняння із експериментальними залежностями.

Вольт-амперні характеристики та dV/dI спектри розраховані згідно з формулою (2.8). Для розрахунку використані температурні залежності опору $\rho_{ab}(T)$ у площині ab (рис. 3.1) та в деяких випадках $\rho_c(T)$ уздовж осі c із [172].

Для узгодження теоретичних dV/dI кривих з експериментальними за формою та абсолютними значеннями в розрахунках варіювалися та були визначені: приведене число Лоренца L/L_0 , де $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$ – число Лоренца, залишковий питомий опір ρ_0 та діаметр d точкового контакту. Із рис. 5.2 видно, що розрахована dV/dI крива добре узгоджується з вимірною. Параметри розрахунку dV/dI спектрів ряду контактів на основі KFe_2As_2 наведені в табл. 1 включно з опором контакту при нульовій напрузі R_0 та розрахованою довжиною вільного пробігу електронів l .

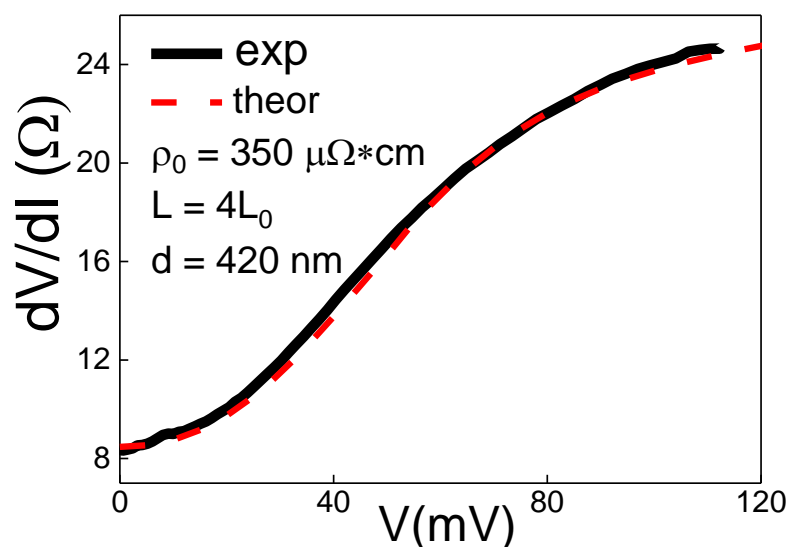


Рисунок 5.2. Розрахований dV/dI спектр (штрихова крива) у порівнянні з експериментальною (суцільна крива) точкового контакту на основі KFe_2As_2 (№6 у табл. 5.1). В легенді: параметри, використані для розрахунку.

Таблиця 5.1. Параметри, використані при розрахунку dV/dI спектрів для 8 контактів на основі KFe_2As_2 у тепловому режимі.

№	R_0 , Ом	R/R_0	ρ_0 , мкОм·см	L/L_0	d , нм	l , нм
1	16,5	1,4	1435	4	885	0,3
2	7	1,4	1340	4	1940	0,3
3	3	1,5	900	3,3	3000	0,5
4	11,2	1,6	840	4	740	0,5
5	11	2,5	450	4	380	1,0
6	8,5	2,9	350	4	420	1,3
7	6	3,5	275	4	460	1,6
8	3,5	4	220	4	650	2,0

Розраховані для 8 типових «теплових» dV/dI спектрів параметри L , ρ_0 та d склали: $L/L_0 \approx 4$, ρ_0 – від декількох сотень до тисяч мкОм·см, d – порядку мікрону для контактів з опором у межах від 2 до 10 Ом (табл.1).

Для досліджуваних контактів проведена оцінка довжини вільного пробігу електронів l . У моделі вільних електронів $\rho l \approx 1.3 \cdot 10^4 n^{-2/3}$ [108], де величина $n \approx 4.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для сполуки KFe_2As_2 взята із розрахунку кількості електронів на елементарну комірку [126]. Знаючи величину ρl та залишковий питомий опір в контакті ρ_0 , обчислюємо довжину вільного пробігу та отримуємо значення від 0,3 до 2 нм, що мають порядок величини параметрів кристалічної ґратки KFe_2As_2 : $a \approx 0,4$ нм, та $c \approx 1,4$ нм [126].

Розглянемо причини отриманих завищених значень ρ_0 та d і малих значень l . Можна припустити, що на поверхні KFe_2As_2 величина густини електронів менша, ніж у масиві, внаслідок порушення стехіометричного складу сполуки із-за хімічно активного та летючого лужного металу К, тобто в результаті деградації поверхні. Якщо густина електронів опускається до значень, характерних для напівметалів чи сильнолегованих напівпровідників, це дає величину густини електронів у 10^3 меншу, ніж $n \approx 4.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, тоді ρl збільшиться на два порядки і, відповідно, збільшиться l . З іншого боку, збільшення ρl призведе згідно з формулою Векслера опору контакту (2.6) до збільшення вкладу R_{Sh} і зменшення R_M , що в свою чергу призведе до зменшення ρ_0 .

Низьке значення довжини вільного пробігу електронів у кристалі може бути спричиненим порушенням кристалічної структури поверхні зразка при створенні притискних контактів для KFe_2As_2 методом голка - площина при низьких температурах та/або зазначена деградація поверхні.

Для деяких контактів розрахована dV/dI крива відхилялась від експериментальної, як показано на рис. 5.3 (розбіжності між суцільною чорною та штриховою червоною кривими). У цьому випадку покращити підгонку допомагає врахування внеску від залежності $\rho_c(T)$ [172]. Це означає, що у цьому випадку орієнтація кристаліта в області контакту могла відхилитись від базисної площини, тобто мати складову вздовж осі c .

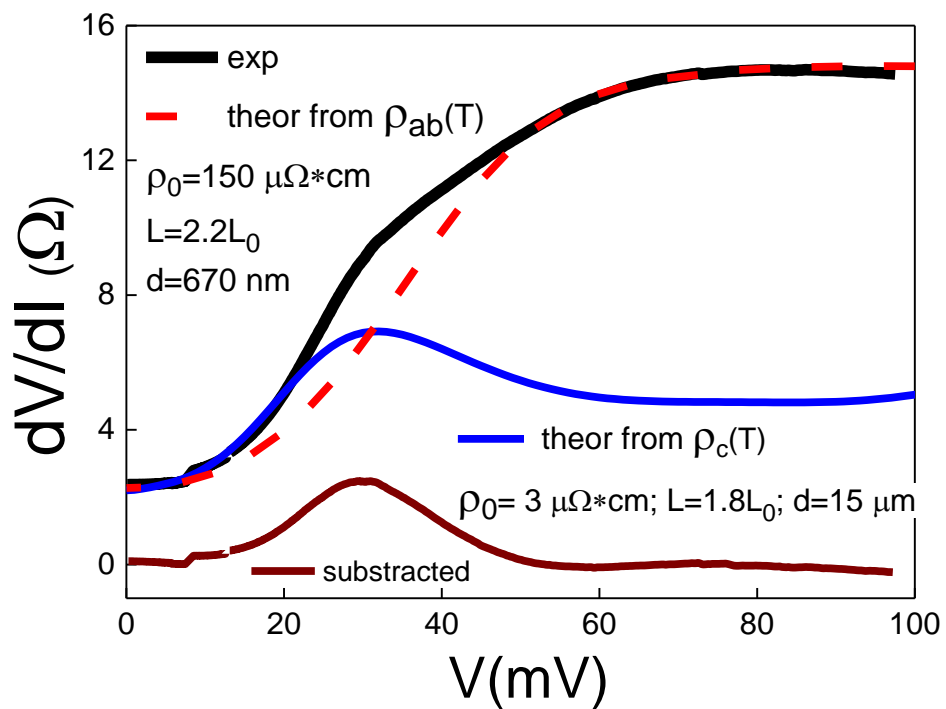


Рисунок 5.3. Розрахований на основі $\rho_{ab}(T)$ dV/dI спектр (штрихова червона крива) в порівнянні з експериментальним dV/dI спектром (суцільна чорна крива) для точкового контакту на основі KFe_2As_2 . Нижня коричнева крива – різниця між експериментальною і обчисленою на основі $\rho_{ab}(T)$. Суцільна синя крива – розрахунок dV/dI спектру на основі $\rho_c(T)$, що моделює різницеву криву. В легенді: параметри, використані при розрахунках.

5.2. $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$)

У підрозділі 4.1 представлені дослідження мікроконтактних спектрів андреєвського відбиття сполуки $\text{Ba}_{0,65}\text{Na}_{0,35}\text{Fe}_2\text{As}_2$, одержані в спектральному режимі протікання струму через контакт. На противагу в даному підрозділі

представлений аналіз dV/dI спектрів $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$, що не проявляють особливостей андреєвського відбиття нижче T_c (наприклад, показують гострий мінімум при нульовій напрузі зміщення замість структури подвійних мінімумів). Для таких dV/dI спектрів розраховано теоретичні dV/dI спектри відповідно до виразу (2.8) із залученням температурної залежності питомого опору масиву $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ із [161] (рис. 5.4).

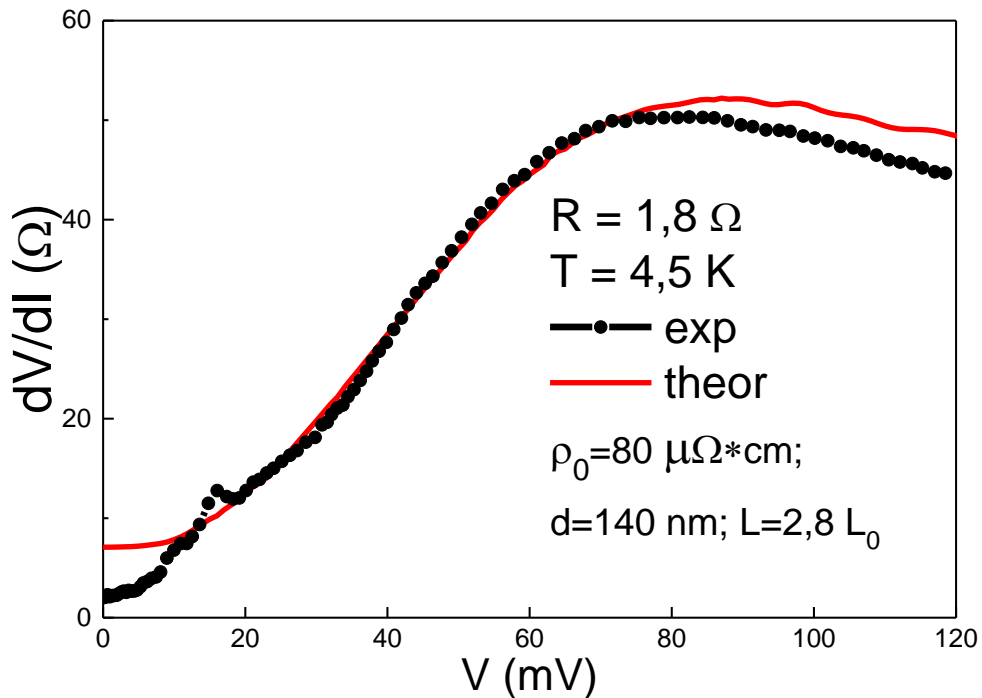


Рисунок 5.4. Експериментальний dV/dI спектр точкового контакту на основі $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (нижня крива на рис. 4.2), виміряний при $T=4,5$ К (чорні кружки) та теоретичний dV/dI спектр (червона крива). На легенді: параметри розрахунку для конкретного контакту.

