

Изинговская сверхпроводимость

С.Г. Овчинников

Рассмотрены экспериментальные и теоретические результаты по изинговской сверхпроводимости. Данное направление в физике сверхпроводимости началось с обнаружения необычной сверхпроводимости в слоистых дихалькогенидах переходных металлов типа MoS_2 с необычно большими значениями верхнего критического поля B_{c2} , в шесть раз превышающего парамагнитный предел. Оказалось, что это обусловлено особенностями кристаллической решётки двумерных монослоёв, индуцирующих спин-орбитальные взаимодействия Изинга и Рашбы. Особенности кристаллической структуры приводят к сосуществованию синглетного и триплетного спаривания, а также к топологическим фазам. Обсуждаются варианты поиска майорановских состояний на концах одномерных проводов на поверхности изинговского сверхпроводника.

Ключевые слова: слоистые структуры с треугольными слоями, спин-орбитальное взаимодействие Изинга, спин-орбитальное взаимодействие Рашбы, синглетные и триплетные куперовские пары, топологические состояния

PACS number: 74.78. – w

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.06.039696>

Содержание

1. Введение (569).
 2. Основные экспериментальные результаты исследования изинговской сверхпроводимости (570).
 - 2.1. Особенности кристаллической структуры дихалькогенидов переходных металлов.
 - 2.2. Сверхпроводимость в квазидвумерных плёнках MoS_2 .
 - 2.3. Сравнение с другими слоистыми дихалькогенидами переходных металлов.
 3. Особенности электронной структуры и механизмы формирования сверхпроводящей фазы (573).
 - 3.1. Теория функционала плотности и модель сильной связи.
 - 3.2. Природа спин-орбитального взаимодействия Изинга и Рашбы.
 - 3.3. Механизмы сверхпроводящего спаривания.
 4. Топологические фазы и возможные майорановские состояния в тонком магнитном стержне на поверхности изинговского сверхпроводника (576).
 5. Особенности сверхпроводящего состояния в собственных сверхпроводниках типа NbSe_2 (578).
 6. Неоднородные магнитные состояния в сверхпроводниках Изинга (581).
 7. Заключение (581).
- Список литературы (582).

С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского,
Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр СО РАН",
Академгородок 50, стр. 38, 660036 Красноярск,
Российская Федерация
E-mail: sgo@iph.krasn.ru

Статья поступила 15 мая 2024 г.,
после доработки 20 июня 2024 г.

1. Введение

С момента открытия графена в 2004 г. [1] двумерные наноматериалы привлекли огромное внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и многочисленным возможным применениям. Наиболее известные из новых типов наноматериалов включают семейство дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), MX -ены, гексагональный нитрид бора (h-BN) и многие другие. Изинговские сверхпроводники, реализованные в ряду ДПМ, представляют новый интересный класс материалов, уникальных как по своим потенциальным применениям, так и по новой физике, включающей необычную сверхпроводимость по терминологии [2], в том числе и топологические фазы.

Как известно, сильные магнитные поля подавляют куперовские пары с антипараллельными спинами. Механизмов несколько, самый сильный — парамагнитный — связан с расщеплением зонных энергий для электронов со спином вверх и вниз. В результате внешнее магнитное поле не может превышать величину так называемого парамагнитного предела B_P Клогстона–Чандрасекара [3, 4]. Величина порогового поля в единицах тесла связана с критической температурой $T_c(0)$ в кельвинах соотношением $B_P = 1,86 T_c(0)$. Для удобства читателей поясним, что существует два механизма подавления сверхпроводимости внешним магнитным полем. Диамагнитный механизм связан с повышением энергии сверхпроводящего состояния в магнитном поле на величину $H^2/8\pi$ [5], при этом не учитывается влияние магнитного поля на нормальное состояние. В малых полях поправки к энергии нормального состояния из-за парамагнетизма Паули и диамагнетизма Ландау существенно меньше, чем $H^2/8\pi$. Однако с ростом поля увеличивается расщепление зон в нормальном металле по спину, что и при-

водит к разориентации спинов в куперовской паре и к парамагнитному пределу Клогстона–Чандрасекара. Подробно вопрос формирования критических полей в различных типах сверхпроводников обсуждался в книге [6] и в обзорах [7–10].

Следует заметить, что ограничение по магнитному полю не касается триплетного спаривания и неоднородного состояния Ларкина–Овчинникова–Фулде–Феррелла (ЛОФФ) (Larkin–Ovchinnikov–Fulde–Ferrell, LOFF). Отметим, что парамагнитный предел установлен для объёмного сверхпроводника. Для тонкой плёнки толщиной d в параллельном внешнем поле в рамках теории Гинзбурга–Ландау можно показать, что критическое поле равно [11]

$$B_k = 2\sqrt{6}B_{c2}\frac{\lambda}{d}. \quad (1)$$

С уменьшением толщины плёнки её критическое поле растёт! При глубине проникновения $\lambda = 10d$ B_{c2} может быть увеличено в десятки раз.

Вскоре после открытия сверхпроводимости встал вопрос о её возможности в двумерном случае. Ещё в 1938 г. Шальников впервые исследовал тонкие сверхпроводящие плёнки свинца и олова [12]. Изинговская сверхпроводимость также наблюдается в тонких плёнках. Отметим, что никакого противоречия с известными теоретическими результатами о невозможности дальнего порядка в двумерных системах и формировании неоднородного состояния Березинского–Костерлица–Таулеса в таком случае не возникает. Как будет показано ниже, даже один монослой 2H-MoS₂ содержит шесть атомных слоёв. Исследования сверхпроводимости в монослоях дихалькогенидов переходных металлов начались около 2010 г., сам термин "изинговская сверхпроводимость" появился в публикациях 2015 г., в настоящее время произошло развитие данного направления как вширь (исследованы различные классы ДПМ), так и вглубь (качественно понятна природа сверхпроводящего состояния, сформированная в условиях сильного спин-орбитального взаимодействия). Поэтому обзор результатов по изинговской сверхпроводимости представляет интерес.

2. Основные экспериментальные результаты исследования изинговской сверхпроводимости

2.1. Особенности кристаллической структуры дихалькогенидов переходных металлов

Синтез, структура, свойства и возможные применения квазидвумерных соединений переходных металлов подробно описаны в обзоре [13] (но без обсуждения сверхпроводимости в этих материалах). Наиболее известны две основные фазы MoS₂: термодинамически стабильная 2H-фаза и метастабильная 1T-фаза (пространственная группа $P3m1$ [14], где Н и Т обозначают гексагональную и тригональную симметрии. Структурные полиморфы MoS₂ показаны на рис. 1 [15]. Мы начинаем обсуждение с простейшей тетрагональной структуры 1T-MoS₂ (рис. 1в). Видно, что элементарная ячейка содержит два монослоя MoS₂, в каждом из которых три атомные плоскости, верхняя и нижняя формируются атомами серы, а центральная — молибдена. В тетрагональной 1T-фазе один монослой находится под другим. Для

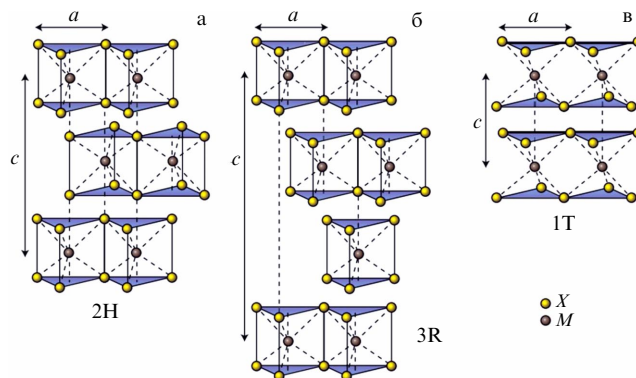


Рис. 1. Структурные полиморфы MoS₂: (а) 2H — гексагональная симметрия (2 слоя в ячейке), (б) 3R — ромбоэдрическая симметрия (3 слоя в ячейке), (в) 1T — тетрагональная симметрия (1 слой в ячейке). Слои по вертикали связаны слабой связью ван-дер-Ваальса [15].

гексагональной структуры 2H-MoS₂ (рис. 1а) в ячейке также имеются два монослоя, но один смещён относительно другого так, что атом Мо нижнего слоя находится под атомом S верхнего слоя. Наконец, в ромбоэдрической структуре 3R-MoS₂ (рис. 1б) в элементарной ячейке содержится три монослоя MoS₂.

Общей особенностью всех слоистых дихалькогенидов переходных металлов является слабая связь ван-дер-Ваальса между монослоями. В этом смысле есть сходство со структурой графена и подобных квазидвумерных материалов, в которых можно отшелушивать тонкие плёнки разной толщины. Следует отметить наличие полиморфизма: в слоях S–Mo–S атомы могут иметь конфигурацию тригональной призмы (полупроводниковая 2H-структура), октаэдрическую (металлическая 1T-фаза), и искажённую октаэдрическую с зигзагообразными Mo–Mo цепочками в 1T'-фазе [16].

2.2. Сверхпроводимость в квазидвумерных плёнках MoS₂

В нормальных условиях MoS₂ является зонным полупроводником с прямой щелью 1,8 эВ. В отличие от ВТСП

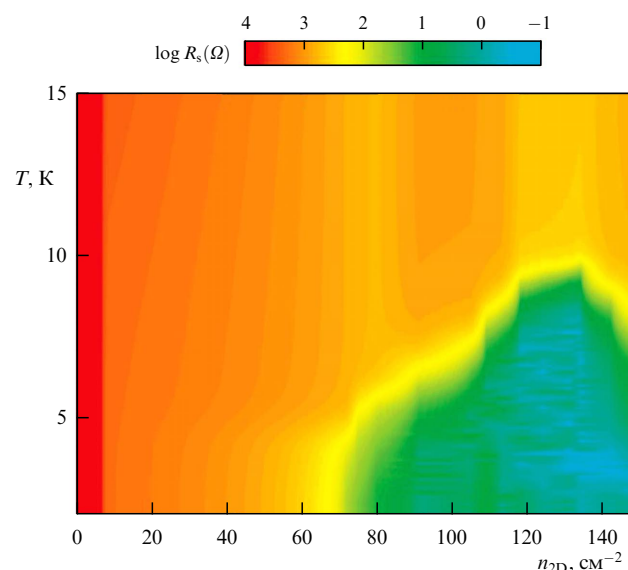


Рис. 2. Фазовая диаграмма 2H-MoS₂ на плоскости концентрация электронов n_{2D} [см⁻²]–температура. Зелёным цветом показана сверхпроводящая фаза [17].

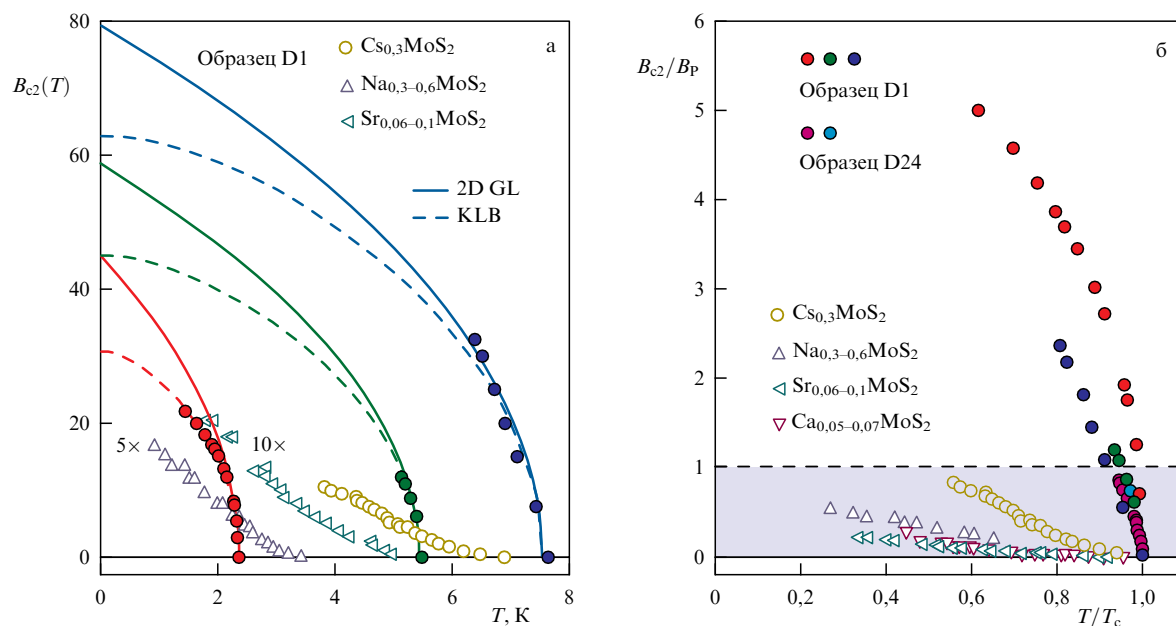


Рис. 3. Температурные зависимости верхнего критического поля MoS_2 для серии образцов D1 с разными критическими температурами (а) и в безразмерных координатах для трёх образцов D1 и двух D24 (б). Жирные кружки показывают экспериментальные точки, сплошные линии — их аппроксимация по теории Гинзбурга – Ландау (GL), штриховые — по теории Клемма – Лютера – Бисли (Klemm – Luther – Beasley, KLB). Заштрихованы поля ниже предела Паули. Для интеркалированных образцов предел Паули не достигается [18].

