

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ И НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИЯХ

*С. И. Веденеев**, *М. В. Голубков*, *Ю. И. Горина*, *В. В. Родин*, *А. В. Садаков*,
Н. Н. Сентюрина, *О. А. Соболевский*, *В. А. Степанов***, *С. Г. Черноок*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 апреля 2018 г.

Хотя имеется много экспериментальных работ, доказавших, что целый ряд различных материалов можно отнести к топологическим изоляторам, однозначных доказательств существования многообещающих топологических сверхпроводников пока нет. Реализация таких систем играет важную роль не только в физике твердого тела, но и на практике, поскольку предполагается, что топологические сверхпроводники могут найти применение в квантовых компьютерах. Сделана попытка подтвердить экспериментально предположение авторов ряда теоретических работ о том, что наиболее простой среди железосодержащих сверхпроводников $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ с s -спариванием при определенных условиях может оказаться топологическим сверхпроводником с π -спариванием, который должен иметь сверхпроводящую щель в объеме и бесщелевые поверхностные состояния Майорана.

DOI: 10.1134/S0044451018100139

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] было предположено, что в образце Bi_2Se_3 при легировании медью может наблюдаться поверхностная сверхпроводимость. Материал $\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3$ рассматривался как наиболее простая система для реализации майорановских фермионов [3] в топологическом сверхпроводнике (ТС). Однако при изучении нами угловой зависимости резистивного верхнего критического магнитного поля $\mu_0 H_{c2}$ в сверхпроводящем монокристалле $\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3$ появились основания рассматривать его не как ТС, а как обычный массивный сверхпроводник, подобный ВТСП-купратам, состоящий из множества сверхпроводящих слоев [4].

Поскольку ТС в качестве самой простой системы для реализации майорановских фермионов играют важную роль в физике твердого тела и могут найти применение в квантовых компьютерах, поиск материалов для ТС продолжается. Недавно в работе [5] на основе расчета электронных структур трехмерных (3D) железосодержащих сверхпроводников с s -спариванием, таких как $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, было най-

дено, что из-за инверсии зон они имеют металлические топологически нетривиальные зонные структуры и при определенном уровне легирования образцов носителями заряда на их поверхности (001) должен наблюдаться фазовый переход нормальный металл–топологическая фаза–сверхпроводник. При температурах выше температуры T_c сверхпроводящего перехода этот материал является топологически нетривиальным металлом с одним конусом Дирака на поверхности. Ниже T_c поверхностные электроны из-за эффекта близости с объемной частью сверхпроводника могут образовать ТС с π -спариванием, который характеризуется сверхпроводящей щелью в объеме и бесщелевыми поверхностными состояниями Майорана [6]. Следует отметить, что понятие топологической фазы применимо и к сверхпроводящему состоянию, так как имеется прямая аналогия между сверхпроводником и изолятором. Гамильтониан для квазичастицы сверхпроводника аналогичен гамильтониану зонного изолятора, и сверхпроводящая щель соответствует его щели (см., например, работу [7]). Факт наличия топологически нетривиальной электронной структуры в $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ был подтвержден в ARPES-экспериментах [8].

Хотя имеется много экспериментальных работ, доказавших, что целый ряд различных материалов

* E-mail: vedeneev@sci.lebedev.ru

** E-mail: stepanov@sci.lebedev.ru

можно отнести к топологическим изоляторам (ТИ), однозначных доказательств существования ТС пока нет (см., например, работы [9, 10]). Отчасти это связано со сложностью получения высококачественных образцов. Интерес к исследованию этих материалов подогревается также не известным до сих пор механизмом, ответственным за образование в них сверхпроводящих пар. Важность изучения железосодержащих сверхпроводников, кроме того, может помочь понять механизм сверхпроводимости и в ВТСП-купратах, поскольку эти материалы имеют аналогичные фазовые диаграммы с антиферромагнитным упорядочением исходных соединений. Особенно это относится к железосодержащему халькогениду $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, так как этот материал оказывается сверхпроводящим в широкой области значений x [11–13] и является наиболее простой системой среди железосодержащих сверхпроводников. Образцы $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ получают из FeSe в результате частичного замещения селена теллуrom [11], при этом их T_c возрастает с 8.5 до 15 К [14].

В настоящей работе приведены результаты исследований транспортных, магнитотранспортных и сверхпроводящих свойств монокристаллов $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, которые были выполнены с целью обнаружения ожидаемого отличия их сверхпроводящих свойств от свойств обычных сверхпроводников. В последние годы было опубликовано несколько работ, посвященных исследованиям $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [11, 15–18], но используемый в настоящей работе метод роста монокристаллов $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ отличен от используемых методов в цитируемых работах, а как известно, электронные и магнитные свойства железосодержащих сверхпроводящих халькогенидов сильно зависят от метода и условий роста образцов (см., например, работу [19] и ссылки в ней). В силу этого представляет интерес также сравнить полученные в настоящей работе результаты с нашими результатами изучения транспортных и магнитных свойств монокристаллов FeSe [20], тем более, что монокристаллы обеих систем получены одинаковыми методами.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллические образцы $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ были выращены методом направленной кристаллизации из флюса при медленном охлаждении расплава в тепловом градиентном поле. Предварительно из исходных материалов Bi , Se и Te (все с чистотой 99.999%) синтезировались поликристалличес-

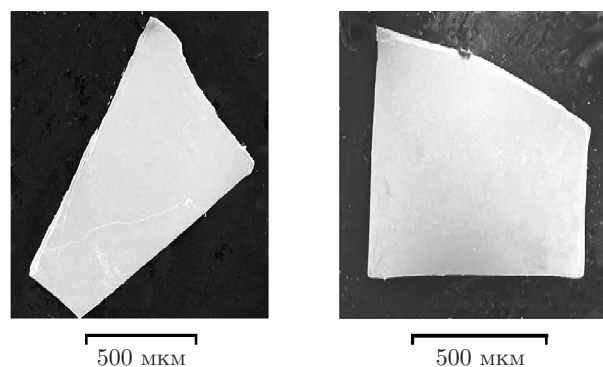


Рис. 1. Фотографии монокристаллических образцов $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$