Теоретичний dV/dI спектр добре якісно та кількісно узгоджується з експериментальними даними в усьому діапазоні напруги зміщення поза ділянкою до ~ 10 мВ, де є прояв надпровідності у $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Для розрахунку виміряні криві були симетризовані, а для підгонки теоретичних кривих використані такі параметри: приведене число Лоренца $L/L_0=2,8$, де $L_0=\pi^2 k_B^2/3e^2$ – число Лоренца, залишковий питомий опір $\rho_0=80$ мкОм*см та діаметр контакту $d=140$ нм. Значення ρ_0 та d відповідають очікуванім. Число Лоренца є вищим від стандартного L_0 , що може бути пов'язано з додатковим вкладом фононів у теплопровідність точкового контакту.

Однією з особливостей dV/dI спектрів $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ є їх асиметрія: виміряні спектри мають вищі значення для позитивної напруги зміщення, що видно з рис. 4.2. Відповідно до виразу (2.12) асиметрія dV/dI характеристик в тепловому режимі у випадку гетероконтактів пов'язана з термо-ЕРС (термоелектрорушійною силою).

На рис. 5.5 згідно з формулою (2.12) розраховано асиметричну частину $dV/dI^a \equiv R^a = 100\{R_{V>0} - R_{V<0}\}/2R_0$ для точкового контакту $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$.

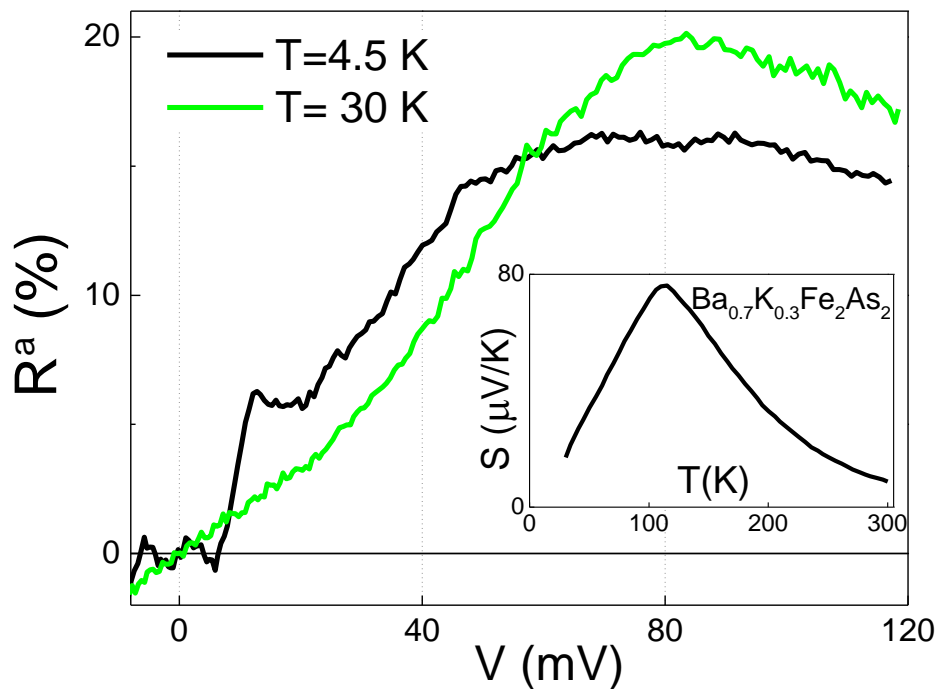


Рисунок 5.5. Розрахована асиметрична частина dV/dI спектрів точкового контакту на основі $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (середня крива на рис. 4.2), виміряних при температурах 4,5 К та 30 К. Вставка: температурна залежність термо-ЕРС ізоструктурної сполуки $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [173].

Асиметрична частина при $T=30$ К демонструє широкий максимум близько 70-80 мВ. Форма асиметричної частини якісно подібна температурній залежності термо-ЕРС $S(T)$ ізоструктурної сполуки $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [173]. Це вказує на те, що точкові контакти при високих напругах зміщення перебувають у тепловому режимі.

При малих напругах зміщення, де асиметрична частина близька до нуля (див. криву при $T=4,5$ К), може бути реалізовано спектральний режим.

5.3. FeSe

Як і у попередньому випадку з $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$, для dV/dI спектрів FeSe із відсутніми характерними особливостями андреєвського відбиття проведено аналіз у тепловому режимі із залученням температурної залежності питомого опору масиву із [164] та [174].

Розрахунок dV/dI спектрів згідно з виразом (2.8) для їх узгодження з експериментальними dV/dI спектрами поза надпровідним мінімумом до 20 мВ призводить до встановлення наступних параметрів: приведене число Лоренца в FeSe $L/L_0 \approx 9$, де $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$ – число Лоренца, залишковий питомий опір $\rho_0 \approx 0,35$ мОм*см та діаметр контакту $d \approx 0,8$ мкм для контакту на основі FeSe з опором $R = 5$ Ом (рис. 5.6).

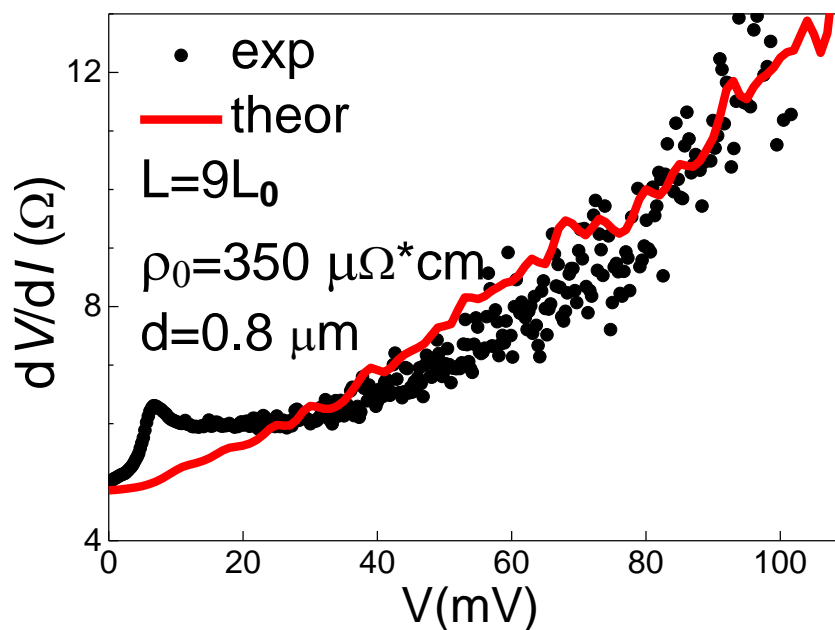


Рис. 5.6. Експериментальний dV/dI спектр точкового контакту FeSe-W, виміряний при $T=5$ К (чорні кружки) та теоретичний dV/dI спектр (червона крива). На легенді: параметри розрахунку для конкретного контакту.

Значно завищене число L/L_0 в FeSe корелює з його оцінкою по даним з теплопровідності та питомого опору при температурі $10 \text{ К} > T_c$ [102]. Завищене значення ρ_0 можна пояснити деградацією поверхні та іншими недосконаlostями поверхні зразка в зоні контакту.

Перейдемо до розгляду асиметрії dV/dI спектрів FeSe.

Як зазначалося у підрозділі 4.2, dV/dI спектри FeSe часто демонструють загальну «напівпровідникову» поведінку та рідше – «металічну». Розглянемо обидва типи спектрів: металічний - для контакту з опором 13 Ом (рис. 5.7 а) та напівпровідниковий – для контакту з опором 35 Ом (рис. 5.7 б). Незважаючи на різну форму, обидва спектри показують різкий мінімум при нульовій напрузі зміщення при температурі вимірювання нижче T_c зразка, пов'язаний із надпровідністю у FeSe, а також демонструють подібну асиметрію $R^a = 100\{R(V>0) - R(V<0)\}/2R_0$ (рис. 5.7 с) згідно з виразом (2.12).

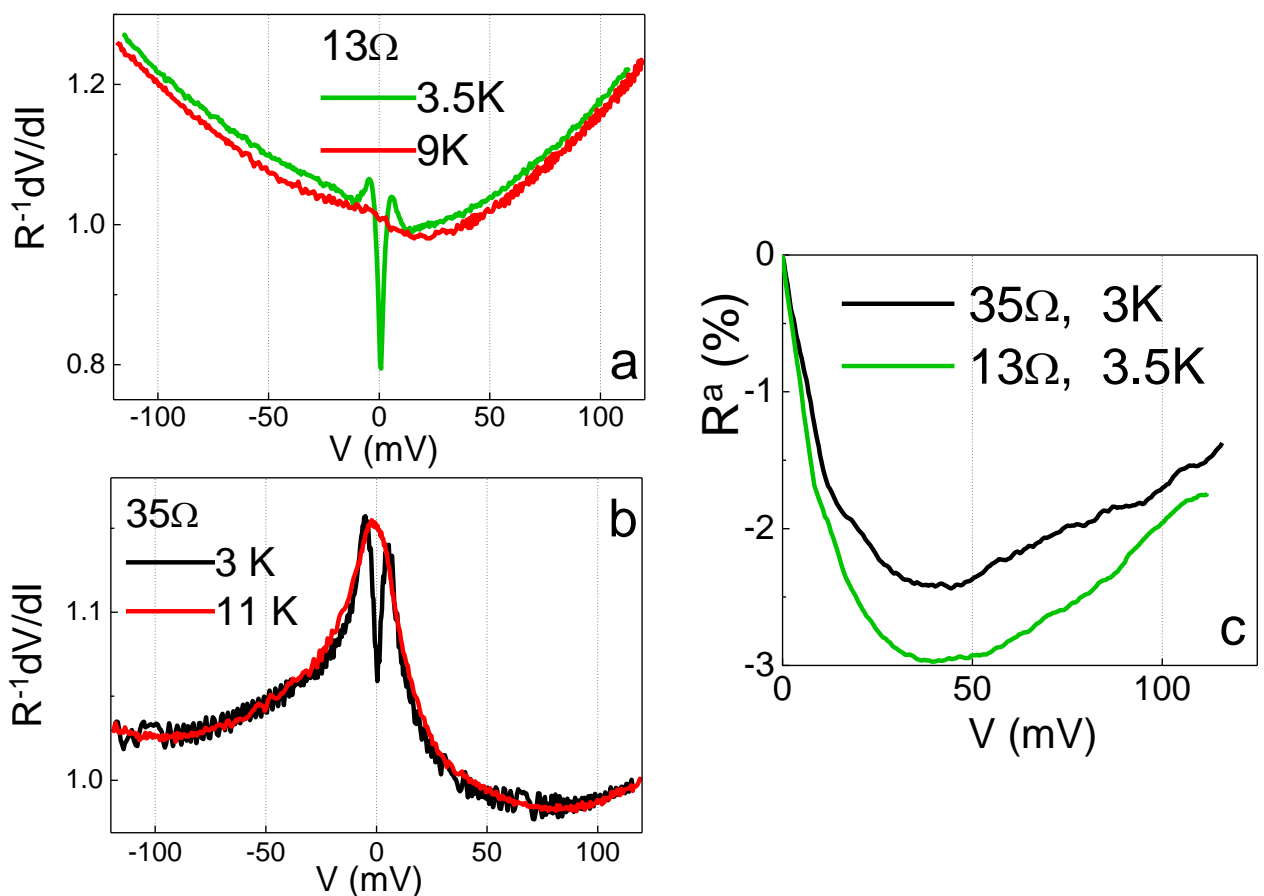


Рисунок 5.7. Типові dV/dI спектри двох точкових контактів FeSe-Cu, виміряні значно нижче і трохи вище T_c (а, б). Розрахована для обох dV/dI спектрів при нижчих температурах вимірювань асиметрична частина.