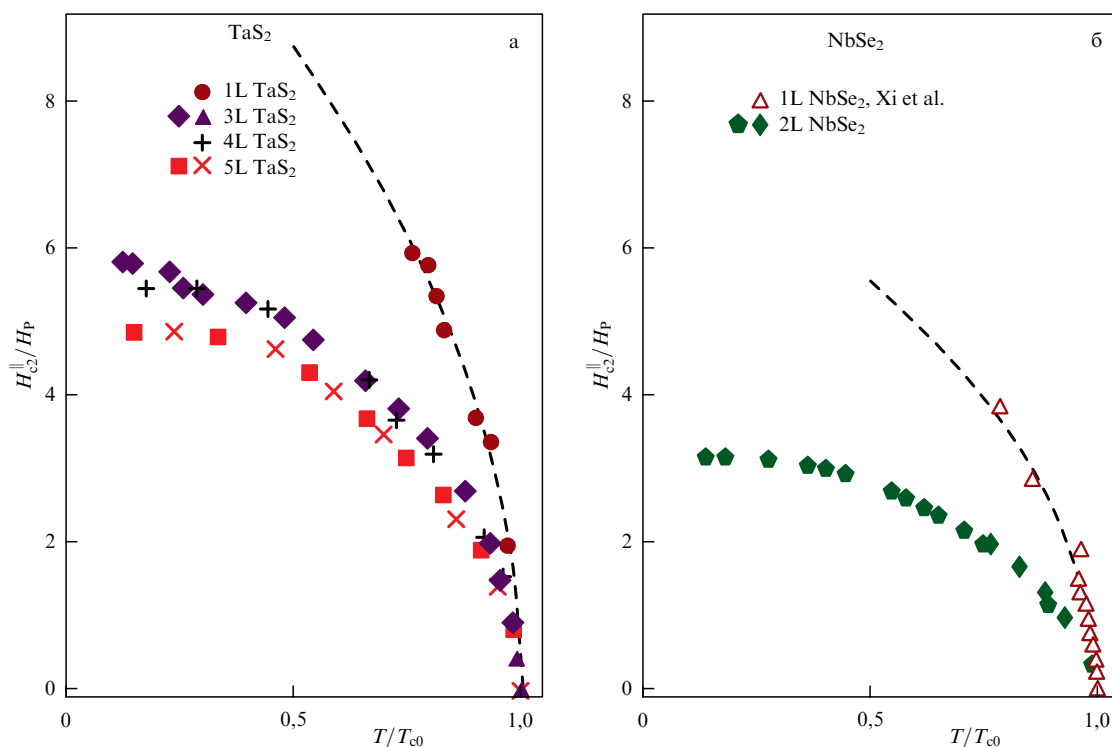


Рис. 4. Влияние числа монослоёв на верхнее критическое поле в TaS_2 (а) и NbSe_2 (б) (из работы [22]).

купратов, где носители тока формируются за счёт химического допирования, в случае MoS_2 сверхпроводимость была обнаружена в процессе электростатического допирования. Тонкие чешуйки MoS_2 (до 20 атомных слоёв) с помощью скотча отделялись от объёмных монокристаллов 2H-MoS_2 и переносились на поверхность HfO_2 , выращенного на подложке SrTiO_3 , допированной Nb. С помощью внешних электродов под

действием приложенного постоянного электрического поля в поверхностном слое формировалась сверхпроводящая фаза с варьируемой концентрацией носителей тока.

На рисунке 2 показана фазовая диаграмма на плоскости концентрация электронов – температура, на которой область сверхпроводящей фазы имеет форму купола, как и в купратах [17].

Температурные зависимости верхнего критического поля для ряда образцов D1, D24 из работы [18] с различными значениями T_c показаны на рис. 3. Сверхпроводящее состояние наблюдалось в магнитных полях в плоскости MoS_2 до 32,5 Тл с превышением парамагнитного предела в пять раз. Там же показаны данные для ряда образцов MoS_2 , интеркалированных Cs, Na, Sr, для которых критические поля B_{c2} лежат ниже парамагнитного предела. Именно в работе [18] появился термин "изинговская сверхпроводимость". Его смысл будет объяснён ниже в разделе 3.2. В подобных образцах MoS_2 с электростатическим допированием наблюдалось критическое поле 52 Тл при температуре 1,5 К [19].

2.3. Сравнение с другими слоистыми дихалькогенидами переходных металлов

Некоторые дихалькогениды переходных металлов являются собственными сверхпроводниками, например NbSe_2 , NbS_2 , TaSe_2 , TaS_2 [20]. MoS_2 , MoSe_2 и WSe_2 являются диэлектриками, но сверхпроводимость в них может быть индуцирована либо интеркалированием щелочными металлами, либо инъекцией электронов из внешнего электрода. Монослои 2H-WSe_2 также были получены в сверхпроводящем состоянии ниже $T_c = 3$ К с критическим полем B_{c2} , превышающим предел Паули в шесть раз [21].

Важные данные о зависимости свойств плёнок ДПМ от числа монослоёв получены в работе [22] и представлены на рис. 4. Для образцов 2H-TaS_2 с числом монослоёв от 1 до 5 и 2H-NbSe_2 с 1 и 2 монослоями измерены транспортные свойства в сильных магнитных полях и температурные зависимости верхнего критического поля. Выявлено превышение парамагнитного предела в шесть раз для образцов 2H-TaS_2 и в четыре раза для образцов 2H-NbSe_2 , причём критические поля в обоих случаях резко понижаются при переходе от одного монослоя к двум и более. Этот эксперимент наиболее чётко демонстрирует двумерный характер сверхпроводимости в ДПМ.

Представляет интерес сравнить сверхпроводящие свойства поверхностных слоёв объёмного MoS_2 , для которого носители накачиваются внешним электрическим полем, и свойства собственного сверхпроводника NbSe_2 , атомно-гладкий монослой которого толщиной 0,6 нм был выращен на подложке $6\text{H-SiC}(0001)$, покрытой бислоем графена, методом молекулярно-лучевой эпитаксии [23]. Монослой NbSe_2 состоит из двух Se-Nb-Se слоёв. Для *ex-situ* измерений плёнка покрывалась защитным слоем аморфного Se толщиной 20 нм.

На рисунке 5 показаны температурные зависимости электросопротивления в магнитном поле поперёк (а) и вдоль (б) поверхности монослоя, а также верхние критические поля для этих направлений (в). Экстраполяция к нулевой температуре даёт значение верхнего критического поля $B_{c2} = 2,16$ Тл для поперечного и $B_{c2} = 32,43$ Тл для продольного поля. Парамагнитный предел составляет $B_p = 6,37$ Тл и для продольного поля превышает более чем в пять раз.

В то время как для инициирования сверхпроводимости в исходном полупроводнике 2H-MoS_2 требуется накачка электронами извне [17], металлические политипы 1T- и $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ демонстрируют сверхпроводимость при интеркалировании калием с критической температурой $T_c = 2,8$ К и 4,6 К соответственно [24]. Стоит отметить,

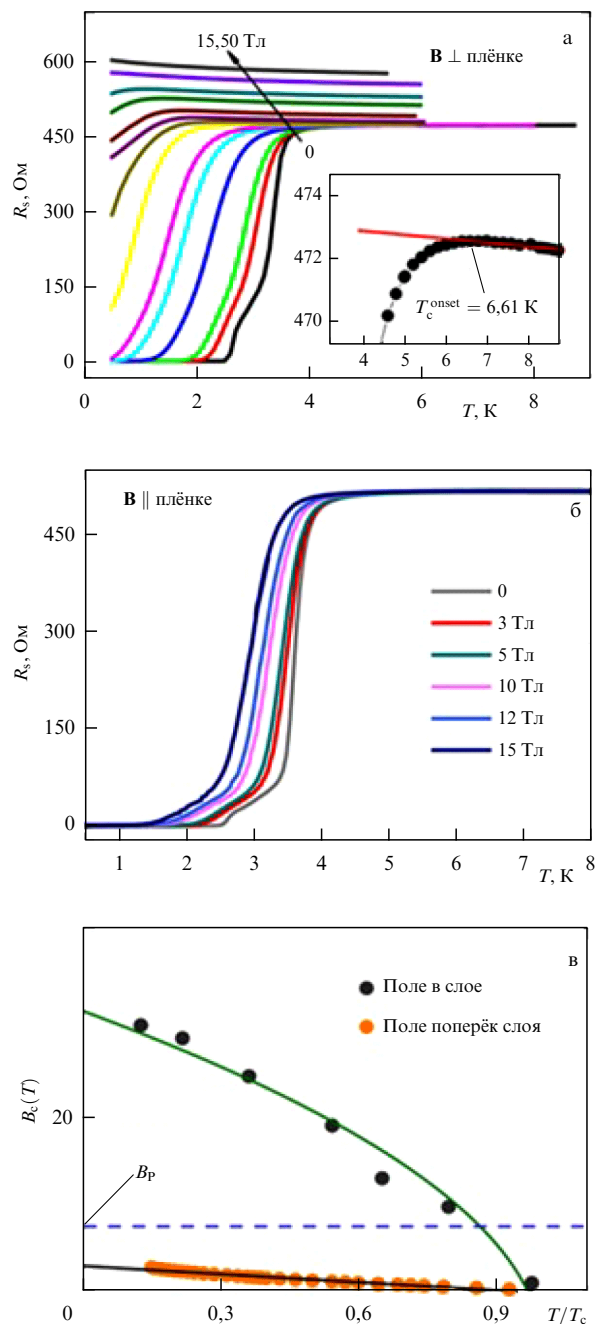


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления в поперечном (а) и продольном (б) магнитном поле эпитаксиального монослоя NbSe_2 и верхнего критического поля (в) (из работы [23]).

что интеркалирование К в данном случае приводит одновременно и к структурным, и к сверхпроводящим переходам. Расширение класса сверхпроводящих ДПМ расширяет возможности поиска применений для этого важного класса новых материалов [13, 25, 26].

Прежде чем переходить к подробному обсуждению свойств изинговских сверхпроводников, уместно задать вопрос: только ли большими значениями критических магнитных полей интересен этот класс материалов? Есть ли у них другие интересные и необычные свойства? Ответ безусловно утвердительный. Во-первых, благодаря изинговскому спин-орбитальному взаимодействию (СОВ), природа которого будет пояснена ниже, возможно сосу-

существование спин-синглетных и спин-триплетных пар, как ожидалось в работах [27, 28]. Как будет обсуждаться ниже, спин-триплетные куперовские пары могут формироваться электронами с параллельными спинами. Если на такой сверхпроводник положить тонкий провод, то благодаря эффекту близости в нём также могут индуцироваться куперовские пары с параллельными спинами, что в присутствии магнитного поля в плоскости образца может привести к формированию майорановских фермионов на концах провода [29]. Таким образом, изучение изинговской сверхпроводимости позволяет, кроме потенциально интересных технологических применений, исследовать и современные актуальные фундаментальные проблемы физики конденсированного состояния.