кие образцы $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, которые затем в атмосфере аргона смешивались с флюсом KCl в соотношении 1:10 и помещались в кварцевые ампулы. Ампулы откачивались до давления аргона порядка 10^{-4} мм рт. ст., запаивались и помещались в вертикальную печь с температурным градиентом в зоне кристаллизации примерно $2^\circ\text{C}/\text{см}$ с последующим нагревом до 900°C и десятичасовой выдержкой при этой температуре. Ростовой процесс делился на две стадии: 1 — охлаждение от 900 до 820°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{ч}$; 2 — охлаждение от 820 до 760°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$. При температуре 760°C печь выключалась. Весь процесс длился около 100 ч. Использование градиента температуры при росте кристаллов позволило получить в одном процессе образцы с разным составом и поэтому с разными концентрациями носителей заряда и разными величинами T_c с максимальным значением около 15 К. Монокристаллические образцы размерами до $2 \times 1 \times 0.2 \text{ мм}^3$ и с зеркальной поверхностью (рис. 1) получались расщеплением больших монокристаллических слитков.

Исследования структуры монокристаллов $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ показали, что они имеют тетрагональную кристаллическую решетку PbO -типа с пространственной группой $P4/nmm$. На типичных для этих образцов дифрактограммах, представленных на рис. 2а (серия АН-36) и рис. 2б (серия АН-37-4), видны только рефлексы 00L, что соответствует отражению от базисной плоскости (001) кристалла. Полуширина кривых качания (вставка на рис. 2а), определенная по рефлексам 002 и 004, составляла менее 0.04° , что говорит о высоком кристаллическом совершенстве образцов. Параметр решетки вдоль оси c в исследованных образцах, определенный по дифракционным отражениям 003, 004 и 005, лежал в интервале значений $c = 6.048\text{--}6.077 \text{ \AA}$, что соответствует

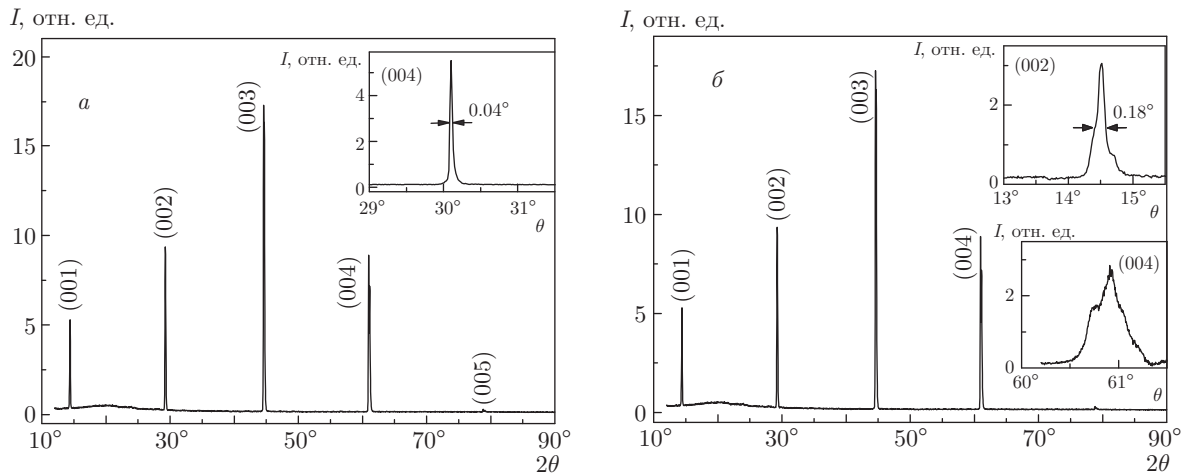


Рис. 2. Типичные дифрактограммы двух образцов серий АН-36 (а) и АН-37-4 (б), на которых видны только рефлексы 00L базовых плоскостей кристаллов. На верхних вставках показаны кривые качания рефлекса 004 с полушириной 0.04° (а) — предел разрешения нашего дифрактометра — и рефлекса 002 с полушириной 0.18° (б). На нижней вставке на рис. 2б показана дифрактограмма рефлекса 004 в увеличенном масштабе после вычитания вклада от $\text{CuK}\alpha_2$

технологической закладке исходных материалов в ампулах. Элементный состав образцов изучался с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5910-LV с энергодисперсионным анализатором рентгеновского излучения Oxford Instruments и программным обеспечением INCA. Средний элементный состав определялся по множеству точек в каждом кристалле и соответствовал соединениям $\text{Fe}_{1.085}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ (по семи образцам серии АН-36) и $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.38}\text{Te}_{0.62}$ (по пяти образцам серии АН-37-4).

Для магнитотранспортных измерений на поверхности каждого образца изготавливались токовые и потенциальные индиевые контакты, сопротивление которых не превышало 1 Ом. Измерения проводились в постоянных магнитных полях до 16 Тл в криомагнитной системе CFMS-16Т. Были изучены зависимости продольного R_{ab} сопротивления от магнитного поля в геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, в которой сверхпроводимость подавляется более эффективно. При каждом измерении принимались меры для вычитания вклада холловского сопротивления в R_{ab} .