На рис. 5.8 а для контакту із опором 8,6 Ом показано dV/dI спектр із металічною поведінкою та інтенсивним мінімумом при нульовій напрузі зміщення при температурі нижче T_c . Для dV/dI спектра, виміряного при $T=12$ К також розраховано асиметричну частину $R^a = 100\{R(V>0) - R(V<0)\}/2R_0$ (рис. 5.8 б) згідно з виразом (2.12).

Асиметрія dV/dI спектрів пов'язана з ефектами термо-ЕРС у випадку гетероконтактів у тепловому режимі. Із рис. 5.7 с та рис. 5.8 б видно, що асиметрична частина R^a якісно подібна до залежності $S(T)$ в FeSe (рис. 5.8, с), що свідчить про реалізацію теплового режиму в точковому контакті.

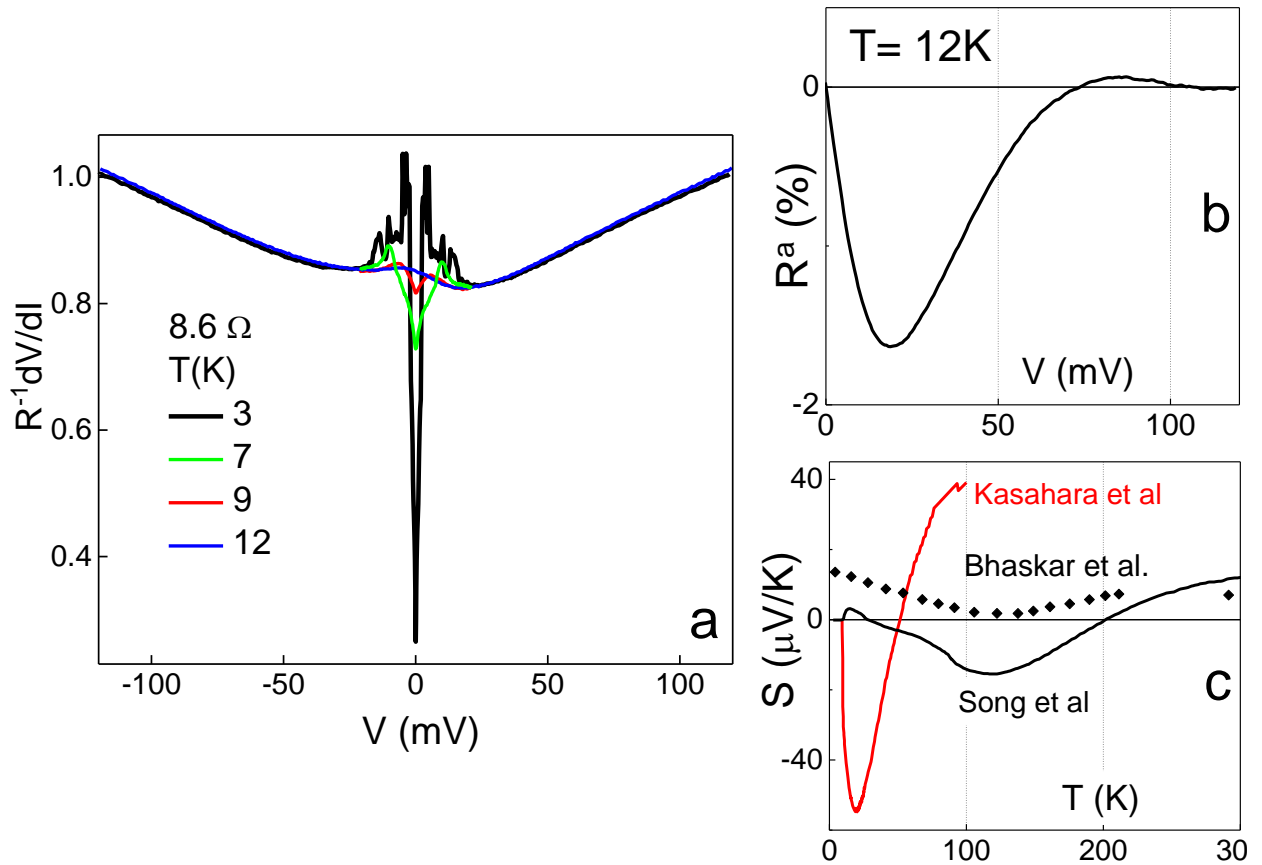


Рисунок 5.8. Температурна серія dV/dI спектрів контакту FeSe-Cu, $R=8,6 \text{ Ом}$ (а). Асиметрична частина, розрахована для dV/dI спектра, вимірюваного при $T=12 \text{ К}$ (б). Температурна залежність термо-ЕРС FeSe з [102], [175], [176] (с).

Отже, при різній поведінці dV/dI спектрів (напівпровідниковій чи металічній), їх асиметричні частини подібні. Тобто асиметрична частина є більш відтворюваною характеристикою та відображає масивні властивості матеріалу. Відмітимо, що поведінка залежностей $S(T)$ для FeSe, виміряних для різних зразків FeSe, відрізняється (рис. 5.8 с). Відомо, що термо-ЕРС є найбільш чутливою транспортною властивістю металів і сильно залежить від електронної структури [177]. Через це коефіцієнт Зеєбека є чутливим до якості зразків FeSe значно більше, ніж питомий опір.

Вищенаведені результати стосуються випадку «твердих» контактів із FeSe. Проте м'які високоомні контакти теж показують напівпровідниковий тип dV/dI спектрів зі слабким V-подібним мінімумом при нульовій напрузі зміщення або без надпровідних особливостей. Як і для твердих контактів, dV/dI спектри м'яких контактів проявляють асиметрію (див. рис. 4.10, ті ж криві приведені для зручності на рис. 5.9 а).

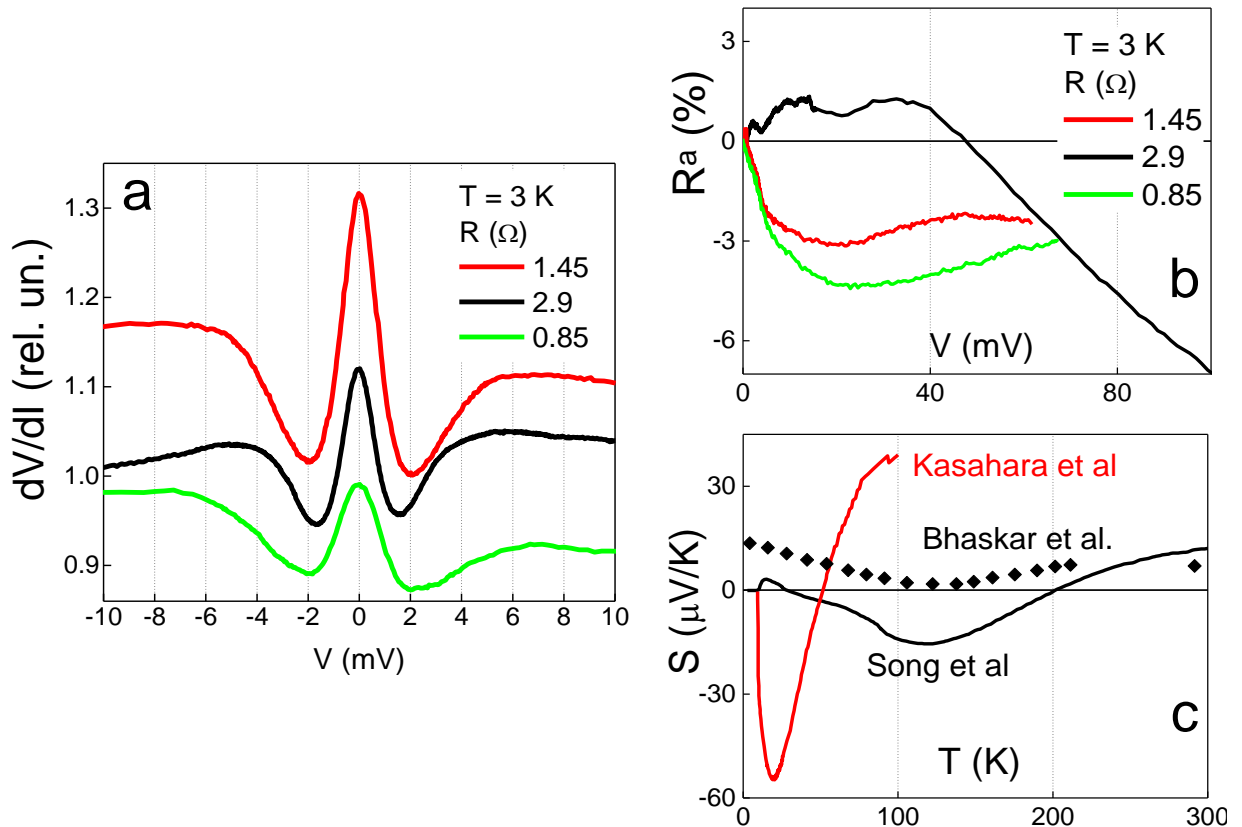


Рисунок 5.9. dV/dI спектри трьох різних точкових контактів на основі FeSe, виміряні при $T = 3$ К (а). Асиметрична частина R^a , розрахована для відповідних dV/dI спектрів на графіку ліворуч (б). Температурна залежність термо-ЕРС FeSe з [102], [175], [176] (с).

Для цих dV/dI спектрів розраховано асиметричну частину $R^a = 100\{R(V > 0) - R(V < 0)\}/2R_0$ згідно з виразом (2.12). Як і у випадку твердих контактів (рис. 5.7 с, рис. 5.8 б), для dV/dI спектрів м'яких контактів асиметрична частина є від'ємною (рис. 5.9 б, червона та зелена криві), але близько третини спектрів показують додатну асиметричну частину при малих напругах зміщення (рис. 5.9 б, чорна крива).

Таким чином, як і у випадку твердих контактів, так і для м'яких контактів, асиметрична частина подібна до поведінки коефіцієнту Зеєбека у

FeSe. Зауважимо, що коефіцієнт Зеєбека для міді чи срібла набагато менший ніж у досліджуваних матеріалах, тому фактично асиметрична частина порівнюється (тут і вище) просто з коефіцієнтом Зеєбека для них, а не з різницею коефіцієнтів Зеєбека контактуючих металів. При цьому відмінності між залежністю $S(T)$ для різних зразків FeSe (рис. 5.8 с або рис. 5.9 с) можуть бути причиною різної поведінки асиметричної частини для різних контактів (рис. 5.9 b).