3. Особенности электронной структуры и механизмы формирования сверхпроводящей фазы

3.1. Теория функционала плотности и модель сильной связи

Связь кристаллической структуры с наблюдаемыми оптическими и электрическими свойствами соединений MX_2 , к которым относятся и ДПМ, обсуждалась ещё в 1969 г. в работе [30] (см. также обзор [13]). Расчёты электронной структуры в рамках первопринципных методов теории функционала плотности (ТФП) в настоящее время достигли такого уровня, который позволяет проследить эволюцию зонной структуры тонких монокристаллических плёнок в зависимости от числа монослоёв. Для MoS_2 и WS_2 такие расчёты проведены в работе [31].

На рисунке 6 показаны результаты расчётов зонной структуры различных модификаций WS_2 в рамках ТФП с обменно-корреляционным потенциалом в приближении GGA-PBE [31]. Видно, что изменения зонной структуры при переходе от объёмного кристалла к плёнкам толщиной 6, 4, 2 монослоя незначительны, для всех этих материалов реализуется состояние полупроводника с непрямой щелью с потолком валентной зоны в Γ -точке и дном зоны проводимости посередине ГМ-направления в точке Λ (зона Бриллюэна также показана на рис. 6). Резкое отличие наблюдается для монослоя, где полупроводниковая щель становится прямой с экстремумами на потолке валентной зоны и на дне зоны проводимости в точке К. Такая же ситуация имеет место и для монослоя MoS_2 .

Для объёмных кристаллов $2H-NbSe_2$ и тонких слоёв электронная структура была рассчитана в работах [32, 33], где также обсуждалась возможность формирования диэлектрической фазы за счёт состояния с волной зарядовой плотности (ВЗП). Экспериментально состояние ВЗП в $2H-NbSe_2$ наблюдалось в ряде работ [34, 35]. Как известно, эти фазы формируются за счёт особенностей топологии поверхности Ферми [36, 37] и не имеют прямого отношения к формированию изинговской сверхпроводимости. Тем не менее их взаимное влияние проявляется в ряде экспериментов, которые будут рассмотрены ниже в разделе 3.4.

На рисунке 7 приведено сравнение результатов теоретических расчётов электронной структуры $NbSe_2$ с экспериментальными данными ARPES (фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением), дающими не только спектр электронов $E(k)$, но и спектральный вес каждого состояния с данными волновым вектором и энергией [38]. На рисунке 7а,б приводятся измерен-

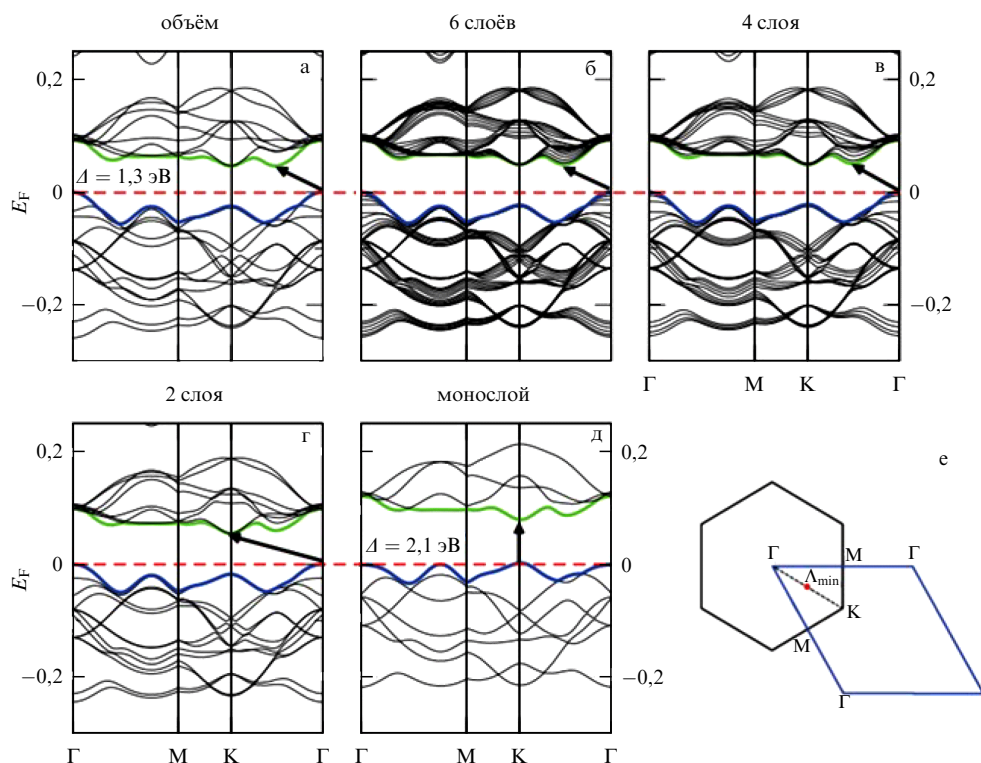


Рис. 6. Электронные структуры различных модификаций WS_2 : объёмный кристалл (а), монослой с шестью слоями (б), с четырьмя слоями (в), с двумя слоями (г) и монослой (д). (е) Двумерная зона Бриллюэна (из работы [31]).

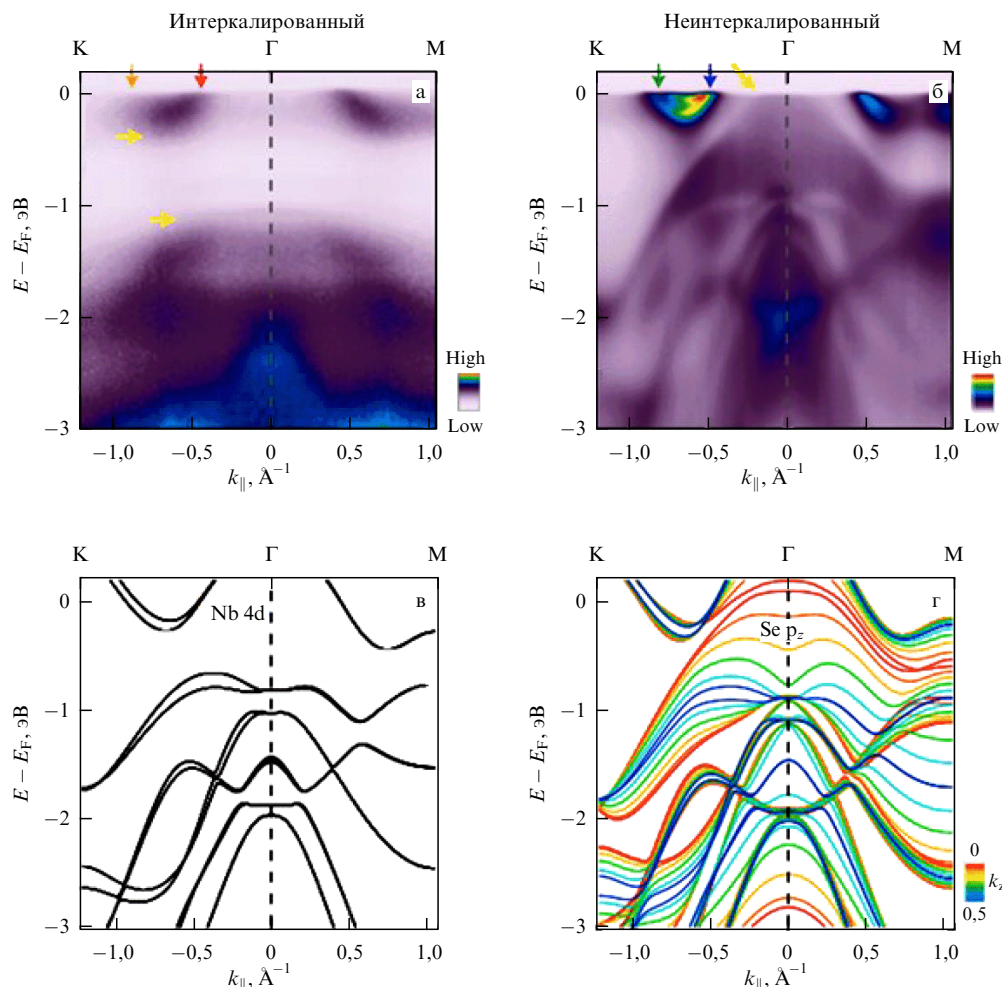


Рис. 7. Сравнение результатов теоретических расчётов электронной структуры NbSe_2 с экспериментальными данными ARPES. (а, б) Измеренные законы дисперсии электронов вдоль направления К—Γ—М зоны Бриллюэна для интеркалированных (а) и неинтеркалированных (б) образцов. (в, г) Рассчитанные законы дисперсии. Видно металлическое состояние на рис. б и диэлектрическая щель на рис. а. Вычисленный спектр на рис. в для $k_z = 0$ соответствует монослою. Данные для объёмного металлического образца на рис. г показывают серию расчётов с различными k_z от 0 до 0,5, соответствующими монослою и объёмному кристаллу (из работы [38]).

ные законы дисперсии электронов вдоль направления К—Γ—М зоны Бриллюэна для интеркалированных (а) и неинтеркалированных (б) образцов и рассчитанные законы дисперсии на рис. 7в, г. Видно металлическое состояние на рис. 7б и диэлектрическая щель на рис. 7а.

Немало теоретических расчётов электронной структуры различных ДПМ было опубликовано в связи с обсуждением механизма сверхпроводящего состояния, они будут обсуждаться ниже.

3.2. Природа спин-орбитального взаимодействия Изинга и Рашбы

Поскольку в изинговской сверхпроводимости большую роль играет сильное спин-орбитальное взаимодействие, рассмотрим кристаллическую структуру и обсудим более детально симметрию решётки монослоя MoS_2 (рис. 8).

Важнейшими операциями симметрии для такой структуры являются:

- а) повороты на $2\pi/3$ вокруг вертикальной оси C_3 ;
- б) зеркальная симметрия в слое (инверсия $\text{K} \leftrightarrow -\text{K}$ в плоскости) нарушена треугольной структурой в слоях, в то же время у кристалла 2H-MoS_2 с двумя монослоями в ячейке центр трёхмерной инверсии сохраняется;

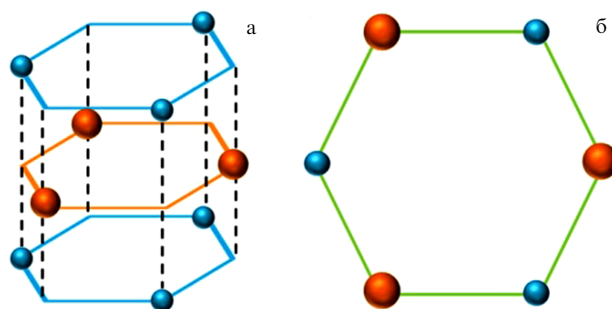


Рис. 8. Кристаллическая структура монослоя MoS_2 (а) и её вид сверху (б). Меньшие шары из верхнего и нижнего слоя изображают атомы серы, большие из среднего слоя — молибдена. Видно отсутствие центра инверсии в плоскости слоя [15].

в) горизонтальная зеркальная плоскость σ_h (нарушается поверхностью или подложкой).

Именно эти нарушения симметрии являются физической причиной появления СОВ типа Изинга и типа Рашбы.

Интуитивно ясно, что спин-орбитальное взаимодействие для электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$, двигающегося в электрическом поле $\mathbf{E}$, пропорционально $\mathbf{k} \times \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, где $\boldsymbol{\sigma}$ — матрица Паули. В монослое MoS_2 с нарушенной

зеркальной симметрией в слое возможно существование поля $\mathbf{E}$ в плоскости монослоя. Для электрона с вектором $\mathbf{k}$ в плоскости монослоя произведение $\mathbf{k} \times \mathbf{E}$ направлено поперёк слоя. Спины ориентируются по оси z . Так проявляется СОВ Изинга.