Изучение эффекта Джозефсона проводилось на точечных контактах между «обычным» сверхпроводником $\text{Pb}_{1-z}\text{In}_z$ (S) и монокристаллом $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. Поликристаллический слиток $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$ ($T_c \approx 6.6$ К) был изготовлен из чистых ($\geq 99.999\%$) Pb и In, взятых в требуемой пропорции, по технологии, описанной в работе [21]. Характеристики слитка были близки к опубликованным в этой работе. Для создания точечных контактов монокристаллическая пластинка $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ кре-

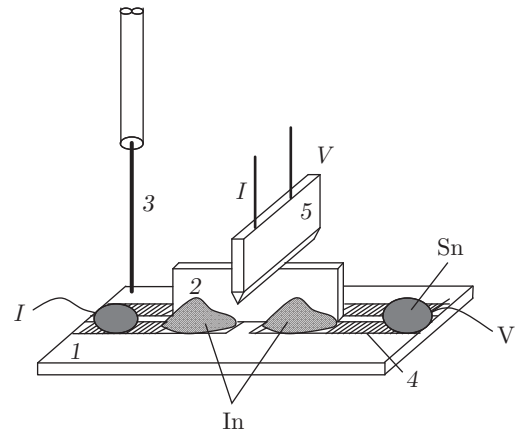


Рис. 3. Схема точечного контакта между кристаллом $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ и «обычным» сверхпроводником $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$: 1 — фольгированный стеклотекстолит; 2 — монокристалл $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$; 3 — антенна СВЧ-генератора; 4 — медная фольга; 5 — $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$

пилась индием на подложке из фольгированного стеклотекстолита так, что ребро кристалла было перпендикулярно плоскости подложки (рис. 3). S-электрод контакта в виде «ножа» длиной около 1 мм вырезался из слитка $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$. Для создания точечного контакта всегда использовался «свежий» срез. Рабочая поверхность кристалла $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ размерами $(1 \div 1.2) \times (0.5 \div 0.7) \times (0.1 \div 0.05)$ мм³ перед проведением измерений очищалась скалыванием. Подготовленные электроды устанавливались

в юстировочное устройство криогенной вставки с дифференциальным винтом и редуктором (точность перемещения электродов составляла примерно 10 мкм за оборот регулировочного винта) так, чтобы нож из $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$ был перпендикулярен ребру кристалла $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$.

Подготовленное для измерений устройство помещалось в криостат с жидким гелием. Джозефсоновский контакт настраивался перемещением S-электрода при $T = 4.2$ К. Ток смещения контакта всегда протекал по плоскости ab монокристалла $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$. Вольт-амперные (I - V) характеристики контактов измерялись по стандартной четырехконтактной схеме с помощью источника тока Keithley 6221 и нановольтметра Keithley 2182. Температура образца непрерывно регистрировалась RuO_2 -термометром. В качестве источника СВЧ-излучения использовался клистрон с частотой $f \approx 7.6$ ГГц. После прохождения через волноводный аттенюатор СВЧ-излучение подводилось к ТК коаксиальным кабелем. Согласование излучения с ТК осуществлялось полуволновой антенной на конце кабеля.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Транспортные и магнитотранспортные характеристики

Ниже обсуждаются результаты, полученные при исследовании двух образцов: $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ из серии АН-36 и $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ с избытком Fe из серии АН-37-4.

На рис. 4а приведена температурная зависимость продольного удельного сопротивления ρ_{ab} монокристалла $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ из серии АН-36 при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К. Образец показывает относительно резкий сверхпроводящий переход при $T_c^{\text{onset}} = 14.4$ К с шириной перехода $\Delta T_c = T_c^{\text{onset}} - T_c^{\text{end}} = 1.5$ К, «неметаллическое» поведение ($d\rho/dT < 0$) в области 290–20 К, которое меняется на «металлическое» ($d\rho/dT > 0$) в области 20–11 К (см. ниже рис. 5а). Здесь важно отметить, что в работе [15] в образце $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$, состав которого близок к составу данного образца и у которого также $T_c^{\text{onset}} = 14.4$ К, наблюдалось только металлическое поведение сопротивления в нормальном состоянии. Исходя из этого сравнения, можно сделать вывод, что определяющую роль в величине T_c в материале $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ играет содержание Fe, поскольку в обоих образцах величины T_c совпадают, тогда как небольшая разница в концентрациях Se и

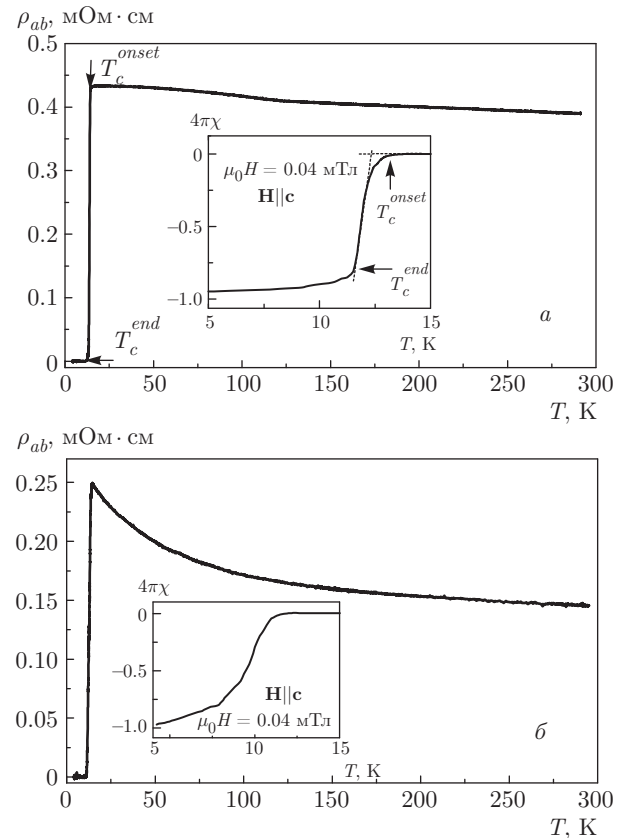


Рис. 4. Температурные зависимости продольного удельного сопротивления ρ_{ab} монокристаллов $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ (а) и $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ (б) при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К. На вставках показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости этих образцов при $\mu_0 H = 0.04$ мТл