Висновки до розділу 5

Проведено аналіз мікроконтактних спектрів сполук KFe_2As_2 , $Ba_{0.65}Na_{0.35}Fe_2As_2$ та FeSe у рамках теорії теплового режиму протікання струму через точковий контакт.

Показано, що форма dV/dI спектрів визначається температурною залежністю питомого опору.

Із розрахунку dV/dI спектрів в рамках теорії теплового режиму для сполук KFe_2As_2 , $Ba_{0.65}Na_{0.35}Fe_2As_2$ та FeSe визначено число Лоренца, залишковий питомий опір та діаметр контакту, завищені значення яких у випадку KFe_2As_2 та FeSe пов'язуються з деградацією поверхні зразків.

Показано, що асиметрія dV/dI спектрів $Ba_{0.65}Na_{0.35}Fe_2As_2$ та FeSe обумовлена ефектами термо-ЕРС у випадку гетероконтактів у тепловому режимі, а розрахована асиметрична частина dV/dI спектрів подібна до температурної залежності термо-ЕРС досліджуваних зразків. У випадку FeSe встановлено, що асиметричні частини є подібним при різній поведінці dV/dI спектрів, та відображають масивні властивості матеріалу.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі узагальнені результати оригінальних мікроконтактних досліджень ряду надпровідних залізовмісних монокристалів FeSe, KFe_2As_2 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$) та споріднених сполук LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0,8}\text{Ag}_{0,2})\text{Sb}_2$. Основні результати можна сформулювати наступним чином:

1. Вперше експериментально виявлено одиночну 20 меВ бозонну моду на мікроконтактних спектрах Янсона KFe_2As_2 . Враховуючи розрахунки функції електрон-фононної взаємодії та специфіку зонної структури KFe_2As_2 , запропоновано нову модель непрямих «екситонних» збуджень, яка описує отримані спектри.

2. Виявлено виражений максимум на мікроконтактних спектрах Янсона сполук LaCuSb_2 та $\text{La}(\text{Cu}_{0,8}\text{Ag}_{0,2})\text{Sb}_2$, положення якого знаходиться в діапазоні від 10 до 20 меВ. Встановлено, що даний максимум викликаний електрон-фононною взаємодією, а варіювання його положення пов'язано з анізотропією фононного спектра цих сполук. Оцінка енергії Дебая зі спектрів обох сполук складає 40 меВ. Розраховано константу електрон-фононної взаємодії для LaCuSb_2 , нижня границя значень якої складає $0,20 \pm 0,03$.

3. Отримано виражені андреєвські особливості на спектрах диференціального опору точкових контактів на основі $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$). Розраховано усереднений параметр $2\Delta/k_B T_c = 3,6 \pm 1$ за допомогою аналізу dV/dI спектрів в рамках однощільної моделі БТК. Встановлено, що температурна залежність надпровідної щільності у $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0,35$) близька до БКШ-залежності.

4. Вперше отримано добре відтворювані андреєвські спектри точкових контактів на основі FeSe. Виявлено реалізацію двощільного надпровідного стану із приведеними параметрами $2\Delta/k_B T_c$, що складають $2,3 \pm 0,5$ та $4,2 \pm 0,9$ для меншої та більшої щільності відповідно. Усереднений параметр $2\Delta/k_B T_c$ становить $3,7 \pm 0,7$. Таким чином, FeSe відноситься до сильно зв'язаних надпровідників.

5. Вперше одержано дані щодо температурної та магнітопольової залежностей надпровідних щілин у FeSe. Встановлено, що температурна залежність обох щілин близька до БКШ кривої. Із ростом магнітного поля андреевські спектри пригнічуються, однак поле слабо впливає на величину надпровідних щілин.

6. Мікроконтактні спектри KFe_2As_2 , $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x=0,35$) та FeSe проаналізовані в тепловому режимі. Показано, що форма dV/dI спектрів визначається температурною поведінкою питомого опору. Згідно з теорією теплового режиму визначені число Лоренца, залишковий питомий опір та діаметр контакту, завищені значення яких у випадку KFe_2As_2 і FeSe пов'язуються з деградацією поверхні зразків.

На завершення хочу висловити свою щирю подяку моєму науковому керівникові – доктору фізико-математичних наук, професору Найдюку Юрію Георгійовичу – за вибір актуальної теми, керівництво роботою, неоціненну допомогу, наставництво та підтримку, чуйність, постійну увагу, розуміння та незмінно тепле ставлення на всіх етапах роботи.

Щиро вдячна кандидату фізико-математичних наук Квітницькій Оксані Євгенівні – за цінні поради та всебічну допомогу під час проведення експериментів та редагування дисертації.

Висловлюю глибоку подяку всім співробітникам відділу мікроконтактної спектроскопії ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, к.ф.-м.н. Башлакову Д. Л., к.ф.-м.н. Боброву М. Л., к.ф.-м.н. Терехову А. В., Тютриній Л. В., к.ф.-м.н. Фісуну В. В., д.ф.-м.н. Хоткевичу А. В., а також д.ф.-м.н. Камарчуку Г. В., Гудименко В. О., Савицькому А. В., д.ф.-м.н., проф. Гречневу Г. Є., к.ф.-м.н. Легенькій А. О., к.ф.-м.н. Христенко Є. В. – за інтерес до роботи, досвідчені консультації, участь в обговоренні, доброзичливість та дружню підтримку в процесі роботи над дисертацією.

Дякую викладачам та співробітникам НТУ «ХПІ» МОН України за увагу під час навчання в університеті.

Завдячую всім співавторам із ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України та закордонним співавторам за надання зразків та можливостей для проведення досліджень.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, N.V. Gamayunova, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, G. Fuchs, R. Hühne, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Superconducting gaps in FeSe studied by soft point-contact Andreev reflection spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 9, pp. 094517-1-7, Sept. 2017.
2. Yu.G. Naidyuk, N.V. Gamayunova, O.E. Kvitnitskaya, G. Fuchs, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state,” *Low Temp. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 31-35, Jan. 2016.
3. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, N.V. Gamayunova, L. Boeri, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, D.V. Efremov, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, “Single 20 meV boson mode in KFe_2As_2 detected by point-contact spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 9, pp. 094505-1-9, Sept. 2014.
4. V.V. Fisun, O.P. Balkashin, O.E. Kvitnitskaya, I.A. Korovkin, N.V. Gamayunova, S. Aswartham, S. Wurmehl, and Yu.G. Naidyuk, “Josephson effect and Andreev reflection in $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.25$ and 0.35) point contacts,” *Low Temp. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 919-924, Oct. 2014.
5. N.V. Gamayunova, O.E. Kvitnitskaya, N.L. Bobrov, and Yu.G. Naidyuk, “Analysis of point-contact spectra of KFe_2As_2 in the thermal regime,” (in Ukrainian), *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*, vol. 19, no. 1076, pp. 16-19, Dec. 2013.
6. N.V. Gamayunova, D.L. Bashlakov, O.E. Kvitnitskaya, A.V. Terekhov, Z. Bukowski, M. Babij, and Yu.G. Naidyuk, “Yanson Point-Contact Spectroscopy of Electron-Phonon Interaction in Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$,” in *Book of Abstracts 6th Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism*, Beldibi/Antalya, Turkey, 2018, p. 676.
7. N.V. Gamayunova, O.E. Kvitnitskaya, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, and Yu.G. Naidyuk, “Andreev Reflection Investigation of FeSe by Soft Point-

- Contact Spectroscopy,” in *Book of Abstracts 5th Int. Research and Practice Conf. “Nanotechnology and Nanomaterials”*, 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 480.
8. N.V. Gamayunova, O.E. Kvitnitskaya, and Yu.G. Naidyuk. Study of Point-Contact Spectra of FeSe in the Normal and Superconducting States. presented at Int. Young Scientists Forum on Applied Physics YSF-2015 [CD-ROM]. Available: Forum Proc. CD-ROM. - NM-5.
 9. N.V. Gamayunova, O.E. Kvitnitskaya, Yu.G. Naidyuk, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Analysis of point-contact spectra of FeSe,” in *Book of Abstracts 5th Ukrainian-German Symp. on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*, 2015, Kyiv, Ukraine, p. 183.
 10. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, N.V. Gamayunova, L. Boeri, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, D.V. Efremov, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, “Exploring of point-contact spectra of KFe_2As_2 in the normal state,” in *Book of Abstracts III Int. Workshop on Point-Contact Spectroscopy*, 2014, Kharkiv Ukraine, p. 25.
 11. N.V. Gamayunova, O.E. Kvitnitskaya, and Yu.G. Naidyuk, “Analysis of Point-Contact Spectra of Iron-Based Superconductor $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ in the Normal and Superconducting States,” in *Book of Abstracts 5th Int. Conf. for Young Scientists “Low Temperature Physics”*, 2014, Kharkiv, Ukraine, p. 57.
 12. Н.В. Гамаюнова, О.Е. Квитницькая и Ю.Г. Найдюк, “Анализ микроконтактных спектров KFe_2As_2 в тепловом режиме,” в *Матеріали XI Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, 2013, Харків, Україна, с. 80.
 13. Н.В. Гамаюнова, О.Є. Квітницька, М.Л. Бобров та Ю.Г. Найдюк, “Дослідження мікроконтактних спектрів залізовмісного надпровідника KFe_2As_2 ,” у *Book of Abstracts Int. Conf. of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2013*, Uzhhorod, Ukraine, pp. 249-250.
 14. Н.В. Гамаюнова, О.Є. Квітницька та Ю.Г. Найдюк, “Мікроконтактна спектроскопія залізовмісного пніктида KFe_2As_2 ,” у *Book of Abstracts Int.*

Conf. of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, p. A7.

15. N.V. Gamayunova, D.L. Bashlakov, O.E. Kvitnitskaya, A.V. Terekhov, Yu.G. Naidyuk, Z. Bukowski, and M. Babij, "Electron-Phonon Interaction in Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ probed by Yanson Point-Contact Spectroscopy," in *Proc. 2017 IEEE 7th International Conf. NAP-2017*, part 1, pp. 137-1-4.
16. Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP ," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 31, pp. 10012-10013, Aug. 2006.
17. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26\text{K}$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 11, pp. 3296-3297, Mar. 2008.
18. G.F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W.Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J.L. Luo, and N.L. Wang, "Superconductivity at 41 K and Its Competition with Spin-Density-Wave Instability in Layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 24, pp. 247002-1-4, Jun 2008.
19. Z.A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, and Z.X. Zhao, "Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$," *Mater. Res. Innovat.*, vol. 12, no. 3, pp. 105-106, Jul. 2008.
20. Z.A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, and Z.X. Zhao "Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 6, pp. 2215-2216, Apr. 2008.
21. M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pottgen, "Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe_2As_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 2, pp. 020503(R)-1-4, Jul. 2008.