В монослое на подложке трансляционная инвариантность в поперечном направлении нарушена наличием поверхности раздела сред, что приводит к возможности существования поля $\mathbf{E}$ поперёк слоя, вектор $\mathbf{k} \times \mathbf{E}$ лежит в монослое, энергия СОВ Рашбы ориентирует спины в плоскости и может быть записана в виде $k_x \sigma_y - k_y \sigma_x$. Оба вида СОВ работают в экспериментах с монослоями MoS_2 , NbSe_2 и других ДПМ.

Эти качественные соображения подтверждаются зонными расчётами [39], авторы которых предложили упрощённую модель сильной связи для состояний вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Потолок валентной зоны образуется в основном $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} электронами Mo. Дно зоны проводимости в основном происходит от d_{z^2} электронов Mo. На основании первопринципных расчётов авторы [39] построили эффективный низкоэнергетический гамильтониан (2), описывающий эффекты СОВ для потолка валентной зоны

$$H_{\text{vb}}^{\text{so}} = -\tau \Delta_1^{\text{v}} S_z + 0,5 \Delta_2^{\text{v}} (1 + \tau S_z). \quad (2)$$

Здесь $\tau = +1/-1$ для разных долин К и К'. Расчёты [39] в рамках ТФП для потолка валентной зоны дали значение спин-орбитальной щели $2\Delta_1^{\text{v}} - \Delta_2^{\text{v}} = 146$ мэВ. Для дна зоны проводимости получено более громоздкое выражение за счёт многозонных вкладов в выражения $L_- S_+ + L_+ S_-$. Мы его не приводим, поскольку расчёт [39] дал величину СОВ 3 мэВ для дна зоны проводимости. Изинговское СОВ имеет противоположные знаки для К и К' долин и сохраняет симметрию относительно инверсии времени.

Вблизи К-точек зоны Бриллюэна электронный гамильтониан в нормальной фазе для монослоя MoS_2 в присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$ может быть записан в виде [40]

$$H_0(\mathbf{k} + \tau \mathbf{K}) = \varepsilon_k + \tau \beta_{\text{so}} \sigma_z + \alpha_R \mathbf{g}_R \boldsymbol{\sigma} + \mu_B \mathbf{B} \boldsymbol{\sigma}. \quad (3)$$

Здесь $\varepsilon_k = k^2/(2m) - \mu$, $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$, $\mathbf{K}$ — волновой вектор в К, К' долинах. Второе слагаемое описывает СОВ Изинга с $\beta_{\text{so}} = 6,2$ мэВ и ориентирует спины поперёк слоя в противоположных направлениях для К, К' долин. Третье слагаемое отвечает за СОВ Рашбы с вектором $\mathbf{g}_R = (k_y, -k_x, 0)$ [41]. Последнее слагаемое в (3) отвечает за эффект Зеемана, $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули.

Влияние СОВ Изинга на электронную структуру плёнки MoS_2 показано на рис. 9 [18].

Важным эффектом является снятие вырождения по спину в долинах К и К'. Предполагая сверхпроводящую щель s-типа $\Delta_{\Gamma}(k) = \Delta_0 i \sigma_y$, авторы [18] рассчитали температурные зависимости верхнего критического поля для ряда образцов с различными значениями критической температуры с варьируемыми параметрами СОВ Рашбы (рис. 10). Видно, что чем меньше СОВ Рашбы, тем ниже T_c и выше B_{c2} .

3.3. Механизмы сверхпроводящего спаривания

Электрон-фононный механизм сверхпроводимости в электронно-допированном монослое MoS_2 рассматри-

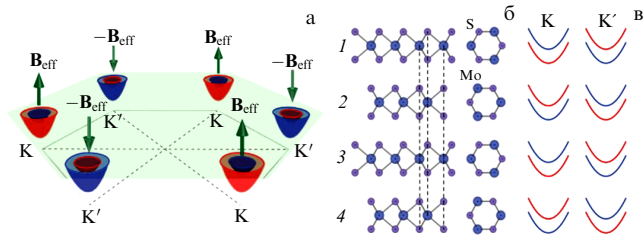


Рис. 9. Влияние спин-орбитального взаимодействия Изинга на электронную структуру в MoS_2 . (а) Электронные карманы в К- и К'-точках с эффективным полем $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ и $-\mathbf{B}_{\text{eff}}$ (зелёные стрелки). (б) Вид сбоку (слева) и сверху (справа) на четыре верхних слоя. Симметрия относительно инверсии нарушена в каждом слое. (в) Расщепление зон за счёт $\mathbf{B}_{\text{eff}}$, синим и красным цветом выделены направления спина вверх и вниз [18].

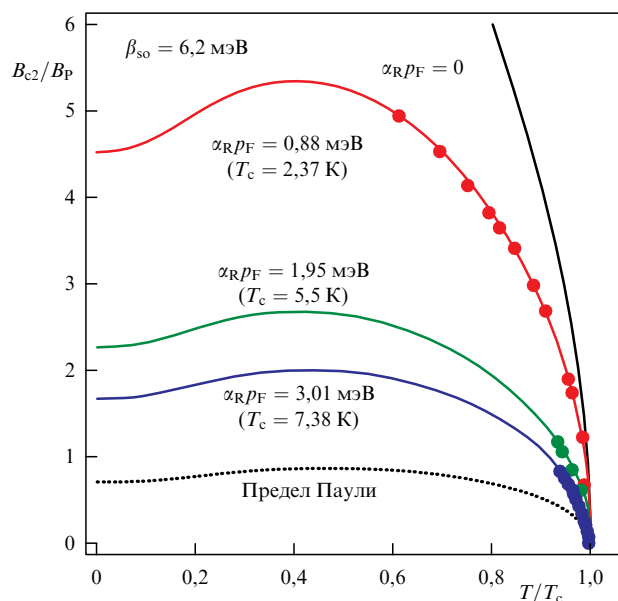


Рис. 10. Влияние спин-орбитального взаимодействия Изинга и Рашбы на температурную зависимость критического поля B_{c2}/B_F для образцов MoS_2 с различными значениями критической температуры. Параметр СОВ Изинга зафиксирован $\beta_{\text{so}} = 6,2$ мэВ, параметр СОВ Рашбы α_R варьировался для согласия с экспериментальными данными. Пунктирная чёрная линия рассчитана в отсутствие СОВ и показывает парамагнитный предел (называемый авторами пределом Паули), который превышает в шесть раз на красной линии (из работы [18]).

вался в рамках ТФП в работе [42]. Авторы обнаружили слабое электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) при малом уровне допирования. При увеличении концентрации электронов параметр ЭФВ быстро растёт, но потом начинает уменьшаться при дальнейшем допировании. Таким образом, авторам удалось качественно объяснить наличие сверхпроводящего купола на фазовой диаграмме $T_c(n)$ на рис. 2. По мере роста концентрации электронов изменялась не только зонная структура, но и характерный волновой вектор фононов, дающий основной вклад в формирование ЭФВ (рис. 11).

В последующих первопринципных расчётах электронной структуры было установлено, что для NbSe_2 величина T_c , полученная за счёт ЭФВ, значительно превышает экспериментальное значение [43]. Расчёты с учётом спиновых флуктуаций выявили шесть острых пиков на волновых векторах типа $\mathbf{q} = (0, 2, 0, 0)$ (рис. 12).

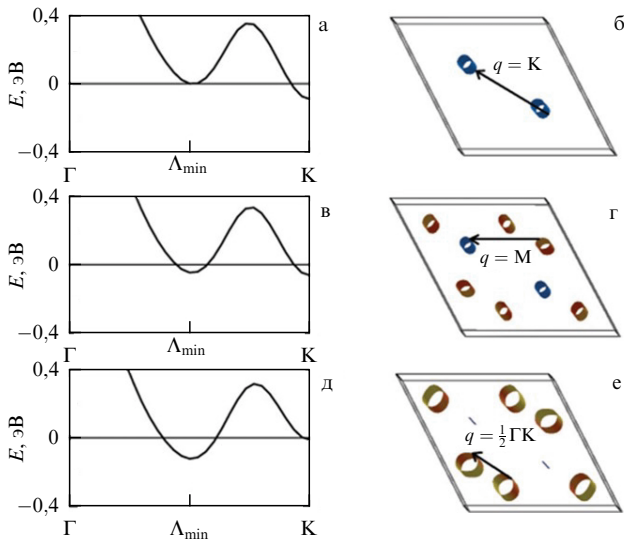


Рис. 11. Изменения зоны проводимости, поверхности Ферми и волнового вектора фонов, участвующего в ЭФВ, при разных концентрациях носителей в монослое MoS₂ с концентрацией электронов на формульную единицу 0,03 (а, б), 0,10 (в, г), 0,22 (д, е). (Из работы [42].)

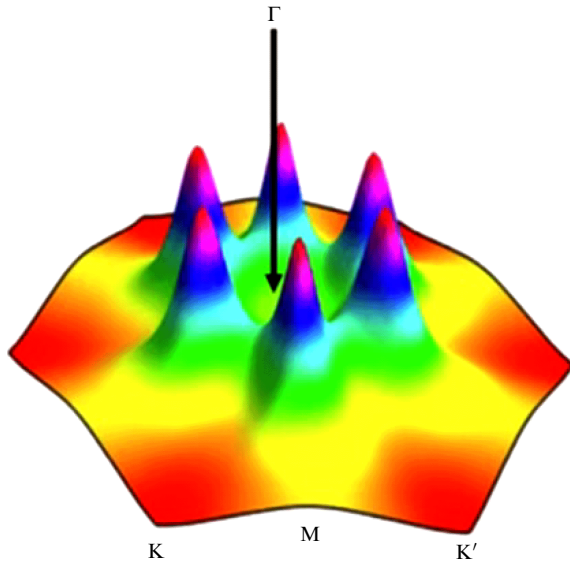


Рис. 12. Спиновая восприимчивость NbSe₂ с острыми максимумами на волновых векторах $\mathbf{q} = (0, 2, 0, 0)$. (Из работы [44].)

Для монослоя спиновая восприимчивость оказалась в 1,5 раза больше, чем для объёмного NbSe₂ [44]. Одновременный учёт ЭФВ и спин-флуктационного вклада привёл к частичному подавлению ЭФВ-механизма и согласно рассчитанной T_c с экспериментальными данными [45].

Одновременный учёт ЭФВ и кулоновского взаимодействия и их вкладов во внутримолекулярные (рис. 13а) и междолинные (рис. 13б) процессы рассеяния был выполнен в работе [46]. В спаривании при внутримолекулярном рассеянии участвуют ЛО-фононы и экранированное кулоновское взаимодействие (рис. 13в). Вклад в междолинное рассеяние (рис. 13г) дают те же ЛО-фононы, а также гомеополарная мода колебаний атомов S поперёк слоя и локальная часть кулоновского взаимодействия U_{4d} .

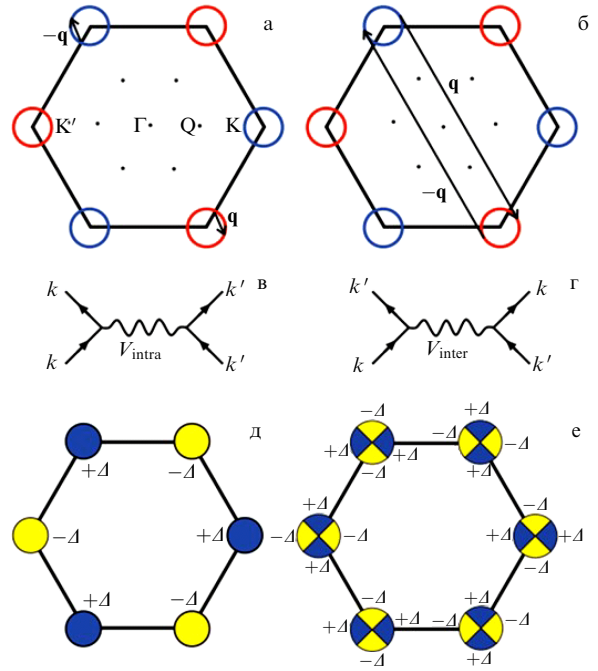


Рис. 13. Внутримолекулярные (а, в) и междолинные (б, г) процессы рассеяния, приводящие к формированию куперовских пар в работе [46]. Возможны фазы s-типа с противоположными знаками параметра порядка в разных долинах (д), а также фазы с $d_{x^2-y^2}$ -щелью (е).