Te уже сказывается на проводимости материала в нормальном состоянии. Этот вывод подтверждается результатами работы [22], где было показано, что избыток Fe в образцах $\text{Fe}_{1+y}(\text{Se},\text{Te})$ приводит к подавлению сверхпроводимости. Но результаты более поздней работы [17] противоречат такому выводу, поскольку сопротивление образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ и $\text{Fe}_{1.14}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ с избытком Fe в нормальном состоянии было металлическим и, несмотря на большую разницу в содержании Fe, образцы имели одинаковые величины $T_c \approx 14$ К. Один из наших монокристаллов $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ с избытком Fe из серии АН-37-4 и неметаллическим сопротивлением имел $T_c^{\text{onset}} = 14.3$ К и $\Delta T_c \approx 3$ К (рис. 4б), что расходится с выводом работы [22], но хорошо совпадает с результатами работы [17]. С другой стороны, разница в концентрациях Se и Te радикально сказывается на характере проводимости материала в нормальном состоянии. Скорее всего, величина T_c в этом соединении определяется как уровнем леги-

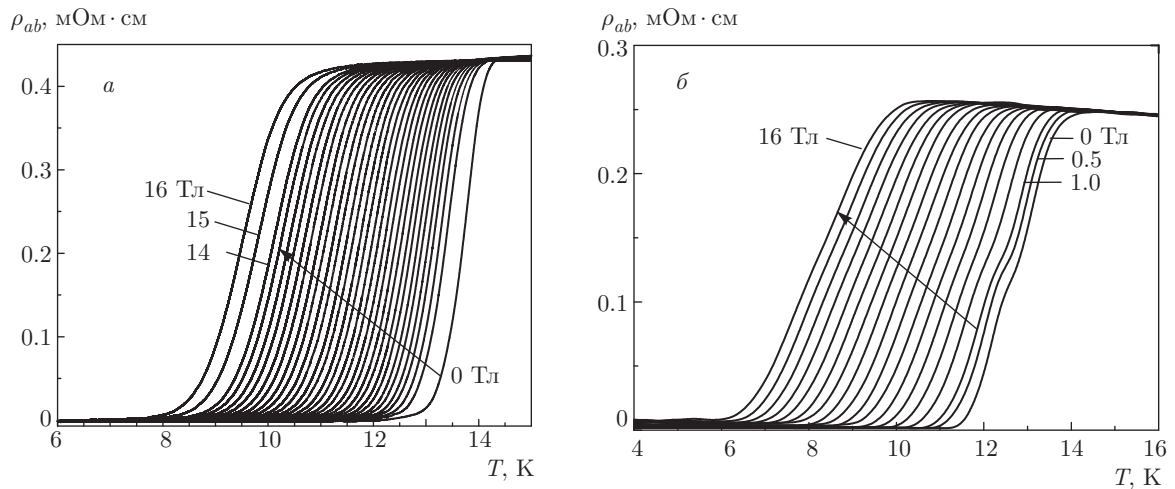


Рис. 5. Сопротивление ρ_{ab} монокристаллов $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ (а) и $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ (б), характеристики которых приведены на рис. 2 и 4, в фиксированных перпендикулярных магнитных полях до 16 Тл в областях температур 6–15 К и 4–16 К. Возрастающее магнитное поле от 0 до 13 Тл через 0.5 Тл (а) и от 1 до 16 Тл через 1 Тл (б) указано стрелками

рования первоначального материала FeSe, так и местом в кристаллической решетке, которое занимает избыток Fe [22].

Вставки на рис. 4а и рис. 4б показывают температурные зависимости сигнала, соответствующего магнитной восприимчивости образцов, для которых зависимости $\rho_{ab}(T)$ приведены на основных рисунках. По этим данным в обоих образцах $T_c^{\text{onset}} = 12$ К, а $\Delta T_c = 2.2$ К (а) и $\Delta T_c \simeq 4$ К (б). Как обычно, величина T_c в таких измерениях меньше, а ширина сверхпроводящего перехода больше, чем при измерении сопротивления. Величины ширины сверхпроводящих переходов, определенные по $\rho_{ab}(T)$ и по восприимчивости на рис. 4б, указывают на неоднородность данного образца (см. также кривые на рис. 5б при низких полях). Хотя дифрактограмма образца, показанная выше на рис. 2б, имеет узкие рефлексы, фазовый анализ показал, что наряду с основной фазой с постоянной решетки $c = 6.077$ Å имелась небольшая примесь другой фазы с $c = 6.093$ Å. Последнее подтверждает нижняя вставка на рис. 2б, где показана дифрактограмма рефлекса 004 в увеличенном масштабе после вычитания вклада от $\text{CuK}\alpha_2$ в рентгеновском излучении.

На рис. 5 приведены температурные зависимости продольного удельного сопротивления ρ_{ab} монокристаллов $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ (а) и $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ (б), характеристики которых показаны на рис. 2 и 4, в фиксированных перпендикулярных магнитных полях до 16 Тл в областях температур 6–15 К и 4–16 К. Как видно на рис. 5а, с увеличением магнит-

ного поля начало сверхпроводящего перехода образца постепенно смещается к низким температурам, кривые остаются практически параллельными и индуцированное полем их размытие отсутствует. Это указывает, во-первых, на однофазность и высокое качество образца и, во-вторых, на очень узкую область плавления его вихревой решетки [15]. Что касается данных на рис. 5б, относящихся ко второму образцу, они подтверждают наш вывод о его двухфазности. На кривых в полях 0–3 Тл хорошо видны два сверхпроводящих перехода, один из которых исчезает в полях выше 3 Тл. Вторая фаза в этих полях переходит в нормальное состояние, и, как следствие, кривые после этого не достигают нулевого сопротивления.