22. M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, "Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 10, pp. 107006-1-4, Sept. 2008.
23. X.C. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li, and C. Jin, "The superconductivity at 18 K in LiFeAs system," *Solid. State. Commun.*, vol. 148, no. 11-12, pp. 538-540, Dec. 2008.
24. F.C. Hsu, J.Y. Luo, K.W. Yeh, T.K. Chen, T.W. Huang, P.M. Wu, Y.C. Lee, Y.L. Huang, Y.Y. Chu, D.C. Yan, and M.K. Wu, "Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe," *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 105, no. 38, pp. 14262-14264, Sept. 2008.
25. D. Johrendt and R. Pottgen, "Pnictide Oxides: A New Class of High T_C Superconductors," *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 47, no. 26, pp. 4782 - 4784, Jun. 2008.
26. H.H. Wen and S. Li, "Materials and Novel Superconductivity in Iron Pnictide Superconductors," *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, pp. 121-140, 2011.
27. N. Katayama, K. Kudo, S. Onari, T. Mizukami, K. Sugawara, Y. Sugiyama, Y. Kitahama, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, M. Nohara, and H. Sawa, "Superconductivity in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$: A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 82, no. 2, pp. 123702-1-4, Dec. 2013.
28. M.V. Sadovskii "High-temperature superconductivity in iron-based layered compounds," *Phys. Usp.*, vol. 51, no. 12, pp. 1201-1227, Dec. 2008.
29. H. Hosono, K. Tanabe, E. Takayama-Muromachi, H. Kageyama, S. Yamanaka, H. Kumakura, M. Nohara, H. Hiramatsu, and S. Fujitsu, "Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 033503-1-86, May 2015.
30. H. Hosono, A. Yamamoto, H. Hiramatsu, Y. Ma, "Recent advances in iron-based superconductors toward applications," *Materials Today*, vol. 21, no. 3, pp.278-302, Apr. 2018.

31. A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, J. Y. Howe, and D. Mandrus, “Electronic correlations in the superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ with low carrier density,” *Phys. Rev. B.*, vol. 77, no. 17, pp. 174503-1-6, May 2008.
32. G. Fuchs, S.-L. Drechsler, N. Kozlova, G. Behr, A. Kohler, J. Werner, K. Nenkov, R. Klingeler, J. Hamann-Borrero, C. Hess, A. Kondrat, M. Grobosch, A. Narduzzo, M. Knupfer, J. Freudenberger, B. Buchner, and L. Schultz, “High-Field Pauli-Limiting Behavior and Strongly Enhanced Upper Critical Magnetic Fields near the Transition Temperature of Arsenic-Deficient $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}_{1-\delta}$ Superconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 23, pp. 237003-1-4, Dec. 2008.
33. X.H. Chen, T. Wu, G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, and D.F. Fang “Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$,” *Nature*, vol. 453, pp. 761–762, Jun. 2008.
34. Z.A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, and Z.X. Zhao, “Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$,” *Europhys. Lett.*, vol. 82, no. 5, pp. 57002-1-2, May 2008.
35. P. Cheng, L. Fang, H. Yang, X.Y. Zhu, G. Mu, H.Q. Luo, Z.S. Wang, H.H. Wen, “Superconductivity at 36 K in gadolinium-arsenide oxides $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$,” *Sci. China Ser. G - Phys. Mech. Astron.*, vol. 51, no. 6, pp. 719–722, Jun. 2008.
36. J.-W.G. Bos, G.B.S. Penny, J.A. Rodgers, D.A. Sokolov, A.D. Huxley and J.P. Attfield, “High pressure synthesis of late rare earth $\text{RFeAs}(\text{O},\text{F})$ superconductors; $\text{R}=\text{Tb}$ and Dy ,” *Chem. Commun.*, no. 31, pp. 3634–3635, Jun. 2008.
37. H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, “Superconductivity at 54 K in F-Free NdFeAsO_{1-y} ,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 77, no. 6, pp. 063707-1-3, Jun. 2008.
38. Z.A. Ren, G.C. Che, X.L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, L.L. Sun, F. Zhou, and Z.X. Zhao, “Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re = rare-earth metal) without fluorine doping,” *Europhys. Lett.*, vol. 83, no. 1, pp. 17002-1-4, Jul. 2008.

39. H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, “ ^{75}As -NQR/NMR Studies on Oxygen-Deficient Iron-Based Oxypnictide Superconductors LaFeAsO_{1-y} ($y=0, 0.25, 0.4$) and $\text{NdFeAsO}_{0.6}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 77, no. 9, pp. 093704-1-4, Sept. 2008.
40. C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and Z. Xu, “Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$,” *Europhys. Lett.*, vol. 83, no. 6, pp. 67006-1-4, Sept. 2008.
41. H.H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, and X. Zhu, “Superconductivity at 25 K in hole-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$,” *Europhys. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 17009-1-5, Mar. 2008.
42. Yu.A. Izyumov and E.Z. Kurmaev, “FeAs systems: a new class of high-temperature superconductors,” *Phys. Usp.*, vol. 51, no. 12, pp. 1261-1286, Dec. 2008.
43. G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, Y. J. Yan, T. Wu, R. H. Liu, X. F. Wang, D. F. Fang, J. J. Ying, and X. H. Chen, “Superconductivity induced by oxygen deficiency in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}_{1-\delta}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 9, pp. 092503-1-4, Sept. 2008.
44. G. Mu, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, P. Cheng, and H.-H. Wen, “Doping Dependence of Superconductivity and Lattice Constants in Hole Doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 77, no. Suppl.C, pp. 15-18, Jan. 2008.
45. H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O.J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Buchner, “The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor,” *Nature Mat.*, vol. 8, pp. 305-309, Feb. 2009.
46. J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J.W. Lynn, Y. Chen, M.A. Green, G.F. Chen, G. Li, Z. Li, J.L. Luo, N.L. Wang, and P. Dai, “Structural and

- magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and its relation to high-temperature superconductivity,” *Nature Mat.*, vol. 7, pp. 953-959, Oct. 2008.
47. R. Cortes-Gil, D.R. Parker, M.J. Pitcher, J. Hadermann, and S.J. Clarke, “Indifference of Superconductivity and Magnetism to Size-Mismatched Cations in Layered Iron Arsenides $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 14, pp. 4304–4311, Jul. 2010.
 48. G. F. Chen, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, X. D. Zhang, P. Zheng, N. L. Wang, and J. L. Luo, “Superconductivity in hole-doped $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$,” *Chin. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 9, pp. 3403-3405, Sept. 2008.
 49. G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying, and X.H. Chen, “Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$,” Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 20, no. 42, pp. 422201-1-5, Sept. 2008.
 50. A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, and D. Mandrus, “Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no 11-12, pp. 117004-1-4, Sept. 2008.
 51. A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, C. Geibel, and H. Rosner, “Superconducting State in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ by Internal Doping of the Iron Arsenide Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 20, pp. 207004, Nov. 2008.
 52. L.J. Li, Y.K. Luo, Q.B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y.K. Li, X. Lin, M. He, Z.W. Zhu, G.H. Cao, and Z.A. Xu, “Superconductivity induced by Ni doping in BaFe_2As_2 single crystals,” *New J. Phys.*, vol. 11, pp. 025008-1-8, Feb. 2009.
 53. S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, “Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 38, pp. 382203-1-5, Aug. 2009.
 54. M.H. Fang, H.M. Pham, B. Qian, T.J. Liu, E.K. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, and Z. Q. Mao, “Superconductivity close to magnetic instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$,” *Phys. Rev. B.*, vol. 78, no. 22, pp. 224503-1-5, Dec. 2008.

55. H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, "Superconductivity under High Pressure in LaFeAsO," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 77, no. 11, pp. 113712-1-4, Nov. 2008.
56. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, "Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound LaO_{1-x}F_xFeAs," *Nature*, vol. 453, pp. 376–378, May 2008.
57. M.S. Torikachvili, S.L. Bud'ko, N. Ni, and P.C. Canfield, "Pressure Induced Superconductivity in CaFe₂As₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 5, pp. 057006-1-4, Aug. 2008.
58. T. Park, E. Park, H. Lee, T. Klimczuk, E.D. Bauer, F. Ronning, and J.D. Thompson, "Pressure-induced superconductivity in CaFe₂As₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 32, pp. 322204, Jul. 2008.
59. P.L. Alireza, Y.T.C. Ko, J. Gillett, Chiara M. Petrone, J.M. Cole, G.G. Lonzarich, and S.E. Sebastian, "Superconductivity up to 29 K in SrFe₂As₂ and BaFe₂As₂ at high pressures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 1, pp. 012208-1-4, Dec. 2008.
60. M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield, "Effect of pressure on the structural phase transition and superconductivity in (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂ ($x=0$ and 0.45) and SrFe₂As₂ single crystals," *Phys. Rev. B.*, vol. 78, no. 10, pp. 104527-1-6, Sept. 2008.
61. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, "Pressure effects on FeSe family superconductors," *Physica C*, vol. 470, no. 1, pp. S353-S355, Dec. 2010.
62. J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, "Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃," *Nature Mater.*, vol. 14, pp. 285, 2015.
63. I.I. Mazin and J. Schmalian, "Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview," *Physica C*, vol. 469, no. 9-12, pp. 614-627, Jun. 2009.

64. V.B. Zabolotnyy , D.S. Inosov, D.V. Evtushinsky, A. Koitzsch, A.A. Kordyuk, G.L. Sun, J.T. Park, D. Haug, V. Hinkov, A.V. Boris, C.T. Lin , M. Knupfer, A.N. Yaresko, B. Buchner, A. Varykhalov, R. Follath, and S.V. Borisenko, “(π , π) electronic order in iron arsenide superconductors,” *Nature*, vol. 457, pp. 7229, pp. 569-572, Jan. 2009.
65. A.A. Kordyuk, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, A.N. Yaresko, B. Buchner, and S.V. Borisenko, “Electronic band structure of ferro-pnictide superconductors from ARPES experiment,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 9, pp. 2837-2841, May 2013.
66. S.V. Borisenko, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, T.K. Kim, I.V. Morozov, A.N. Yaresko, A.A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, B. Buchner, “Superconductivity without nesting in LiFeAs,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 6, pp. 067002-1-4, Aug. 2010.
67. I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, “Band structure of new 16-18 K superconductor LiFeAs compared to Li_{0.5}FeAs and LiCoAs,” *JETP Lett.*, vol. 88, no. 5, pp. 329-333, Nov. 2008.
68. E.Z. Kuchinskii, I.A. Nekrasov, and M.V. Sadovskii, “Anion height dependence of T_c and the density of states in iron-based superconductors,” *JETP Lett.*, vol. 91, no. 10, pp. 518-522, May 2010.
69. L. Boeri, O.V. Dolgov, and A.A. Golubov, “Is LaFeAsO_{1-x}F_x electron-phonon superconductor?” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 2, pp. 026403-1-4, Jul. 2008.
70. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson, *Atlas of Point-Contact Spectra of Electron-Phonon Interaction in Metals*. Boston, MA, USA: Springer US, 1995.
71. I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, “Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of LaFeAsO_{1-x}F_x,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no.5, pp. 057003-1-4, Aug. 2008.
72. K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, “Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 8, pp. 087004, Aug. 2008.