Оценки показали доминирующий вклад кулоновского взаимодействия в междолинную константу спаривания при $\lambda_{\text{inter}} > 0$, и что s-щель в разных долинах должна иметь противоположные знаки (рис. 13д). Возможна также и знакопеременная щель типа $d_{x^2-y^2}$ (рис. 13е). Однако оценки величины T_c для последней фазы показали, что её величина слишком мала и вряд ли такая фаза реализуется в MoS₂.

4. Топологические фазы и возможные майорановские состояния в тонком магнитном стержне на поверхности изинговского сверхпроводника

Для построения теории сверхпроводимости воспользуемся гамильтонианом (3) для нормального состояния MoS₂. Классификация возможных сверхпроводящих фаз в MoS₂ по неприводимым представлениям группы C_{3v} показана в таблице.

Для одномерного A_1 и двумерного E представлений группы C_{3v} параметр порядка имеет вид

$$\Delta_{\Gamma}(\mathbf{k}) = \begin{cases} [S_{A_1,1}\psi_{A_1}(0) + S_{A_1,2}\psi_{A_1}(\mathbf{k}) + \\ + t_{A_1,z}\mathbf{d}_{A_1,z}\boldsymbol{\sigma} + t_{A_1,xy}\mathbf{d}_{A_1,xy}\boldsymbol{\sigma}]i\sigma_y, & \Gamma = A_1, \\ \sum_{m=\pm} [S_{E,m}\psi_{E,m} + t_{E,m}\mathbf{d}_{E,m}\boldsymbol{\sigma}]i\sigma_y, & \Gamma = E. \end{cases} \quad (4)$$

Для A_1 -представления ψ_{A_1} описывает стандартную куперовскую пару s-типа, $\mathbf{d}_{A_1,z}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}_{A_1,z}(-\mathbf{k})$ — спин-триплетная пара, возникающая вследствие треугольной решётки атомов Mo. На возможность формирования спин-триплетной s-фазы указывали авторы [46]. Слагаемое $\mathbf{d}_{A_1,xy}\boldsymbol{\sigma} \sim \sigma_x k_y - \sigma_y k_x$ в формуле (4) описывает спин-триплетную $p + ip$ -фазу, которая стабилизируется за счёт СОВ Рашби.

Таблица. Симметричная классификация возможных сверхпроводящих фаз для монослоя MoS₂ (из работы [40])*

Г	Синглет	Триплет
A ₁	$\psi_{A_1}(0) = C(\mathbf{k} = 0)$ $\psi_{A_1}(\mathbf{k}) = C(\mathbf{k})$	$\mathbf{d}_{A_{1,z}} = S(\mathbf{k})z$ $\mathbf{d}_{A_{1,xy}} = S_-(\mathbf{k})x_+ - S_+(\mathbf{k})x_-$
E	$\psi_{E,+}(\mathbf{k}) = C_+(\mathbf{k})$ $\psi_{E,-}(\mathbf{k}) = C_-(\mathbf{k})$	$\mathbf{d}_{E,+} = S_+(\mathbf{k})z$ $\mathbf{d}_{E,-} = S_-(\mathbf{k})z$

* Здесь введены обозначения

$$C(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}_j), \quad S(k) = \sum_{j=1}^3 \sin(\mathbf{k}\mathbf{R}_j),$$

$$C_+(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 \omega^{j-1} \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}_j), \quad S_+(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^3 \omega^{j-1} \sin(\mathbf{k}\mathbf{R}_j),$$

$$C_-(\mathbf{k}) = C_+^*(\mathbf{k}), \quad S_-(\mathbf{k}) = S_+^*(\mathbf{k}).$$

Фазовый фактор $\omega = \exp(2\pi i/3)$. Вектор, соединяющий атомы Mo, имеет компоненты $R_1 = \alpha x$, $R_2 = \alpha(-x/2 + \sqrt{3}y/2)$, $R_3 = \alpha(-x/2 - \sqrt{3}y/2)$ с параметром решётки $\alpha = 1$. Введены также $x_+ = (x + iy)/\sqrt{2}$ и $x_- = (x - iy)/\sqrt{2}$.

Для двумерного E-представления выполняется условие чётности $\psi_{E,m}(\mathbf{k}) = \psi_{E,m}(-\mathbf{k})$. Вблизи $\pm K$ -точек эти пары имеют $p + ip$ характер. Ранее сверхпроводимость с симметрией параметра порядка $p + ip$ обсуждалась в Sr₂RuO₄ [47, 48]. Подобные фазы известны в нецентросимметричных сверхпроводниках [49–51] и принадлежат к топологическим сверхпроводникам. В случае E-фазы в MoS₂ с параметром порядка $\Delta_\Gamma = S_{E,+}\psi_{E,+}i\sigma_y$ нарушается симметрия относительно инверсии времени.

Последняя из возможных сверхпроводящих фаз в общей структуре (4) даётся векторным параметром порядка $d_{E,\pm}(\mathbf{k} + \varepsilon\mathbf{K}) \cong -3/4(k_x \pm ik_y)\hat{z}$ и является спин-триплетной фазой со спариванием p-типа, подобной A-фазе ³He. Как показано авторами [40], для MoS₂ эта фаза энергетически невыгодна.

Исследования материалов с особыми топологическими фазами: топологических изоляторов и топологических сверхпроводников — начались достаточно давно [52–57], недавний обзор топологической сверхпроводимости и майорановских состояний в низкоразмерных системах был сделан в работе [58]. Такие фазы характеризуются топологическим индексом (ТИ), или числом Черна [59],

$$N_{\text{Chern}} = \frac{1}{2\pi} \sum_{E_n < 0} \int d^2\mathbf{k} (\partial_x \alpha_y^n - \partial_y \alpha_x^n), \quad \alpha_i^n = -i \langle n, \mathbf{k} | \partial_i | n, \mathbf{k} \rangle.$$

Расчёты [40] привели к следующим значениям числа Черна для MoS₂: $N_{\text{Chern}} = 2$ при $|\mu| < |\beta_{\text{so}}|$, $N_{\text{Chern}} = 4$ при $\mu > |\beta_{\text{so}}|$ и $N_{\text{Chern}} = 0$ для больших отрицательных значений μ .

Отличные от нуля значения ТИ указывают на формирование поверхностных или краевых состояний. Связь между топологическими изоляторами и топологическими сверхпроводниками проявляется в существовании щели в спектре объёмных возбуждений и в формировании поверхностных проводящих состояний. В простейшем случае свободных электронов все топологические материалы могут быть классифицированы по отношению к трём типам симметрии: электрон-дырочная симметрия, киральная симметрия и симметрия относительно инверсии времени. Тем не менее механизмы

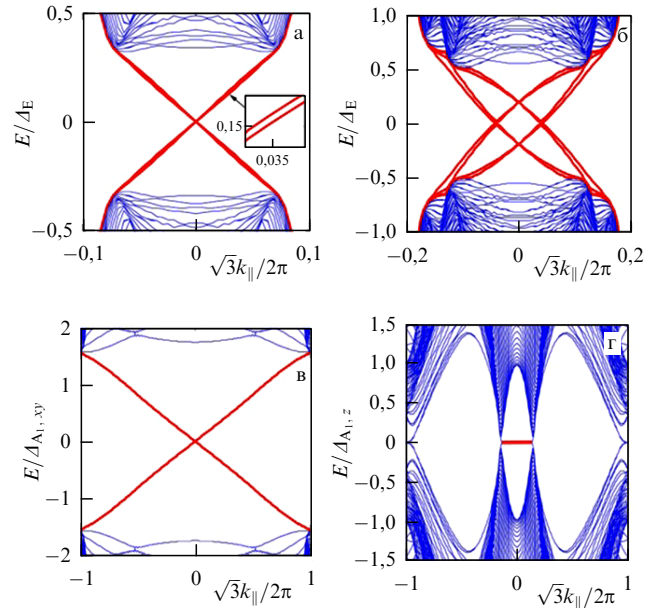


Рис. 14. Спектры электронов в модели сильной связи для бесконечно длинной тонкой полоски MoS₂ с различными возможными топологическими состояниями: (а, б) в спин-синглетной $p + ip$ фазе E, где инверсия времени нарушена, (а) $\mu = 0$, $N_{\text{Chern}} = 2$, (б) $\mu = 4$, $N_{\text{Chern}} = 4$, краевые состояния показаны красным цветом, (в) в $\mathbf{d}_{A_{1,xy}}$ спин-триплетной фазе $p + ip$ есть краевые состояния Майорана, (г) s-волновой синглет $\mathbf{d}_{A_{1,z}}$ — топологическая фаза с майорановскими плоскими зонами. (Из работы [40].)

возникновения щели в спектре возбуждений и структура краевых возбуждений различаются для топологических изоляторов и топологических сверхпроводников [58]. В топологических сверхпроводниках могут появиться майорановские фермионы [60], предсказанные в 1937 г. Э. Майорана, но пока не открытые экспериментально. Интерес к таким квазичастицам связан с тем, что они теоретически могут быть применены для топологического квантового компьютера в качестве кубита. В одномерных системах говорят не о майорановских фермионах, а о майорановских локализованных состояниях, или о майорановских модах (ММ), которые не перемещаются в системе свободно. Интерес к одномерным системам связан во многом с одномерной моделью цепочки Китаева [61], являющейся простейшей моделью, позволяющей описать ММ в максимально наглядной форме [58].

В качестве возможного материала для реализации майорановских состояний Китаев предложил использовать нанопроволоки из p-волнового сверхпроводника, т.е. одномерные сверхпроводники с триплетными состояниями куперовских пар. Именно поэтому изинговские сверхпроводники с триплетным параметром порядка представляют интерес для возможной реализации майорановских состояний. В ряде работ рассмотрены свойства длинных нанопроволок на двумерной поверхности как наиболее благоприятных моделей для реализации ММ.

Именно с такой целью авторы [40] исследовали электронную структуру длинной сверхпроводящей полоски MoS₂. Спектры электронов в модели сильной связи для длинной тонкой полоски MoS₂ приведены на рис. 14.

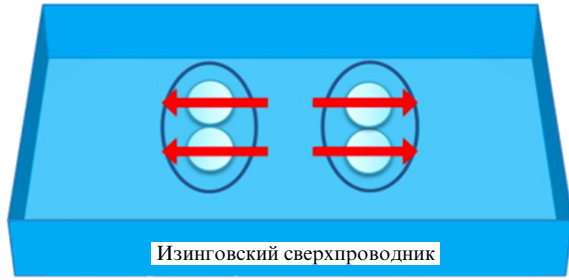


Рис. 15. Спин-триплетные куперовские пары, индуцированные спин-орбитальным взаимодействием Изинга [65].

Возможны различные экзотические фазы с краевыми состояниями и майорановскими плоскими зонами. Однако для реализации таких экзотических состояний необходимо, чтобы химический потенциал лежал выше уровня энергии в М-точке зоны Бриллюэна. Как отмечают сами авторы [40], такой режим для MoS_2 нереалистичен, поскольку химический потенциал лежит в окрестности точек $\pm K$. Возможно, для других ДМП предсказанные фазы будут обнаружены. Киральные майорановские краевые состояния в гипотетической сверхпроводящей фазе с $d + id$ -фазой предсказаны также для графена [62–64].

Ориентация внешнего магнитного поля играет важную роль в формировании сверхпроводимости в изинговских сверхпроводниках. В сверхпроводящей фазе парная корреляционная функция $F_\theta(\mathbf{k}, E)$ имеет вид [65]:

$$F_\theta(\mathbf{k}, E) = \begin{pmatrix} -d_z \sin \theta & \psi_s + d_z \cos \theta \\ -\psi_s + d_z \cos \theta & d_z \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь ψ_s — спин-синглетная пара, d_z — спин-триплетная пара, индуцированная СОВ Изинга, $d_z \sim \beta_{so}$; θ — угол внешнего магнитного поля с осью z . Если внешнее поле лежит поперёк плоскости слоя, $\theta = 0$, то синглетные и триплетные пары присутствуют одновременно $F_{12} = \psi_s + d_z$. Для ориентации магнитного поля в плоскости образца $\theta = \pi/2$ триплетные пары формируются электронами с параллельными спинами в плоскости образца (рис. 15).