Температурные зависимости верхнего критического магнитного поля $\mu_0 H_{c2}$ в геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ в области полей 0–16 Тл, полученные из данных на рис. 5а и 5б, приведены на рис. 6 (соответственно точки и крестики). Величины $\mu_0 H_{c2}$ соответствуют полям, при которых сопротивление образцов достигало 100% их сопротивлений в нормальном состоянии. Из линейных частей зависимостей $\mu_0 H_{c2}(T)$ вблизи T_c были определены наклоны $d(\mu_0 H_{c2})/dT = -5.7$ Тл/К для образца $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ из серии АН-36 и $d(\mu_0 H_{c2})/dT = -5$ Тл/К для образца $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ из серии АН-37-4. Используя для экстраполяции данных к нулевой температуре формулу Вертхамера–Гельфанда–Хоенберга (Werthamer–Helfand–Hohenberg, WHH) [23]

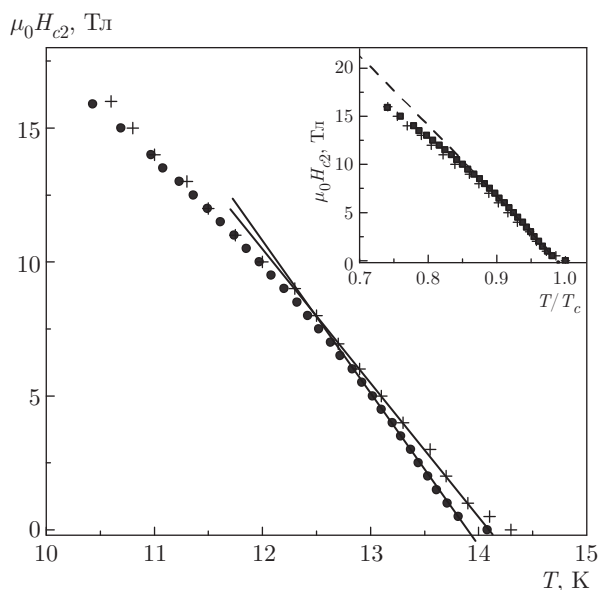


Рис. 6. Температурные зависимости верхнего критического магнитного поля $\mu_0 H_{c2}$ в геометрии $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, полученные из данных на рис. 5а (точки) и 5б (крестики). Величины $\mu_0 H_{c2}$ соответствуют полям, при которых сопротивление образцов достигало 100 % их сопротивлений в нормальном состоянии. На вставке приведены те же данные для $\mu_0 H_{c2}$, но совместно с теоретической ВНН-кривой (штрихи)

$$\mu_0 H_{c2}(0) = 0.693 \left[-\frac{d(\mu_0 H_{c2})}{dT} \right] T'_c,$$

мы получили для этих образцов величины соответственно $\mu_0 H_{c2}(0) = 55$ Тл и $\mu_0 H_{c2}(0) = 49$ Тл. Следует отметить, что ВНН-формула описывает поведение верхнего критического поля в обычных сверхпроводниках второго рода без спин-парамагнитных и спин-орбитальных эффектов. Величины $d(\mu_0 H_{c2})/dT$ определялись с помощью касательных к кривым $\mu_0 H_{c2}(T)$ при $T \rightarrow T_c$ (сплошные линии на рис. 6), а точка $T'_c = 13.9$ К и $T'_c = 14.1$ К есть пересечение этих касательных с осью температур. Приведенные величины $\mu_0 H_{c2}$ оказались больше, чем в работах [16, 24], но несколько меньше, чем в работе [15]. Если же в качестве T'_c взять не 13.9 К, а, как в работе [15], значение $T_c = 14.4$ К (равное T_c в нашем образце), то получим величину 57 Тл, совпадающую с приведенной в работе [15].

На вставке к рис. 6 приведены те же данные для $\mu_0 H_{c2}$, но совместно с ВНН-кривой (штриховая линия). Хорошо видно, что экспериментальные точки уже при наших полях значительно отклоняются от теоретической кривой. Так, при температуре $T/T_c = 0.73$ это отклонение уже составляет 2.3 Тл. Естественно предположить, что причи-

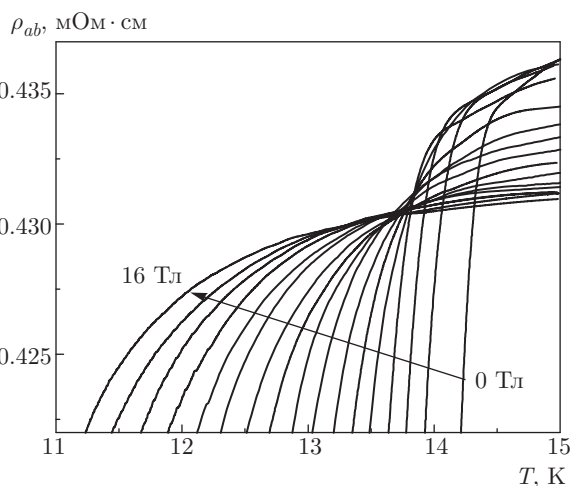


Рис. 7. Верхние части кривых сверхпроводящих переходов, приведенных на рис. 5а, в области температур 11–15 К в фиксированных перпендикулярных магнитных полях до 16 Тл. Возрастающее магнитное поле от 0 до 16 Тл через 1 Тл указано стрелкой

на этого заключается в парамагнитном ограничении $\mu_0 H_{c2}$ [25]. Магнитное поле $\mu_0 H_p$, обусловленное парамагнитным эффектом, можно грубо оценить по формуле $\mu_0 H_p = \Delta_0 / \mu_B \sqrt{2}$ [26], где Δ_0 — энергетическая щель в сверхпроводнике, а μ_B — магнетон Бора. Используя величину $\Delta_0 \approx 2$ мэВ, которая была измерена в монокристалле и пленке $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($T_c \approx 14.5$ К) с помощью сканирующих туннельных микроскопов в работах [19, 27], получаем $\mu_0 H_p = 36$ Тл, что много меньше величины $\mu_0 H_{c2}$, определенной по ВНН-формуле. Ранее было показано [25], что оценку парамагнитного предела можно также сделать, основываясь на подходе Гинзбурга – Ландау, из которого следует, что

$$\mu_0 H_{c2}(T) \approx \mu_0 H_p \sqrt{1 - T/T_c}.$$

Следовательно, когда $T \rightarrow 0$, величина $\mu_0 H_{c2}(T)$ стремится к насыщению до предела Паули $\mu_0 H_p$. Исходя из формулы (8) в работе [25] и беря $T_c \approx 14$ К, получаем $\mu_0 H_p(0) \approx 90/g = 45$ Тл, если g -фактор электрона равен 2. Найденная величина $\mu_0 H_p(0)$ опять значительно меньше определенной по ВНН-формуле. Таким образом, можно заключить, что сверхпроводимость в образцах $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ ограничивается умеренным полем вследствие эффекта Зеемана, как и в работе [15].