73. Q. Wang, Y. Shen, B. Pan, Y. Hao, M. Ma, F. Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T.R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, H. Cao, and J. Zhao, “Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe,” *Nature Mat.*, vol. 15, pp. 159–163, Jan. 2016.
74. D.L. Cox and M.B. Maple, “Electronic pairing in exotic superconductors,” *Phys. Today*, vol. 48, no. 2, pp. 32-40, Feb. 1995.
75. S.V. Borisenko, D.V. Evtushinsky, Z.-H. Liu, I. Morozov, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Büchner, A.N. Yaresko, T.K. Kim, M. Hoesch, T. Wolf, and N.D. Zhigadlo, “Direct observation of spin–orbit coupling in iron-based superconductors,” *Nature Physics*, vol. 12, pp. 311–317, Jan. 2016.
76. S. Iimura, S. Matsuishi, H. Sato, T. Hanna, Y. Muraba, S.W. Kim, J.E. Kim, M. Takata, and H. Hosono, “Two-dome structure in electron-doped iron arsenide superconductors,” *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 943, Jul. 2012.
77. T.E. Kuzmicheva, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, Ya.G. Ponomarev, S.N. Tchesnokov, V.M. Pudalov, E.P. Khlybov, and N.D. Zhigadlo, “Andreev spectroscopy of iron-based superconductors: temperature dependence of the order parameters and scaling of $\Delta_{L, s}$ with T_c ,” *Phys. Usp.*, vol. 57, no. 8, pp. 819–827, Aug. 2014.
78. O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Z.A. Ren, and Z.X. Zhao, “Scanning tunnelling spectroscopy of SmFeAsO_{0.85}: Possible evidence for d-wave order parameter symmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 9, pp. 092505, Sept. 2008.
79. T.Y. Chen, Z. Tesanovic, R.H. Liu, X.H. Chen, and C.L. Chien, “BCS like gap in the superconductor SmFeAsO_{0.85}F_{0.15},” *Nature*, vol. 453, pp. 1224, 2008.
80. Y.L. Wang, L. Shan, L. Fang, P. Cheng, C. Ren, and H.H. Wen, “Multiple gaps in SmFeAsO_{0.9}F_{0.1} revealed by point contact spectroscopy”, *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 015018, 2009.
81. Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski, and O. Fischer, “Local Quasiparticle Density of States of Superconducting

- SmFeAsO_{1-x}F_x Single Crystals: Evidence for Spin-Mediated Pairing,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 16, pp. 167005, Oct. 2010.
82. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, I.K. Yanson, G. Fuchs, S. Haindl, M. Kidszun, L. Schultz, and B. Holzapfel, “Point-contact study of ReFeAsO_{1-x}F_x (Re=La,Sm) superconducting films,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 065010-1-6, April 2011.
83. L. Shan, Y. Wang, X. Zhu, G. Mu, L. Fang, and H.H. Wen, “Point contact spectroscopy of iron-based layered superconductor LaO_{0.9}F_{0.1-d}FeAs,” *Europhys. Lett.*, vol. 83, no. 5, pp. 57004, Aug. 2008.
84. R.S. Gonnelli, D. Daghero, M. Toretello, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J.S. Kim, and R.K. Kremer “Coexistence of two order parameters and a pseudogap in the iron-based superconductor LaFeAsO_{1-x}F_x,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 18, pp. 184526, May 2009.
85. P. Samuely, P. Szabo, Z. Pribulova, M.E. Tillman, S. Bud’ko, and P.C. Canfield, “Possible two-gap superconductivity in NdFeAsO_{0.9}F_{0.1} probed by Point contact Andreev reflection,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol.22, no.1, pp.014003-1-6, 2009.
86. K.A. Yates, L.F. Cohen, Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, X.-L. Dong, and Z.-X. Zhao, “Point contact Andreev reflection spectroscopy of NdFeAsO_{0.85},” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 9, pp. 092003, Jun. 2008.
87. A.F. Kemper, T.A. Maier, S. Graser, H.-P. Cheng, P.J. Hirschfeld, and D.J. Scalapino, “Sensitivity of the superconducting state and magnetic susceptibility to key aspects of electronic structure in ferropnictides,” *New J. Phys.*, vol. 12, pp. 073030, Jul. 2010.
88. A. Sugimoto, T. Ekino, R. Ukita, K. Shohara, H. Okabe, J. Akimitsu, A.M. Gabovich, “Scanning tunneling spectroscopy and break junction spectroscopy on iron-oxypnictide superconductor NdFeAs(O_{0.9}F_{0.1}),” *Physica C*, vol. 470, no. 20, pp. 1070–1072, Nov. 2010.
89. R. Jin, M.H. Pan, X.B. He, G. Li, D. Li, R. Peng, J.R. Thompson, B.C. Sales, A.S. Sefat, M.A. McGuire, D. Mandrus, J.F. Wendelken, V. Keppens and

- E.W. Plummer, “Electronic, magnetic and optical properties of two Fe-based superconductors and related parent compounds,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 054005-1-6, Apr. 2010.
90. N. Miyakawa, M. Minematsu, S. Kawashima, K. Ogata · K. Miyazawa, H. Kito, P.M. Shirage, H. Eisaki, A. Iyo, “Probing the Superconducting Gap from Tunneling Conductance on NdFeAsO_{0.7} with $T_c=51$ K,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 23, no. 5, pp. 575–578, Jul. 2010.
91. M. Tanaka and D. Shimada, “Observation of Multiple Gap Structures Using NdFeAsO_{1-x}F_x-GaAs Tunneling Junction,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 24, no. 5, pp. 1491–1495, Jul. 2011.
92. K.A. Yates, K. Morrison, J.A. Rodgers, G.B.S. Penny, J.W.G. Bos, J.P. Attfield, and L.F. Cohen, “Investigation of Superconducting Gap Structure in TbFeAsO_{0.9}F_{0.1} using Point Contact Andreev Reflection,” *New J. Phys.*, vol. 11, pp. 025015, Feb. 2009.
93. D.V. Evtushinsky, D.S. Inosov, V.B. Zabolotnyy, A. Koitzsch, M. Knupfer, B. Buchner, M.S. Viazovska, G.L. Sun, V. Hinkov, A.V. Boris, C.T. Lin, B. Keimer, A. Varykhalov, A.A. Kordyuk, and S.V. Borisenko, “Momentum dependence of the superconducting gap in Ba_{1-x}K_xFe₂As₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 5, pp. 054517, Feb. 2009.
94. P. Szabo, Z. Pribulova, G. Pristas, S.L. Bud’ko, P.C. Canfield, P. Samuely, “Evidence for two-gap superconductivity in Ba_{0.55}K_{0.45}Fe₂As₂ from directional point-contact Andreev-reflection spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 1, pp. 012503, Jan. 2009.
95. X. Lu, W.K. Park, H.Q. Yuan, G.F. Chen, G.L. Luo, N.L. Wang, A.S. Sefat, M.A. McGuire, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus, J. Gillett, S.E. Sebastian, and L.H. Greene, “Point-contact spectroscopic studies on normal and superconducting AFe₂As₂-type iron pnictide single crystals,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 054009-1-7, Apr. 2010.
96. H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang,

- G.F.Chen, J.L. Luo, and N.L.Wang, “Observation of Fermi-surface–dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$,” *Europhys. Lett.*, vol. 83, no. 4, Jul. 2008.
97. T.E. Kuzmicheva, V.M. Pudalov, S.A. Kuzmichev, A.V. Sadakov, Yu.A. Aleshenko, V.A. Vlasenko, V.P. Martovitsky, K.S. Pervakov, Yu.F. Eltsev, and V.M. Pudalov, “On the structure of the superconducting order parameter in high-temperature Fe-based superconductors,” *Phys. Usp.*, vol. 60, no. 4, pp. 419–429, Apr. 2017.
 98. Yu. G. Naidyuk, O. E. Kvitnitskaya, S. Aswartham, G. Fuchs, K. Nenkov, and S. Wurmehl, “Exploring point-contact spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ in the normal and superconducting states,” *Phys. Rev. B*, vol.89, no.10, pp.104512, Mar. 2014.
 99. P. Samuely, Z. Pribulova, P. Szabo, G. Pristaš, S.L. Bud’ko, P.C. Canfield, “Point contact Andreev reflection spectroscopy of superconducting energy gaps in 122-type family of iron pnictides,” *Physica C*, vol. 469, pp. 507–511, 2009.
 100. K. Terashimaa, Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richarde, Y.-M. Xuf , L. J. Lig, G. H. Caog, Z.-A. Xug, H. Ding, and T. Takahashib, “Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 106, no. 18, pp. 7330–7333, May 2009.
 101. C.-L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, and Q.-K. Xue, “Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe superconductor,” *Science*, vol. 332, no. 6036, pp. 1410-1413, Jun. 2011.
 102. S. Kasahara, T. Watashige, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Mizukami, R. Endo, H. Ikeda, K. Aoyama, T. Terashima, S. Uji, T. Wolf, H. von Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 111, no. 46, pp. 16309-16313, Nov. 2014.
 103. S.A. Moore, J.L. Curtis, C. Di Giorgio, E. Lechner, M. Abdel-Hafiez, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, D.A. Chareev, G. Karapetrov, and M. Iavarone,

- “Evolution of the superconducting properties in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 23, pp. 235113, Dec. 2015.
104. L. Jiao, C.-L. Huang, S. Roßler, C. Koz, U.K. Roßler, U. Schwarz, and S. Wirth, “Superconducting gap structure of FeSe,” *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 44024, Mar. 2017.
105. 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 T. Wolf, “Andreev Spectroscopy of FeSe: Evidence for Two Gap Superconductivity,” *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 113, pp. 459, Oct. 2011.
106. P.O. Sprau, A. Kostin, A. Kreisel, A.E. Bohmer, V. Taufour, P.C. Canfield, S. Mukherjee, P.J. Hirschfeld, B.M. Andersen, and J.C. Seamus Davis, “Discovery of Orbital-Selective Cooper Pairing in FeSe,” *Science*, vol. 357, no.6346, pp. 75-80, Jul. 2017.
107. I.K. Yanson, “Nonlinear effects in the electric conductivity of point junctions and electron-phonon interaction in normal metals,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 39, no. 3, pp. 1035-1050, Sept. 1974.
108. Yu.G. Naidyuk and I.K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy*. New York, USA: Springer Series in Solid-State Sciences, 2005.
109. G. Grimwall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals*. Amsterdam, Holland: North-Holland, 1981.
110. G.M. Eliashberg, “Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, no.3, pp. 696-702, Sept. 1960.
111. G.M. Eliashberg, “Temperature Green's Function for Electrons in a Superconductor,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 12, no. 5, pp. 1000-1002, May 1960.
112. B.I. Verkin, I.K. Yanson, I.O. Kulik, O.I. Shklyarevski, A.A. Lysykh, Yu.G. Naydyuk. “Singularities in d^2V/dI^2 dependences of point contacts between ferromagnetic metals,” *Solid State Commun.*, vol. 30. no. 4, pp. 215-218, Apr. 1979.
113. I.O. Kulik, “Ballistic and nonballistic regimes in point-contact spectroscopy,” *Fiz. Nizk. Temp.*, vol. 18, no. 5, pp. 450-549, May 1992.