Такие состояния позволяют детектировать изинговскую сверхпроводимость и создавать майорановские фермионы на концах длинного стержня из спинового полуметалла, положенного сверху плоскости ДМП [65]. Напомним, что термин "спиновый полуметалл" — это перевод с английского half-metal [66]. В российской литературе встречается также термин полуметаллические ферромагнетики [67]. В данном состоянии зоны электронов расщеплены по спину таким образом, что для одной проекции спина уровень Ферми лежит в зоне разрешённых состояний, а для другой проекции спина уровень Ферми попадает в запрещённую зону. Майорановская мода неоднородно распределена в тонкой проволоке на поверхности изинговского сверхпроводника (рис. 16).

Возможные сценарии формирования сверхпроводимости с нетривиальными топологическими фазами в ДМП обсуждались также в работах [68–70]. Зачастую обсуждаются возможности формирования майорановских состояний и их проявления в экспериментах. Как уже отмечалось выше, специфика зонной структуры несобственных сверхпроводников MoS_2 и WS_2 , в которых

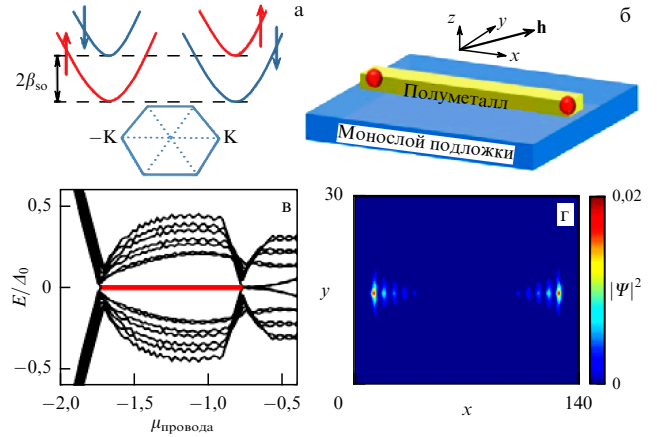


Рис. 16. (а) Спектр электронов в MoS_2 в окрестности K и $-K$ точек, расщеплённый по спину СОВ Изинга. (б) Тонкий и длинный стержень из спинового полуметалла на поверхности монослоя ДМП. (в) Спектр устройства (б) в зависимости от химического потенциала провода. Красная линия показывает топологический режим с майорановскими модами. (г) Волновая функция основного топологического состояния с нулевой энергией. Майорановские фермионы локализованы на концах провода [65].

при малой концентрации инжектированных внешним электрическим полем электронов за проводимость отвечают карманы вблизи K-точек, не позволяет формировать нетривиальную топологическую сверхпроводимость. Но в собственных сверхпроводниках NbSe_2 , NbS_2 , TaSe_2 и TaS_2 ситуация другая, что даёт надежду на реализацию нодальных топологических фаз в этих ДМП в присутствии в плоскости слоя внешнего магнитного поля, большего парамагнитного предела, но меньшего H_{c2} [70].

5. Особенности сверхпроводящего состояния в собственных сверхпроводниках типа NbSe_2

Группа соединений NbSe_2 , NbS_2 , TaSe_2 и TaS_2 включает металлы без допирования, и в них реализуется собственная сверхпроводимость. Именно на этих ДМП выполнено большое число различных экспериментальных исследований, которые будут рассмотрены в данном разделе. Следует отметить конкуренцию сверхпроводимости и диэлектрического состояния волны зарядовой плотности (ВЗП) [7, 37]. Например, в объёмном NbSe_2 ВЗП состояние формируется ниже $T_{\text{ВЗП}} = 33$ К и сверхпроводимость появляется ниже $T_c = 7,2$ К. Ниже T_c эти две фазы сосуществуют. В работе [71] электронные свойства монослоя NbSe_2 были исследованы экспериментально методами сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (STM/STS) и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Были также измерены электрические транспортные свойства. Сверхпроводимость имела место в монослое, но T_c понизилась до 1,9 К. Обнаружена также фаза ВЗП с упорядочением 3×3 со щелью 4 мэВ на уровне Ферми при $T = 5$ К.

Фундаментальные проблемы двумерной и квазидвумерной сверхпроводимости в монокристаллах NbSe_2 с небольшим числом слоёв были исследованы с помощью измерений туннельных спектров и транспортных свойств в работе [35]. Обычно в тонких плёнках сверхпроводимость подавляется при уменьшении толщины. Например, сверхпроводимость подавлялась структурным

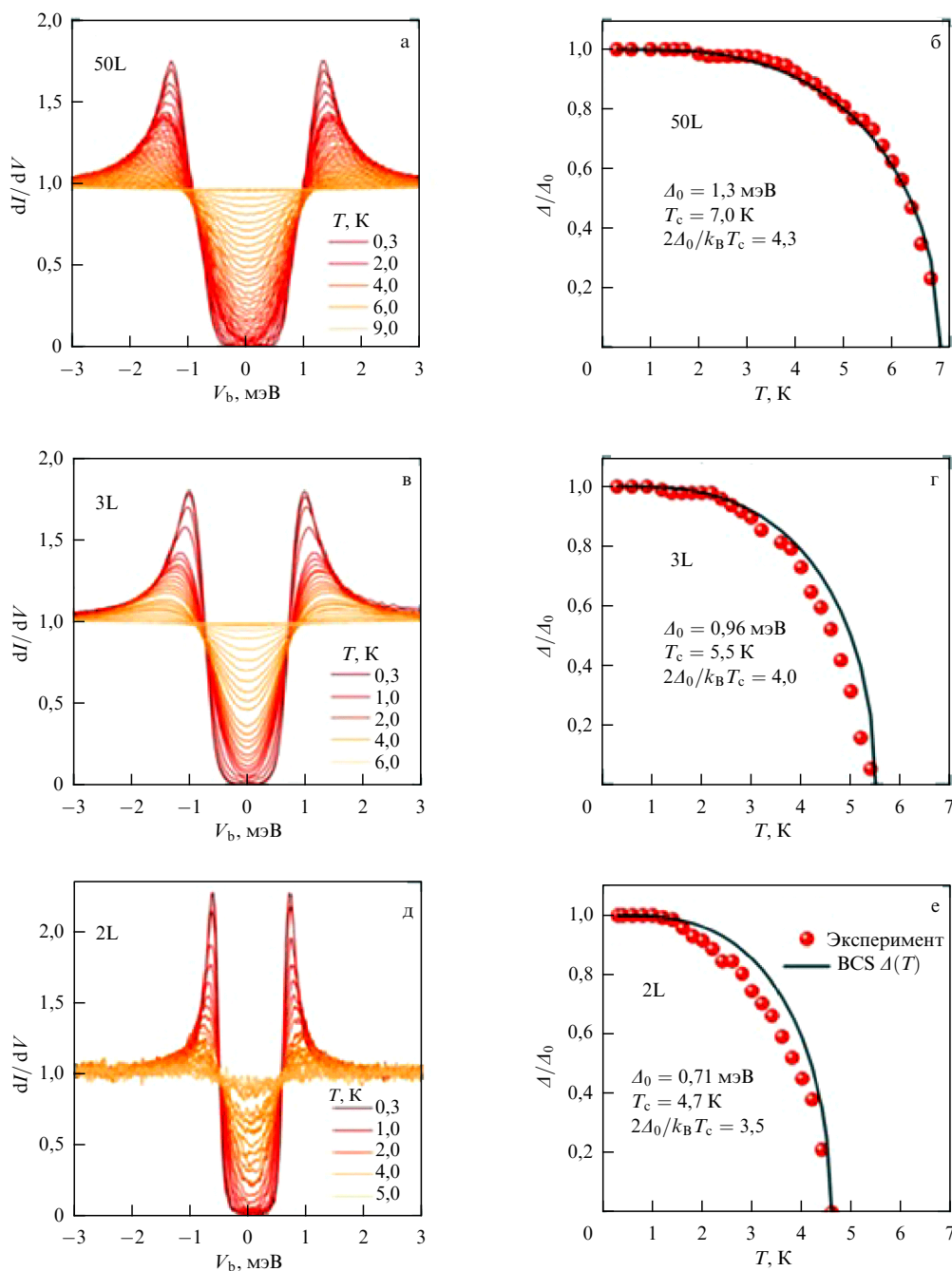


Рис. 17. Температурные зависимости сверхпроводящей щели для плёнок NbSe₂ с различным числом слоёв (50, 3 и 2). Туннельные спектры при разных температурах (а, в, д) и температурные зависимости щели в сравнении с теорией БКШ (б, г, е) [35].

беспорядком в аморфных плёнках [72, 73]. Монокристаллические плёнки NbSe₂, напротив, сохраняют сверхпроводимость при уменьшении толщины до одного монослоя. На рисунке 17 показаны температурные зависимости сверхпроводящей щели для плёнок NbSe₂ с различным числом слоёв. Туннельные спектры при разных температурах (рис. 17а) и температурные зависимости щели (рис. 17б) в сравнении с теорией Бардина – Купера – Шриффера (БКШ) (Bardeen – Cooper – Schrieffer, BCS) получены в работе [35].

Отметим, что значения T_c , определённые из туннельных спектров и из резистивных измерений тех же авторов, совпадают с точностью $\pm 0,2$ К. Авторы работы [35] оценили также влияние тепловых флуктуаций, обусло-

вленных формированием и распадом пар вихрь – антивихрь Березинского – Костерлица – Таулеса (БКТ) (Berezinskii – Kosterlitz – Thouless, БКТ) [74, 75]. Разрушение вихря даёт дополнительную диссипацию, которая в транспортных измерениях выглядит как резистивный переход, хотя сверхпроводящее состояние в веществе ещё есть. Переход БКТ происходит при температуре $T_{\text{БКТ}} < T_{c0}$, где T_{c0} связана с собственно сверхпроводящим переходом за счёт разрушения куперовских пар. Для выяснения роли БКТ-перехода в наблюдаемом уменьшении T_c при уменьшении числа слоёв авторы [35] проанализировали температурные зависимости $R(T)$ и $I-V$ характеристики самых тонких образцов с числом слоёв $N = 1, N = 2$ (рис. 18).