Из рис. 5а следует, что в нормальном состоянии при $T > T_c$ образец $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ из серии АН-36 обладает небольшим отрицательным магнитосопротивлением (МС), о чем свидетельствует уменьшение

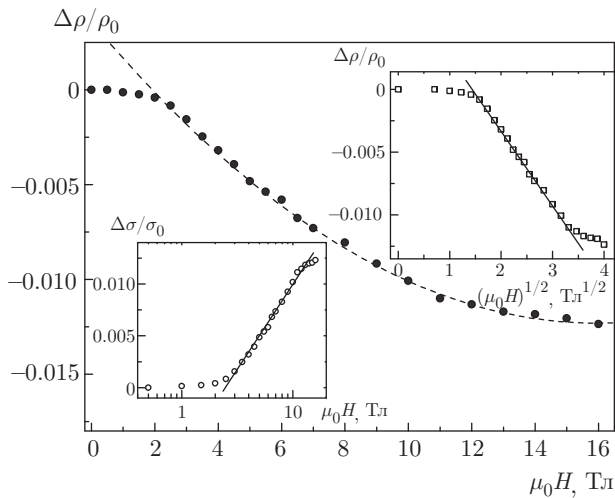


Рис. 8. Зависимость приведенного сопротивления $\Delta\rho/\rho(0) = [\rho(\mu_0 H) - \rho(0)]/\rho(0)$ от магнитного поля, полученная из данных на рис. 7. МС без учета первых точек уменьшается как $a + b\mu_0 H + c(\mu_0 H)^2$ (штриховая линия). Верхняя вставка показывает, что в умеренных полях 2–13 Тл МС пропорционально $\sqrt{\mu_0 H}$. На нижней вставке в полулогарифмическом масштабе дана зависимость приведенной проводимости $\Delta\sigma/\sigma(0) = [\sigma(\mu_0 H) - \sigma(0)]/\sigma(0)$ от магнитного поля, полученная из данных на основной части рисунка

его сопротивления с ростом магнитного поля. Это хорошо видно на рис. 7, где показаны верхние части кривых сверхпроводящих переходов, приведенных выше на рис. 5а для ρ_{ab} , в фиксированных перпендикулярных магнитных полях до 16 Тл при температурах от 11 до 15 К. Следует особо подчеркнуть, что образец $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ с избытком Fe из серии АН-37-4 в нормальном состоянии при $T > T_c$ имеет положительное МС, как и наши нелегированные монокристаллы FeSe [20]. Это еще раз подтверждает сделанное выше заключение о том, что разница в концентрациях Se и Te в двух образцах радикально сказывается на характере их проводимости в нормальном состоянии.

Несмотря на небольшое уменьшение сопротивления (рис. 7), точности измерений оказалось достаточно, чтобы проследить его изменение с магнитным полем. Результаты этого показаны на рис. 8 в виде зависимости приведенного сопротивления $\Delta\rho/\rho(0) = [\rho(\mu_0 H) - \rho(0)]/\rho(0)$ от магнитного поля. (Для повышения точности в области полей 0–7 Тл точки следуют через 0.5 Тл, как и на рис. 5а.) На рис. 7 видно, что до $\mu_0 H \approx 1.5$ Тл сопротивление изменяется мало, хотя грубая оценка дает основание предположить, что в области слабых магнитных по-

лей сопротивление уменьшается как $(\mu_0 H)^2$. В умеренных полях 2–11 Тл МС пропорционально $\sqrt{\mu_0 H}$ с насыщением в высоких полях (верхняя вставка на рис. 8).

Ранее было найдено [22], что избыток Fe, частично занимающий междуузлия в слоях (Te, Se) кристаллической решетки системы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, приводит к слаболокализованным электронным состояниям. Аналогичный вывод был сделан и для системы $\text{Fe}_{1+y}(\text{S}_x\text{Te}_{1-x})_z$ с заменой селена серой [28]. В силу этого для объяснения наблюдающегося уменьшения сопротивления в магнитном поле можно привлечь теорию локализации [29], которая описывает отрицательное поперечное МС при низких температурах в обычных металлах в режиме слабой локализации. Отрицательное МС возникает в результате подавления эффектов локализации. Однако, поскольку в разупорядоченной электронной системе все волновые функции локализованы, проводимость в нулевом поле уменьшается с уменьшением температуры. В нашем случае при низких температурах наблюдается металлическое поведение сопротивления, $d\rho/dT > 0$, т. е. проводимость увеличивается с уменьшением температуры (см. рис. 4а и 5а). Следовательно, эффекты локализации играют второстепенную роль в проводимости, и, основываясь лишь на теории локализации [29], объяснить отрицательное МС на рис. 7, по-видимому, трудно.

С другой стороны, можно попытаться объяснить поведение МС в нашем образце, по крайней мере качественно, на основе эффектов взаимодействия. Авторы работ [30, 31] рассмотрели влияние кулоновского электрон-электронного взаимодействия на проводимость слаборазупорядоченных систем в магнитном поле. Согласно цитируемым работам, в 3D-случае проводимость в сильных полях должна изменяться как $\sqrt{\mu_0 H}$, а в двумерном случае $\sqrt{\mu_0 H}$ -зависимость меняется на $\ln(\mu_0 H)$ -зависимость. Поскольку кристаллическая структура $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ слоистая, можно было ожидать, что проводимость в умеренных полях должна увеличиваться как $\ln(\mu_0 H)$. На нижней вставке к рис. 8 в полулогарифмическом масштабе дана зависимость приведенной проводимости $\Delta\sigma/\sigma(0) = [\sigma(\mu_0 H) - \sigma(0)]/\sigma(0)$ от магнитного поля, полученная из данных в основной части рисунка. К сожалению, возможно из-за малого изменения МС в доступных нам магнитных полях, $\ln(\mu_0 H)$ - и $\sqrt{\mu_0 H}$ -зависимости на рис. 8 различить не удастся. Таким образом, мы не можем объяснить поведение МС в нашем случае ни локализацией, ни привлечением квантовых поправок к проводимости, как это было

сделано для слоистого купрата $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ [32]. В то же время следует отметить, что согласно предсказанию теории, учитывающей локализационные поправки и поправки за счет электрон-электронного взаимодействия, отрицательное МС должно начинать насыщаться в полях $\mu_0 H = k_B T / g \mu_B$ [29–31], где k_B — постоянная Больцмана. Оценка величины поля по этому соотношению дает 11 Тл, что хорошо совпадает с результатами измерений, приведенными на вставках на рис. 8.