114. R.I. Shekhter and I.O. Kulik, "Phonon spectroscopy in heterocontacts," *Fiz. Nizk. Temp.*, vol. 9, no. 1, pp. 46-55, Jan. 1983.
115. Yu G Naidyuk and K Gloos, "Anatomy of point-contact Andreev reflection spectroscopy from the experimental point of view," *Low Temp. Phys.*, vol. 44, no. 4, pp. 257-268, Apr. 2018.
116. A. F. Andreev, "The Thermal Conductivity of the Intermediate State in Superconductors," *Sov. Phys. JETP*, vol. 19, no. 5, pp. 1228-1231, Nov. 1964.
117. A. F. Andreev, "Electrodynamics of the Intermediate State," *Sov. Phys. JETP*, vol. 24, no. 5, pp. 1019-1026, May 1967.
118. G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwijk, "Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstriction: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion," *Phys. Rev. B*, vol. 25, no 7, pp.4515 – 4532, Apr. 1982.
119. G.E. Blonder and M. Tinkham, "Metallic to tunneling transition in Cu-Nb point contacts," *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 1, pp. 112-118, Jan. 1983.
120. A. V. Zaitsev, "Quasiclassical equations of the theory of superconductivity for contiguous metals and the properties of constricted microcontacts," *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 86, pp. 1742-1758, May 1984.
121. A. Plecenik, M. Grajcar, S. Benacka, P. Seidel and A. Pfuch, "Finite-quasiparticle-lifetime effects in the differential conductance of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Au}$ junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 14, pp. 10016-10019, Apr. 1994.
122. A.G.M. Jansen, F.M. Mueller, and P. Wyder, "Direct measurement of electron-phonon coupling $\alpha^2F(\omega)$ using point contacts: Noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1325, Aug. 1977.
123. P.N. Chubov, I.K. Yanson and A.I. Akimenko, "Электрон-фононное взаимодействие в алюминиевых микроконтактах," *J. Low Temp. Phys.* vol. 8, no. 1, pp. 64-81, Jan. 1982.

124. D. Daghero and R.S. Gonnelli, "Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23, no.4, pp. 043001, Mar. 2010.
125. H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, Wei Bao, R.H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y.L. Xie, X.F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen, "Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$," *Europhys. Lett.*, vol. 85, no. 1, pp. 17006-p1-p5, Jan. 2009.
126. M. Abdel-Hafiez, S. Aswartham, S. Wurmehl, V. Grinenko, C. Hess, S.-L. Drechsler, S. Johnston, A. U. B. Wolter, and B. Buchner, H. Rosner, L. Boeri, "Specific heat and upper critical fields in KFe_2As_2 single crystals," *Phys.Rev. B*, vol. 85, no. 13, pp. 134533-1-11, Apr. 2012.
127. M. Abdel-Hafiez, V. Grinenko, S. Aswartham, I. Morozov, M. Roslova, O.Vakaliuk, S. Johnston, D. V. Efremov, J. van den Brink, H. Rosner, M. Kumar, C. Hess, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Buchner, E. L. Green, J. Wosnitza, P. Vogt, A. Reifenberger, C. Enss, M. Hempel, R. Klingeler, and S.-L. Drechsler, "Evidence of d -wave superconductivity in $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0, 0.1$) single crystals from low-temperature specific-heat measurements," *Phys.Rev. B*, vol. 87, no. 18, pp. 180507-1-4, May 2013.
128. Yu.G. Naidyuk, M. Reiffers, A.G. M. Jansen, P. Wyder, I.K. Yanson, D.Gignoux, and D. Schmitt, "Magnetic Field Dependence of the Point-Contact Spectra of CeNi_5 ," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 07, no. 01n03, pp. 222-225, Jan. 1993.
129. C. H. Lee, K. Kihou, H. Kawano-Furukawa, T. Saito, A. Iyo, H. Eisaki, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, and K. Yamada, "Incommensurate Spin Fluctuations in Hole-Overdoped Superconductor KFe_2As_2 ," *Phys. Rev. Lett.* vol. 106, no. 6, pp. 067003, Feb. 2011.
130. N. J. Curro, T. Caldwell, E. D. Bauer, L. A. Morales, M. J. Graf, Y. Bang, A. V. Balatsky, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao, "Unconventional superconductivity in PuCoGa_5 ," *Nature*, vol. 434, no. 7033, pp. 622-625, Mar. 2005.

131. L. Shan, J. Gong, Y.-L. Wang, B. Shen, X. Hou, C. Ren, C. Li, H. Yang, H.-H. Wen, S. Li, and P. Dai, “Evidence of a Spin Resonance Mode in the Iron-Based Superconductor $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from Scanning Tunneling Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 22, pp. 227002, Jun. 2012.
132. F Z. Wang, H. Yang, D. Fang, B. Shen, Q.-H. Wang, L. Shan, C. Zhang, P. Dai, and H.-H. Wen, “Close relationship between superconductivity and the bosonic mode in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Na}(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})\text{As}$,” *Nat. Phys.*, vol. 9, pp. 42-48, 2013.
133. S. Ziemak, K. Kirschenbaum, S. R. Saha, R. Hu, J.-Ph. Reid, R. Gordon, L. Taillefer, D. Evtushinsky, S. Thirupathaiah, S.V. Borisenko, A. Ignatov, D. Kolchmeyer, G. Blumberg, and J. Paglione, “Isotropic multi-gap superconductivity in $\text{BaFe}_{1.9}\text{Pt}_{0.1}\text{As}_2$ from thermal transport and spectroscopic measurements,” *Supercond. Sci. Technology.*, vol. 28, no. 1, pp. 060201, Jan. 2015.
134. Sándor Rózsa und Hans-Uwe Schuster, “Zur Struktur von KFe_2As_2 , KCo_2As_2 , KRh_2As und KRh_2P_2 ,” *Z. Naturforsch.* vol. 36b, pp. 1668-1670, Aug. 1981.
135. V. Grinenko, D.V. Efremov, S.-L. Drechsler, S. Aswartham, D. Gruner, M. Roslova, I. Morozov, K. Nenkov, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Holzapfel, and B. Buchner, “Superconducting specific-heat jump $\Delta C_{el} \propto T_{\beta}^c (\beta \approx 2)$ for $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 6, pp. 060504(R), Feb. 2014.
136. S. Kittaka, Y. Aoki, N. Kase, T. Sakakibara, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, K. Deguchi, N.K. Sato, Y. Tsutsumi, and K. Machida, “Thermodynamic Study of Nodal Structure and Multiband Superconductivity of KFe_2As_2 ,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 83, no. 1, pp. 013704-1-4, Jan. 2014.
137. L. Boeri, O.V. Dolgov, and A.A. Golubov, “Electron–phonon properties of pnictide superconductors,” *Physica C*, vol. 469, no. 9–12, pp. 628-634, May–Jun. 2009.

138. A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, and M.H. Du, “Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 13, pp. 134514, Oct. 2008.
139. L. Boeri, M. Calandra, I. I. Mazin, O.V. Dolgov, and F. Mauri, “Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe₂As₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 1, pp.020506(R)-1-4, Jul. 2010.
140. Sato, T., Nakayama, K., Sekiba, Y., Richard, P., Xu, Y.M., Souma, S., Takahashi, T., Chen, G.F., Luo, J.L., Wang, N.L., Ding, H. “Band structure and Fermi surface of an extremely overdoped iron-based superconductor KFe₂As₂,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 4, pp. 047002, Jul. 2009.
141. T.Yoshida, I.Nishi, A.Fujimori, M.Yi, R.G.Moore, D.-H.Lu, Z.-X.Shen, K.Kihou, P.M.Shirage, H.Kito, C.H.Lee, A.Iyo, H.Eisaki, H.Harima, “Fermi surfaces and quasi-particle band dispersions of the iron pnictides superconductor KFe₂As₂ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy,” *J. Phys. and Chem. of Solids*, vol. 72, no. 5, pp. 465-468, May 2011.
142. A.G.M. Jansen, A.P. van Gelder, and P. Wyder, “Point-contact spectroscopy in metals,” *J. Phys. C: Solid State Phys.* vol. 13, no.13, pp. 6073, Nov. 1980.
143. M. Wang, C. Zhang, X. Lu, G. Tan, H. Luo, Y. Song, M. Wang, X. Zhang, E.A. Goremychkin, T.G. Perring, T.A. Maier, Z. Yin, K. Haule, G. Kotliar, and P. Dai, “Doping dependence of spin excitations and its correlations with high-temperature superconductivity in iron pnictides,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 3874-1-10, Dec. 2013.
144. I.A. Nekrasov and M.V. Sadovskii, “Electronic structure of new iron-based superconductors: From pnictides to chalcogenides and other similar systems,” *JETP Lett.*, vol. 99, no. 10, pp. 598–612, Jul. 2014.
145. H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, T. Tohei, Y. Ikuhara, Y. Gotoh, H. Fujihisa, K. Kataoka, H. Eisaki, and J. Shimoyama, “A New Layered Iron Arsenide Superconductor: (Ca,Pr)FeAs₂,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 3, pp. 846–849, Jan. 2014.

146. K. Kudo, T. Mizukami, Y. Kitahama, D. Mitsuoka, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, Y. Hiraoka, and M. Nohara, "Enhanced Superconductivity up to 43 K by P/Sb Doping of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 83, no. 2, pp. 025001-1-2, Jan. 2014.
147. K. Kudo, Y. Kitahama, K. Fujimura, T. Mizukami, H. Ota, and M. Nohara, "Superconducting Transition Temperatures of up to 47K from Simultaneous Rare-Earth Element and Antimony Doping of 112-Type CaFeAs_2 ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 83, no. 9, pp. 093705-1-4, Aug. 2014.
148. A. Sala, H. Yakita, H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki, M. Fujioka, Y. Takano, M. Putti, and J. Shimoyama, "Synthesis and physical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeAs}_2$ with $\text{RE} = \text{La-Gd}$," *Appl. Phys. Express*, vol. 7, no. 7, pp. 073102-1-4, Jul. 2014.
149. M. Brylak, M.H. Möller, and W. Jeitschko, "Ternary Arsenides ACuAs_2 and Ternary Antimonides AAgSb_2 (A = Rare-Earth Elements and Uranium) with HfCuSi_2 -Type Structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 115, no. 2, pp. 305-308, Mar. 1995.
150. D. Rutzinger, C. Bartsch, M. Doerr, H. Rosner, V. Neu, Th. Doert, and M. Ruck, "Lattice distortions in layered type arsenides LnTAs_2 (Ln=La–Nd, Sm, Gd, Tb; T=Ag, Au): Crystal structures, electronic and magnetic properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 3, pp. 510-520, Mar. 2010.
151. I. Hase and T. Yanagisawa, "Electronic band calculation of LaTSb_2 (T=Cu, Ag, Au)," *Phys. Procedia*, vol. 58, pp. 42–45, 2014.
152. Y. Muro, N. Takeda, and M. Ishikawa, "Magnetic and transport properties of dense Kondo systems, CeTSb_2 (T=Ni, Cu, Pd and Ag)," *J. of Alloys and Compounds*, vol. 257, no. 1, pp. 23-29, Jul. 1997.
153. K.D. Myers, S.L. Bud'ko, I.R. Fisher, Z. Islam, H. Kleinke, A. H. Lacerda, P.C.Canfield, "Systematic study of anisotropic transport and magnetic properties of RAgSb_2 (R=Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm), *J. Magn. Mater.*, vol. 205, no. 1, pp. 27 – 52, Oct. 1999.