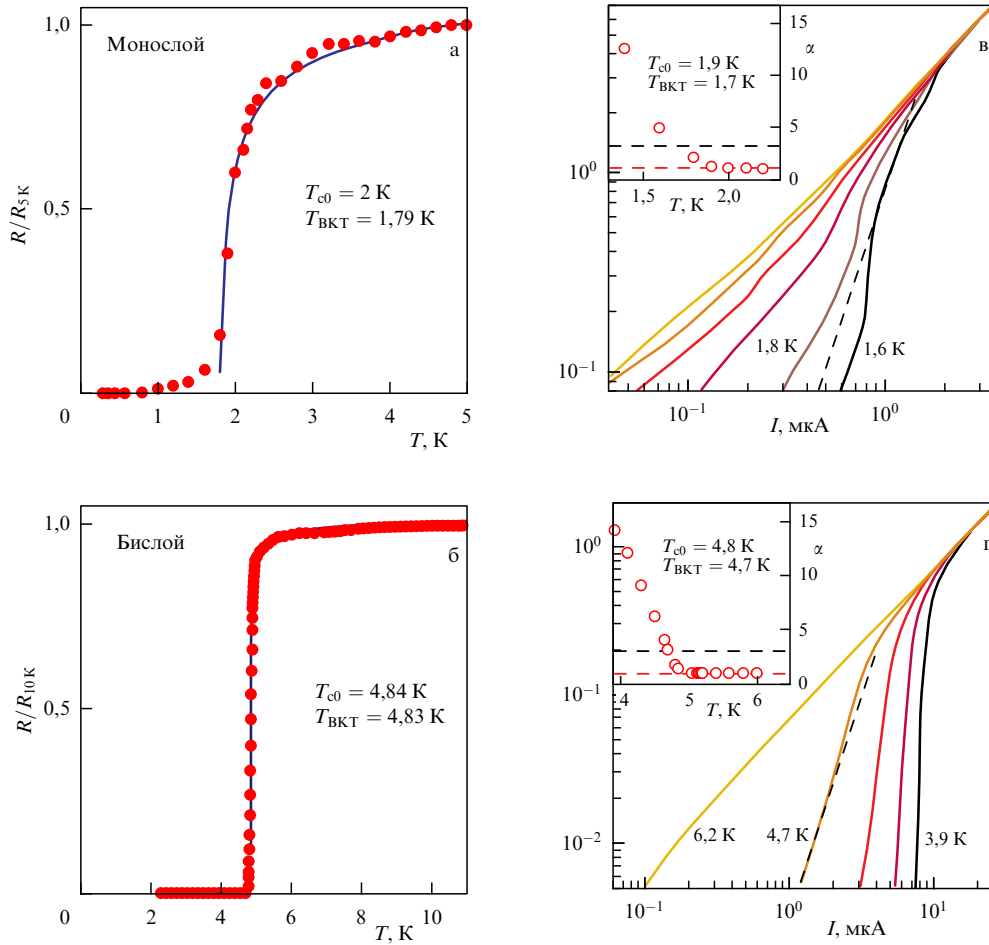


Рис. 18. Роль БКТ-перехода в NbSe₂. Температурные зависимости сопротивления в монослойном (а) и бислойном (б) образцах, сплошные линии описываются формулой Гальперина – Нельсона [52]. (в, г) Вольт-амперные характеристики для тех же образцов; штриховыми линиями показаны зависимости $V \sim I^\alpha$ с критическим показателем $\alpha = 3$. На вставках — температурные зависимости показателя α [35].

Одним из способов определения T_{BKT} является применение метода Гальперина – Нельсона [76], описывающего сопротивление с учётом термически возбуждённых вихрей. Другой способ основан на анализе критического показателя $V \sim I^\alpha$ для вольт-амперной зависимости, предложенной в работе [77], согласно которой

$$R(T) \approx 10,8cR \exp \left[-2\sqrt{\frac{c(T_{c0} - T_{BKT})}{T - T_{BKT}}} \right]. \quad (6)$$

Здесь T_{c0} , T_{BKT} и безразмерная константа c являются подгоночными параметрами. Как видно из рис. 18, различие T_{c0} и T_{BKT} не более 0,2 K для монослоя, для бислойного образца указанные температуры практически неразличимы. Похожие результаты получаются при анализе критического показателя α . Согласно [77], $\alpha = 3$ для $T = T_{BKT}$ и $\alpha = 1$ для $T = T_{c0}$. Как видно из рис. 18, результаты практически идентичны и приводят к выводу о том, что $T_{BKT} \approx T_{c0}$ как для однослойного, так и бислойного образцов. Близость этих двух температур не случайна и обусловлена достаточно большой длиной свободного пробега $l > \xi_0$ и большой концентрацией носителей $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на слой.

Следует отметить, что приведённый выше анализ результатов работы [77] не включает фазу ВЗП, которая сосуществует со сверхпроводящей фазой (см. также ра-

боты [78, 79]). Для плёнок NbSe₂ с небольшим числом слоёв обнаружен рост $T_{ВЗП}$ с уменьшением числа слоёв, в противоположность уменьшению T_c [80]. Более того, несоизмеримые ВЗП-фазы в NbSe₂ не конкурируют со сверхпроводимостью [79] и могут даже индуцировать сверхпроводимость [81].

Что касается сверхпроводящего состояния NbSe₂, для него справедливы все симметричные варианты, рассмотренные выше в разделе 3.3. Экспериментальное исследование сложной симметрии сверхпроводящего спаривания в образцах с небольшим числом атомных слоёв было проведено в работе [82], измерялось магнетосопротивление и туннелирование через структуру NbSe₂/CrBr₃. Оба эксперимента выявили двухосную симметрию сверхпроводящего состояния, в отличие от трёхосной симметрии решётки. В обоих экспериментах двухосная анизотропия исчезает в нормальной фазе. Наблюдаемые эффекты авторы [82] связывают со сложной симметрией сверхпроводящей фазы, а именно с суперпозицией обычной s-фазы и необычной d- или p-фазы. Как мы видели в разделе 3.3, симметрия ДМП допускает такие смешивания, и наличие магнитного поля может генерировать смешивание разных фаз, что видно из формулы (5). Особенности сверхпроводящей щели, извлечённой из туннельных экспериментов в сильных магнитных полях порядка 30 Тл, авторы [83] связывают с сосуществованием синглетных пар

и триплетных пар с параллельными спинами, как показано на рис. 15.

6. Неоднородные магнитные состояния в сверхпроводниках Изинга

Поскольку анизотропии Изинга и Рашбы в ДПМ в некотором смысле эквивалентны внутреннему магнитному полю, то могут появиться неоднородные состояния типа Ларкина–Овчинникова–Фулде–Ферелла [84, 85]. Для обычных сверхпроводников сохраняется пространственная чётность и обратимость времени. Во внешнем магнитном поле нарушение обратимости времени приводит к неоднородному состоянию ЛОФФ с ненулевым волновым вектором $\mathbf{q}$. В двумерных слоях со спин-орбитальным взаимодействием Рашбы и спин-орбитальным взаимодействием Изинга со снятием вырождения карманов поверхности Ферми вокруг точек К и $-\text{К}$ происходит расщепление электронных уровней энергии и могут сформироваться куперовские пары с ненулевым суммарным волновым вектором $\mathbf{q}$. Специфика состояний ЛОФФ в изинговских сверхпроводниках рассмотрена в работе [86] (рис. 19). Спаривание в m -м слое происходит с $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = (-1)^m \mathbf{q}$.

Другой вариант создания неоднородных магнитных состояний рассмотрен в работе [87], авторы которой рассмотрели модель ван-дер-ваальсовой гетероструктуры с ферромагнитными слоями CrI_3 , CrBr_3 или CrCl_3 и сверхпроводящими слоями из изинговских сверхпроводников типа NbSe_2 . Изинговская сверхпроводимость позволяет контролировать магнитное состояние гетероструктуры. В такой ван-дер-ваальсовой гетероструктуре взаимодействие между магнитными слоями формируется анизотропной спиновой восприимчивостью. Переключение между двумя магнитными состояниями происходит при характерной температуре T^* внутри сверхпроводящей фазы при изменении спиновой восприимчивости NbSe_2 , формируемой спин-орбитальным взаимодействием Изинга (рис. 20).

Подобные ван-дер-ваальсовы гетероструктуры сверхпроводник/ферромагнетик могут оказаться перспективными для создания устройств сверхпроводящей спинтроники.

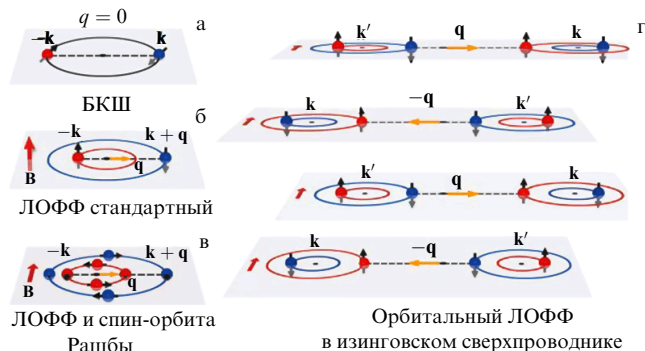


Рис. 19. Специфика состояний Ларкина–Овчинникова–Фулде–Ферелла (ЛОФФ) в изинговских сверхпроводниках. (а) Обычные куперовские пары с нулевым моментом, (б) формирование ЛОФФ пар с ненулевым моментом вследствие зеемановского расщепления, (в) ЛОФФ-состояние за счёт спин-орбитального взаимодействия Рашбы, (г) формирование ЛОФФ-состояния в изинговском сверхпроводнике. (Из работы [86].)

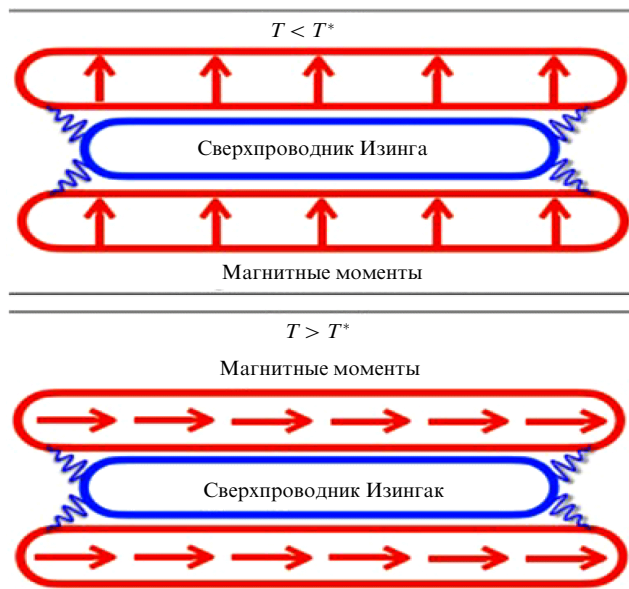


Рис. 20. Схема ван-дер-ваальсовой гетероструктуры из чередующихся слоёв ферромагнитного диэлектрика типа CrI_3 и изинговского сверхпроводника. Для температур $T < T^*$ ферромагнитные слои упорядочены поперёк слоя, для $T > T^*$ ферромагнитные слои упорядочены вдоль слоя. Здесь $T^* < T_c$, т.е. переориентация всей гетероструктуры происходит в сверхпроводящей фазе NbSe_2 . (Из работы [87].)

7. Заключение

Мы ограничились в данном обзоре в основном ДПМ со структурой типа 2H-MX_2 , поскольку именно с ними связан основной объём публикаций. Тем не менее есть несколько работ и по другим структурным типам. В работе [88] обсуждается возможность формирования ВЗП и изинговской сверхпроводимости в монослое 1T-NiTe_2 . Изинговская сверхпроводимость типа II исследована в центросимметричной структуре $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ в работе [89].

Мы хотим также обсудить вопрос: почему изинговская сверхпроводимость реализуется в ДПМ состава MX_2 с 4d-элементами M ? Аналогичные составы с 3d-элементами M также возможны и обсуждались в обзоре [30] и книге [90]. Дисульфиды 3d-металлов могут содержать в своей структуре как моноатомные анионы (S^{2-}), так и молекулярные (S_2^{2-}). Поэтому дисульфиды переходных металлов подразделяются на два основных класса: слоистые со структурой CdI_2 и со структурой пирита FeS_2 [91]. Слоистые решётки типа CdI_2 строятся путём параллельной упаковки слоёв I-Cd-I , так же как и S-Mo-S в MoS_2 . В подобных кристаллах доминируют два типа связей: электростатические внутри слоёв и силы ван-дер-Ваальса между слоями. Тем не менее структура дисульфидов 4d-металлов, рассмотренных в настоящем обзоре, отличается от гексагональной плотноупакованной решётки в TiS_2 и VS_2 , для которых характерно отклонение от стехиометрии и переход к структуре типа NiAs при избытке металла [92]. Известны также формы TiS_2 с фуллереноподобной структурой [93] и в виде нанотрубок [94]. Стехиометричный TiS_2 — металл и парамагнетик Паули. Нестехиометричный V_{1+x}S_2 , $x = 0,2$, — антиферромагнитный металл. Магнитные свойства дихалькогенидов MnSe_2 , MnTe_2 , FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 с гранцентриро-

ванной кубической (ГЦК) структурой типа $C2$ обсуждаются в книге [91]. Этот анализ показал, что в настоящее время изинговская сверхпроводимость ограничена только слоистыми структурами MX_2 с 4d-элементами.