3.2. Эффект Джозефсона

1. Приведенные выше результаты позволяют утверждать, что наши образцы по своим характеристикам не уступают образцам $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, изученным ранее в других работах. Тем не менее мы не обнаружили ожидающегося отличия их сверхпроводящих свойств от свойств обычных сверхпроводников. Из-за отсутствия сверхсильных магнитных полей 35–60 Тл для подавления сверхпроводимости и наблюдения квантовых осцилляций Шубникова–де Гааза при низких температурах мы не смогли убедиться также, что наши образцы являются ТИ. Поэтому представляло интерес попытаться все же доказать, что $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ оказывается ТС. Как отмечалось выше, ТС является новым состоянием квантовой материи со сверхпроводящей щелью в объеме и бесщелевыми поверхностными состояниями, которые в некоторых случаях могут образовывать нетривиальные связанные состояния Майорана [33–35]. Эти состояния можно интерпретировать как фермионы, эквивалентные своим античастицам [36].

В работах [35, 37] было предположено, что связанные состояния Майорана можно наблюдать в экспериментах, чувствительных к фазе параметра порядка, например, изучая дробный эффект Джозефсона. Когда обычный сверхпроводник с s -спариванием связан с поверхностными состояниями 3D ТИ, можно ожидать индуцирование в ТИ на границе раздела из-за эффекта близости экзотической сверхпроводимости с π -спариванием [35]. В таком топологическом контакте Джозефсона объединение двух связанных состояний Майорана, локализованных на поверхности раздела контакта, позволяет туннелировать половине фермионных пар, что создает периодический сверхпроводящий ток $I_{4\pi} \sin(\varphi/2)$, т. е. имеет место дробный эффект Джозефсона. При наличии постоянного напряжения смещения V_0 должен возникать переменный джозефсоновский ток на частоте, равной половине джозефсоновской частоты, $\omega_0/2 = eV_0/\hbar$. При облу-

чении контакта внешним излучением с частотой ω на его I – V -характеристике должны появляться ступеньки тока (ступеньки Шапиро) при напряжениях $2eV_0 = n\hbar\omega$ с исчезновением ступенек с нечетными n [38]. Действительно, несколько раньше авторы работы [39] изготовили джозефсоновский контакт со слабой связью из 3D ТИ HgTe на подложке из CdTe и двух полосок Nb, напыленных на HgTe. При облучении такого контакта внешним излучением с частотой $\omega \simeq 11$ ГГц на его I – V -характеристике наблюдались обычные ступеньки Шапиро при напряжениях $2eV_n = n\hbar\omega$. Однако при низкой частоте, равной 2.7 ГГц, нечетная ступенька Шапиро с $n = 1$ исчезала и появлялась аномальная первая ступенька при $V = \hbar\omega/e$; остальные ступеньки были обычными. Хотя нельзя было исключить влияния на этот результат тривиальных баллистических состояний, авторы объяснили его 4π -периодическим вкладом в джозефсоновский сверхпроводящий ток.

2. В настоящих исследованиях при первом касании электродов точечного контакта получался стабильный омический контакт с сопротивлением в диапазоне от нескольких десятков до 1 Ом. При увеличении давления «иглы» на кристалл $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ сопротивление R_N контакта уменьшалось, и при $R_N < 0.1$ Ом появлялся сверхпроводящий ток. При облучении контакта СВЧ-излучением на I – V -характеристике наблюдались ступеньки тока, что однозначно указывало на джозефсоновскую природу контакта. Нам удалось получить достаточно стабильные точечные контакты, что позволило измерить зависимость критического тока контакта от температуры, начиная от 4.2 К и вплоть до критической температуры 6.6 К $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$ -электрода. На рис. 9 показана серия I – V -характеристик, записанных при изменении температуры точечных контактов от 4.2 до 6.6 К в нулевом магнитном поле. Видно, что при повышении температуры критический ток контакта уменьшается и исчезает при температуре $T \simeq 6.6$ К, которая совпадает с T_c для $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$.

Как видно из рис. 9, при 4.2 К критический ток контакта $I_c \simeq 0.8$ мА, сопротивление в нормальном состоянии $R_N \simeq 0.015$ Ом, а произведение $I_c R_N \simeq 10$ мкВ. При описании электродинамики точечных контактов малых размеров из разных сверхпроводников с s -симметрией [40] было получено выражение

$$I_c R_N \simeq \frac{\pi \Delta_1 \Delta_2}{4ek_B T_c},$$

где в нашем случае $\Delta_1 \simeq 1$ мэВ и $\Delta_2 \simeq 2$ мэВ — энергетические щели соответственно $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}$ и $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$. Используя приведенные величины $\Delta_{1,2}$

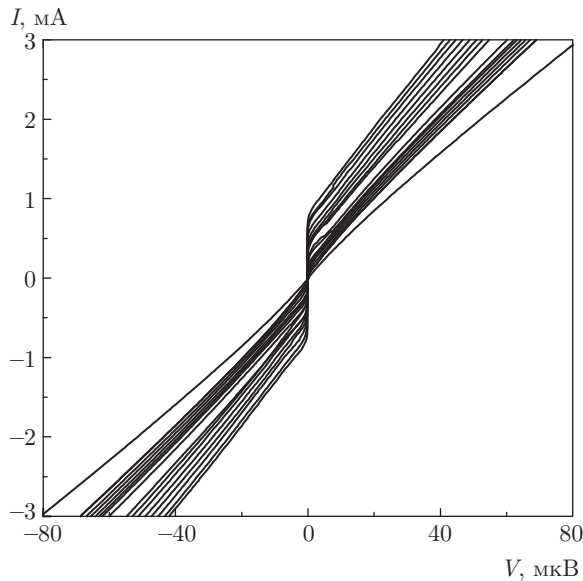


Рис. 9. Серия I - V -характеристик точечного контакта Джозефсона $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}/\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, записанных при изменении температуры контакта от 4.2 до 6.6 К в нулевом магнитном поле