154. M. Ohta “Thermoelectric Properties of Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCu_xSb_2 ($0.9 < x < 1.3$),” *Mat. Transactions*, vol. 50, no. 7, pp. 1881-1884, Jun. 2009.
155. K.V. Lakshmi, L. Menon, A.K. Nigam, A. Das, and S.K. Malik, “Magnetoresistance studies on RTSb_2 compounds ($\text{R}=\text{La}$, Ce and $\text{T}=\text{Ni}$, Cu),” *Physica B*, vol. 223-224, pp.289-291, Jun. 1996.
156. Yu.G. Naidyuk, N.N. Gribov, A.A. Lysykh, I.K. Yanson, N.B. Brandt, and V.V. Moshchalkov, “Point-contact spectroscopy of $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ ” *Fiz. Tverd. Tela*, vol. 27, no.12. pp.3571–3580, 1985.
157. B.T. Matthias, T.H. Geballe and V.B. Compton, “Superconductivity”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 35, no. 1, pp. 1-22, Jan. 1963.
158. E.S. Otabe, K. Myose, K. Murakami, M. Kiuchi, T. Matsushitaa, J. Ge, B. Ni, Y. Nakajima, and T. Tamegaic, “Condensation energy density properties of Ba-122 pnictide superconductor with columnar defects introduced by heavy-ion irradiation,” *Phys. Procedia*, vol. 36, pp. 693 – 697, 2012.
159. F Shilpam Sharma, A. Bharathi, Sharat Chandra, V. Raghavendra Reddy, S. Paulraj, A.T. Satya, V.S. Sastry, A. Gupta, and C.S. Sundar, “Superconductivity in Ru substituted polycrystalline $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 17, pp. 174512, May 2010.
160. Z. Xu, Q. Tao, L. Li, J. Shen, X. Lin, and G. Cao, “Ni doping effect and phase diagram of Ni-doped $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$,” *Physica C*, vol. 470, no. 1, pp. S447-S448, Dec. 2010.
161. S. Aswartham, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, M. Kumar, A.U.B. Wolter, C. Hess, D.V. Evtushinsky, V.B. Zabolotnyy, A.A. Kordyuk, T.K. Kim, S.V. Borisenko, G. Behr, B. Büch-ner, and S. Wurmehl, “Hole doping in BaFe_2As_2 : The case of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 22, pp. 224520, Jun. 2012.
162. S. Avci, J.M. Allred, O. Chmaissem, D.Y. Chung, S. Rosenkranz, J.A. Schlueter, H. Claus, A. Daoud-Aladine, D.D. Khalyavin, P. Manuel, A. Llobet, M.R. Suchomel, M.G. Kanatzidis, and R. Osborn, “Structural,

- magnetic, and superconducting properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 9, pp. 094510, Sept. 2013.
163. C.-L. Song, Y. Yin, M. Zech, T. Williams, M.M. Yee, G.-F. Chen, J.-L. Luo, N.-L. Wang, E.W. Hudson, and J.E. Hoffman, “Dopant clustering, electronic inhomogeneity, and vortex pinning in iron-based superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 21, pp. 214519-1-6, Jun. 2013.
164. D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, J.-Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, and A. Vasiliev, “Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe superconductors,” *CrystEngComm.*, vol. 15, no. 10, pp. 1989-1993, Apr. 2013.
165. Yu.G. Naidyuk, G. Fuchs, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, “Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 14, pp. 144515, Apr. 2016.
166. S. Medvedev, T.M. McQueen, I.A. Troyan, T. Palasyuk, M.I. Erements, R.J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, “Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure,” *Nature Mater.* vol. 8, pp. 630, Jun. 2009.
167. T. Chen, C. Chang, H. Chang, A. Fang, C. Wang, W. Chao, C. Tseng, Y. Lee, Y. Wu, M. Wen, H. Tang, F. Chen, M. Wang, M. Wu, and D. Van Dyck, “Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 111, no. 1, pp. 63-68, Jan. 2014.
168. J.T. Greenfield, S. Kamali, K. Lee, and K. Kovnir, “A Solution for Solution-Produced $\beta\text{-FeSe}$: Elucidating and Overcoming Factors that Prevent Superconductivity,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 588-596, Jan. 2015.
169. A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*. Oxford, UK: Pergamon Press, 1969.
170. M.D. Watson, T.K. Kim, A.A. Haghighirad, N.R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S.F. Blake, Y.L. Chen, S. Ghannadzadeh, A.J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, and A.I. Coldea, “Emergence of the nematic electronic state in FeSe,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 15, pp. 155106, Apr. 2015.

171. A.A. Sinchenko, P.D. Grigoriev, A.P. Orlov, A.V. Frolov, A. Shakin, D.A. Chareev, O.S. Volkova and A.N. Vasiliev, “Gossamer high-temperature bulk superconductivity in FeSe,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 16, pp. 165120, Apr. 2017.
172. T. Terashima, M. Kimata, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, S. Uji, H. Harima, G.-F. Chen, J.-L. Luo, and N.-L. Wang, “Resistivity and Upper Critical Field in KFe_2As_2 Single Crystals,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 78, no. 6, pp. 063702-1-6, Jun. 2009.
173. Y.J. Yan, X.F. Wang, R.H. Liu, H. Chen, Y.L. Xie, J.J. Ying, and X.H. Chen, “Thermoelectric properties of electron and hole-doped BaFe_2As_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 23, pp. 235107, Jun. 2010.
174. Q. Wang, Y. Shen, Bingying Pan, Yiqing Hao, Mingwei Ma, Fang Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T. R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, Xiaojia Chen, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, Huibo Cao, and Jun Zhao, “Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe,” *Nature Materials*, vol.15, pp.159–163, Jan. 2016.
175. Y.J. Song, J.B. Hong, B.H. Min, Y.S. Kwon, K.J. Lee, M. H. Jung, J.-S. Rhyee, “Superconducting Properties of a Stoichiometric FeSe Compound and Two Anomalous Features in the Normal State,” *J. Korean Phy. Soc.*, vol. 59, no. 2, pp. 312-316, Aug. 2011.
176. A. Bhaskar, H.-J. Huang, and C.-J. Liu, “Effects of Mn doping on the normal-state transport of tetragonal FeSe superconductor up to 700 K,” *Europhys. Lett.*, vol. 108, no.1, pp. 17011, Oct. 2014.
177. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1972.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇНаукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, **N.V. Gamayunova**, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, G. Fuchs, R. Hühne, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Superconducting gaps in FeSe studied by soft point-contact Andreev reflection spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 9, pp. 094517-1- 094517-7, Sept. 2017.
2. Yu.G. Naidyuk, **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, G. Fuchs, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state,” *Low Temp. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 31-35, Jan. 2016.
3. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, **N.V. Gamayunova**, L. Boeri, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, D.V. Efremov, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, “Single 20 meV boson mode in KFe_2As_2 detected by point-contact spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 9, pp. 094505-1-094505-9, Sept. 2014.
4. V.V. Fisun, O.P. Balkashin, O.E. Kvitnitskaya, I.A. Korovkin, **N.V. Gamayunova**, S. Aswartham, S. Wurmehl, and Yu.G. Naidyuk, “Josephson effect and Andreev reflection in $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.25$ and 0.35) point contacts,” *Low Temp. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 919-924, Oct. 2014.
5. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, N.L. Bobrov, and Yu.G. Naidyuk, “Analysis of point-contact spectra of KFe_2As_2 in the thermal regime,” (in Ukrainian), *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*, vol. 19, no. 1076, pp. 16-19, Dec. 2013.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **N.V. Gamayunova**, D.L. Bashlakov, O.E. Kvitnitskaya, A.V. Terekhov, Z. Bukowski, M. Babij, and Yu.G. Naidyuk, “Yanson Point-Contact Spectroscopy of Electron-Phonon Interaction in Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$,” in *Book of Abstracts 6th Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism*, Beldibi/Antalya, Turkey, 2018, p. 676.

2. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, D.L. Bashlakov, L.V. Tyutrina, and Yu.G. Naidyuk, “Andreev Reflection Investigation of FeSe by Soft Point-Contact Spectroscopy,” in *Book of Abstracts 5th Int. Research and Practice Conf. “Nanotechnology and Nanomaterials”*, 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 480.
3. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, and Yu.G. Naidyuk. Study of Point-Contact Spectra of FeSe in the Normal and Superconducting States. presented at Int. Young Scientists Forum on Applied Physics YSF-2015 [CD-ROM]. Available: Forum Proc. CD-ROM. - NM-5.
4. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, Yu.G. Naidyuk, D.A. Chareev, and A.N. Vasiliev, “Analysis of point-contact spectra of FeSe,” in *Book of Abstracts 5th Ukrainian-German Symp. on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*, 2015, Kyiv, Ukraine, p. 183.
5. Yu.G. Naidyuk, O.E. Kvitnitskaya, **N.V. Gamayunova**, L. Boeri, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, D.V. Efremov, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, “Exploring of point-contact spectra of KFe_2As_2 in the normal state,” in *Book of Abstracts III Int. Workshop on Point-Contact Spectroscopy*, 2014, Kharkiv Ukraine, p. 25.
6. **N.V. Gamayunova**, O.E. Kvitnitskaya, and Yu.G. Naidyuk, “Analysis of Point-Contact Spectra of Iron-Based Superconductor $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ in the Normal and Superconducting States,” in *Book of Abstracts 5th Int. Conf. for Young Scientists “Low Temperature Physics”*, 2014, Kharkiv, Ukraine, p. 57.
7. **Н.В. Гамаюнова**, О.Е. Квитницкая и Ю.Г. Найдюк, “Анализ микроконтактных спектров KFe_2As_2 в тепловом режиме,” в *Матеріали XI Міжн. наук. конф. «Фіз. явища в твердих тілах»*, 2013, Харків, Україна, с. 80.
8. **Н.В. Гамаюнова**, О.Є. Квітницька, М.Л. Бобров та Ю.Г. Найдюк, “Дослідження мікроконтактних спектрів залізовмісного надпровідника KFe_2As_2 ,” у *Book of Abstracts Int. Conf. of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2013*, Uzhhorod, Ukraine, pp. 249-250.
9. **Н.В. Гамаюнова**, О.Є. Квітницька та Ю.Г. Найдюк, “Мікроконтактна спектроскопія залізовмісного пніктида KFe_2As_2 ,” у *Book of Abstracts Int. Conf.*

of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, p. A7.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. **N.V. Gamayunova**, D.L. Bashlakov, O.E. Kvitnitskaya, A.V. Terekhov, Yu.G. Naidyuk, Z. Bukowski, and M. Babij, “Electron-Phonon Interaction in Ternary Rare-Earth Copper Antimonides LaCuSb_2 and $\text{La}(\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})\text{Sb}_2$ probed by Yanson Point-Contact Spectroscopy,” in *Proc. 2017 IEEE 7th International Conf. NAP-2017*, part 1, pp. 137-1-137-4.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. 6th International Conference on Superconductivity and Magnetism, м. Бельдібі, Анталія, Туреччина, 29 квітня – 4 травня 2018 р., постерна доповідь.

2. V International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, м. Чернівці, Україна, 23-26 серпня 2017 р., постерна доповідь.

3. International Young Scientists Forum on Applied Physics, м. Дніпро, Україна, 29 вересня – 2 жовтня 2015 р., усна доповідь.

4. V Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, м. Київ, Україна, 21-25 вересня 2015 р., постерна доповідь.

5. III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy, м. Харків, Україна, 8-11 вересня 2014 р., постерна доповідь.

6. V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” – м. Харків, Україна, 2-6 червня 2014 р., постерна доповідь.

7. XI International Science Conference “Physical Phenomena in Solids” м. Харків, Україна, 3-6 грудня 2013 р., постерна доповідь.

8. International Conference of Young Scientists and Post-Graduates, м. Ужгород, Україна, 20-23 травня 2013 р., усна доповідь.

9. International Conference of Student and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, м. Львів, Україна, 15-17 травня 2013 р., усна доповідь.