В заключение отметим и другие нетривиальные свойства двумерных треугольных решёток ДПМ, в частности с муаровой решёткой. Взаимосвязь перехода Мотта и формирования псевдощели активно исследуется также в модели Хаббарда для двумерных материалов с треугольной решёткой (муаровых сверхрешёток) типа дихалькогенидов переходных металлов [95, 96].

Благодарности

Разделы 1, 2, 4 работы выполнены в рамках научной тематики государственного задания Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Разделы 3, 5, 6, 7 работы выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-12-00044, <https://rscf.ru/project/24-12-00044>.

Список литературы

- Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
- Минеев В П, Самохин К В *Введение в теорию необычной сверхпроводимости* (Сер. Теоретическая физика) (М.: Изд-во МФТИ, 1998); Пер. на англ. яз.: Mineev V P, Samokhin K V *Introduction to Unconventional Superconductivity* (Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 1999)
- Chandrasekhar B S *Appl. Phys. Lett.* **1** 7 (1962)
- Clogston A M *Phys. Rev. Lett.* **9** 266 (1962)
- Gorter C J, Casimir H *Physica* **1** 306 (1934)
- Saint-James D, Sarma G, Thomas E J *Type II Superconductivity* (Oxford: Pergamon Press, 1969); Пер. на русск. яз.: Сан-Жам Д, Сарма Г, Томас Е *Сверхпроводимость второго рода* (М.: Мир, 1970)
- Булаевский Л Н *УФН* **116** 449 (1975); Bulaevskii L N *Sov. Phys. Usp.* **18** 514 (1975)
- Булаевский Л Н *УФН* **140** 334 (1983); Bulaevskii L N *Sov. Phys. Usp.* **26** 544 (1983)
- Буздин А И и др. *УФН* **144** 597 (1984); Buzdin A I et al. *Sov. Phys. Usp.* **27** 927 (1984)
- Изымов Ю А, Прошин Ю Н, Хусайнов М Г *УФН* **172** 113 (2002); Izyumov Yu A, Proshin Yu N, Khusainov M G *Phys. Usp.* **45** 109 (2002)
- Шмидт В В *Введение в физику сверхпроводников 2-е изд., испр. и доп.* (М.: МЦНМО, 2000); Пер. 1-го русск. изд. на англ. яз.: Schmidt V V *The Physics of Superconductors: Introduction to Fundamentals and Applications* (Eds P Müller, A V Ustinov) (Berlin: Springer, 1997)
- Shalnikov A *Nature* **142** 74 (1938)
- Чернозатонский Л А, Артюх А А *УФН* **188** 3 (2018); Chernozatonskii L A, Artyukh A A *Phys. Usp.* **61** 2 (2018)
- Квашнин Д Г, Чернозатонский Л А *Письма в ЖЭТФ* **105** 230 (2017); Kvashnin D G, Chernozatonskii L A *JETP Lett.* **105** 250 (2017)
- Wang Q H et al. *Nat. Nanotechnol.* **7** 699 (2012)
- Duerloo K-A N, Li Y, Reed E J *Nat. Commun.* **5** 4214 (2014)
- Ye J T et al. *Science* **338** 1193 (2012)
- Lu J M et al. *Science* **350** 1353 (2015)
- Saito Y et al. *Nature Phys.* **12** 144 (2016)
- Klemm R A *Layered Superconductors* Vol. 1 (Oxford: Oxford Univ. Press, 2012)
- Xi X et al. *Nature Phys.* **12** 139 (2016)
- de la Barrera S C et al. *Nat. Commun.* **9** 1427 (2018)
- Xing Y et al. *Nano Lett.* **17** 6802 (2017)
- Zhang R et al. *Nano Lett.* **16** 629 (2016)
- Liu L et al. *Nature Mater.* **17** 1108 (2018)
- Yu Y et al. *Nature Chem.* **10** 638 (2018)
- Gor'kov L P, Rashba E I *Phys. Rev. Lett.* **87** 037004 (2001)
- Frigeri P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 097001 (2004)
- Zhou B T et al. *Phys. Rev. B* **93** 180501 (2016)
- Wilson J A, Yoffe A D *Adv. Phys.* **18** 193 (1969)
- Kuc A, Zibouche N, Heine T *Phys. Rev. B* **83** 245213 (2011)
- Calandra M, Mazin I I, Mauri F *Phys. Rev. B* **80** 241108 (2009)
- Lian C-S, Si C, Duan W *Nano Lett.* **18** 2924 (2018)
- Frindt R *Phys. Rev. Lett.* **28** 299 (1972)
- Khestanova E et al. *Nano Lett.* **18** 2623 (2018)
- Келдыш Л В, Копяев Ю В *Физика твердого тела* **6** 2791 (1964); Keldysh L V, Kopaev Yu V *Sov. Phys. Solid State* **6** 2219 (1965)
- Копяев Ю В *Труды ФИАН* **86** 3 (1975)
- Zhang H et al. *Nature Phys.* **18** 1425 (2022)
- Kormányos A et al. *Phys. Rev. B* **88** 045416 (2013)
- Yuan N F Q, Mak K F, Law K T *Phys. Rev. Lett.* **113** 097001 (2014)
- Бычков Ю А, Рашба Э И *Письма в ЖЭТФ* **39** 66 (1984); Bychkov Yu A, Rashba E I *JETP Lett.* **39** 78 (1984)
- Ge Y, Liu A Y *Phys. Rev. B* **87** 241408 (2013)
- Das S et al. *npj Comput. Mater.* **9** 66 (2023)
- Das S, Mazin I I *Comput. Mater. Sci.* **200** 110758 (2021)
- Wickramaratne D, Mazin I I *Appl. Phys. Lett.* **122** 240503 (2023)
- Roldán R, Cappelluti E, Guinea F *Phys. Rev. B* **88** 054515 (2013)
- Mackenzie A P, Maeno Y *Rev. Mod. Phys.* **75** 657 (2003)
- Das Sarma S, Nayak C, Tewari S *Phys. Rev. B* **73** 220502 (2006)
- Sato M, Fujimoto S *Phys. Rev. B* **79** 094504 (2009)
- Bauer E, Sigrist M (Eds) *Non-Centrosymmetric Superconductors. Introduction and Overview* (Lecture Notes in Physics, Vol. 847) (Berlin: Springer-Verlag, 2012) <https://doi.org/10.1007/978-3-642-24624-1>
- Yip S *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 15 (2014)
- Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1840 (1981)
- Воловик Г Е *Письма в ЖЭТФ* **66** 492 (1997); Volovik G E *JETP Lett.* **66** 522 (1997)
- Volovik G E *The Universe in a Helium Droplet* (Intern. Ser. of Monographs on Physics, Vol. 117) (New York: Oxford Univ. Press, 2009) <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199564842.001.0001>
- Hasan M Z, Kane C L *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045 (2010)
- Тарасенко С А *УФН* **188** 1129 (2018); Tarasenko S A *Phys. Usp.* **61** 1026 (2018)
- Панкратов О А *УФН* **188** 1226 (2018); Pankratov O A *Phys. Usp.* **61** 1116 (2018)
- Вальков В В и др. *УФН* **192** 3 (2022); Val'kov V V et al. *Phys. Usp.* **65** 2 (2022)
- Schnyder A P et al. *Phys. Rev. B* **78** 195125 (2008)
- Majorana E *Nuovo Cimento* **14** 171 (1937)
- Kitaev A Yu *УФН* **171** (Suppl. 10) 131 (2001); Kitaev A Yu *Phys. Usp.* **44** (10S) 131 (2001)
- Black-Schaffner A M, Doniach S *Phys. Rev. B* **75** 134512 (2007)
- Nandkishore R, Levitov L S, Chubukov A V *Nature Phys.* **8** 158 (2012)
- Black-Schaffner A M *Phys. Rev. Lett.* **109** 197001 (2012)
- Zhou B T et al. *Phys. Rev. B* **93** 180501 (2016)
- de Groot R A et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024 (1983)
- Ирхин В Ю, Кацнельсон М И *УФН* **164** 705 (1994); Irkhin V Yu, Katsnel'son M I *Phys. Usp.* **37** 659 (1994)
- Hsu Y-T et al. *Nat. Commun.* **8** 14985 (2017)
- Oiwa R, Yanagi Y, Kusunose H *Phys. Rev. B* **98** 064509 (2018)
- He W-Y et al. *Commun. Phys.* **1** 40 (2018)
- Ugeda M M et al. *Nature Phys.* **12** 92 (2016)
- Yazdani A, Kapitulnik A *Phys. Rev. Lett.* **74** 3037 (1995)
- Hebard A F, Paalanen M A *Phys. Rev. Lett.* **65** 927 (1990)
- Березинский В Л *ЖЭТФ* **59** 907 (1971); Berezinskii V L *Sov. Phys. JETP* **32** 493 (1971)
- Kosterlitz J M, Thouless D J *J. Phys. C* **6** 1181 (1973)
- Halperin B I, Nelson D R *J. Low Temp. Phys.* **36** 599 (1979)
- Nelson D R, Kosterlitz J M *Phys. Rev. Lett.* **39** 1201 (1977)
- Valla T et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 086401 (2004)
- Rahn D J et al. *Phys. Rev. B* **85** 224532 (2012)
- Xi X et al. *Nat. Nanotechnol.* **10** 765 (2015)
- Kiss T et al. *Nature Phys.* **3** 720 (2007)
- Hamill A et al. *Nature Phys.* **17** 949 (2021)
- Kuzmanović M et al. *Phys. Rev. B* **106** 184514 (2022)
- Fulde P, Ferrel R A *Phys. Rev.* **135** A550 (1964)

85. Ларкин А И, Овчинников Ю Н *ЖЭТФ* **47** 1136 (1964); Larkin A I, Ovchinnikov Yu N *Sov. Phys. JETP* **20** 762 (1965)
86. Wan P et al. *Nature* **619** 46 (2023)
87. Aikebaier F, Heikkilä T T, Lado J L *Phys. Rev. B* **105** 054506 (2022)
88. Wang D, Wu J, Si C *Nano Res.* **16** 11521 (2023)
89. Peng J et al. *Adv. Mater.* **31** 1900568 (2019)
90. Goodenough J B *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience Monographs on Chemistry: Inorganic Chemistry Sect., Vol. 1) (New York: Interscience Publ., 1963); Пер. на русск. яз.: Гуденаф Д *Магнетизм и химическая связь* (М.: Металлургия, 1968)
91. Лосева Г В, Овчинников С Г, Петраковский Г А *Переход металл–диэлектрик в сульфидах 3d-металлов* (Новосибирск: Наука, 1983)
92. Нарай-Сабо И *Неорганическая кристаллохимия* (Будапешт: Изд-во АН ВНР, 1969)
93. Margolin A et al. *Chem. Phys. Lett.* **411** 162 (2005)
94. Chen J et al. *Chem. Commun.* (8) 980 (2003)
95. Wu F et al. *Phys. Rev. Lett.* **121** 026402 (2018)
96. Wu F et al. *Phys. Rev. Lett.* **122** 086402 (2019)

Ising superconductivity

S.G. Ovchinnikov

L.V. Kirensky Institute of Physics,

Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Akademgorodok 50, str. 38, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation

E-mail: sgo@iph.krasn.ru

We consider experimental and theoretical studies of Ising superconductivity. This new field in the physics of superconductivity was given impetus by the discovery of unusual properties in layered molybdenum disulfide (MoS_2) exhibiting an unprecedentedly high upper critical magnetic field B_{c2} , exceeding the paramagnetic Pauli limit six fold. It turns out that this is due to the properties of the crystal lattice of two-dimensional monolayers inducing Ising and Rashba spin–orbit coupling. Features of the crystal structure lead to a possible coexistence of singlet and triplet pairing and to the emergence of topological phases. Some options for searching for the Majorana fermion formations at the ends of long one-dimensional wires on the surface of an Ising superconductor are discussed.

Keywords: layered structures with triangular layers, Ising spin–orbit coupling, Rashba spin–orbit coupling, singlet and triplet Cooper pairs, topological states

PACS number: **74.78. – w**

Bibliography — 96 references

Received 15 May 2024, revised 20 June 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (6) 569 – 583 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (6) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.06.039696>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.06.039696>