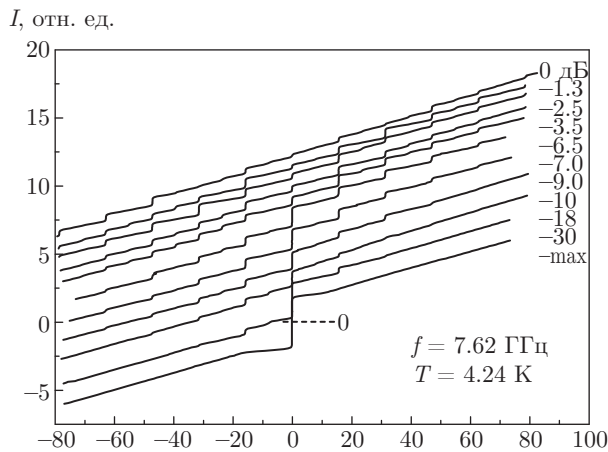


Рис. 10. I - V -характеристики точечного контакта Джозефсона $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}/\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, записанные при увеличении мощности СВЧ-излучения. Справа от кривых приведено ослабление мощности клистрона в децибеллах. Для ясности кривые смещены вверх относительно нижней кривой при максимальном ослаблении СВЧ-излучения

и T_c , мы получили величину произведения $I_c R_N \simeq 2$ мВ, которая на два порядка больше экспериментального значения. Это не удивительно, так как величины произведения $I_c R_N$ в контактах Джозефсона разного типа, один электрод которого являлся ферропниктидом, как и в нашем случае, лежат в диапазоне нескольких десятков микровольт [41–45].

На рис. 10 показана серия I - V -характеристик точечного контакта Джозефсона $\text{Pb}_{0.6}\text{In}_{0.4}/\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, записанных при увеличении мощности СВЧ-излучения. Видно, что с увеличением мощности излучения критический ток уменьшается и на кривых появляются ступеньки тока при напряжениях $V_n = n\hbar\omega/2e$. Как и положено, для джозефсоновского контакта критический ток и амплитуды ступенек тока осциллируют при изменении мощности СВЧ-сигнала [46].

При дальнейшем увеличении СВЧ-мощности на I - V -характеристиках кроме основных ступенек тока появлялись дополнительные субгармонические ступеньки при напряжениях $V_n = n\hbar\omega/4e$, соответствующие субгармоникам СВЧ-излучения. Амплитуды субгармонических ступенек также осциллируют с изменением мощности СВЧ-сигнала и при определенной СВЧ-мощности эти ступеньки полностью исчезают.

Субгармоническая структура на I - V -характеристиках джозефсоновского контакта относится к эффектам второго порядка по отношению к умножению частоты внешнего излучения. Это явление представляет собой умножение собственного излучения контакта и взаимодействие этого умноженного излучения с гармониками внешнего излучения. В модели точечного контакта со смещением тока субгармоническая структура объясняется появлением в джозефсоновском токе второй компоненты $\sin 2\varphi$ [47, 48].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы вырастили два монокристалла, $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ и $\text{Fe}_{1.16}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$, и изучили их транспортные и магнитотранспортные свойства с целью обнаружения ожидающегося отличия их сверхпроводящих свойств от свойств обычных сверхпроводников. Мы нашли, что эти образцы, несмотря на большую разницу в содержании Fe, имели одинаковые температуры сверхпроводящего перехода $T_c^{onset} \simeq 14.4$ К, но показывали соответственно металлическое и неметаллическое поведение $d\rho/dT$. Разница в концентрациях Se и Te радикально сказывается на характере проводимости монокристаллов в нормальном состоянии. Изучая зависимости продольного сопротивления монокристаллов в фиксированных перпендикулярных магнитных полях до 16 Тл в области температур 6–15 К, мы показали, что верхнее критическое магнитное поле $\mu_0 H_{c2}$ в этих образцах из-за парамагнитного ограничения значительно меньше,

чем следует из теории простых сверхпроводников. При температурах выше T_c второй образец имел классическое положительное магнитосопротивление, тогда как первый — аномальное отрицательное магнитосопротивление, которое качественно обсуждается с точки зрения электрон-электронного взаимодействия. Мы не обнаружили ожидающегося отличия сверхпроводящих свойств наших образцов от свойств обычных сверхпроводников. Поскольку в некоторых теоретических работах предполагалось, что связанные состояния Майорана в топологическом сверхпроводнике можно наблюдать в экспериментах, чувствительных к фазе параметра порядка, мы изучили нестационарный эффект Джозефсона в точечном контакте между «обычным» сверхпроводником $Pb_{0.6}In_{0.4}$ и $FeSe_{0.4}Te_{0.6}$, но не обнаружили никаких отличий от обычных джозефсоновских контактов.

Работа троих авторов (А. В. С., О. А. С. и В. А. С.) была поддержана РНФ (грант №16-12-10507). Измерения в полях до 16 Тл были проведены на оборудовании Центра высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010).
2. M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 127004 (2011).
3. H. C. Manoharan, *Nature Nanotech.* **5**, 477 (2010).
4. С. И. Веденеев, Д. А. Князев, В. А. Прудкогляд и др., *ЖЭТФ* **148**, 75 (2015).
5. G. Xu, B. Lian, P. Tang et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 047001 (2016).
6. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008).
7. M. Sato, *Phys. Rev.* **81**, 220504(R) (2010).
8. Z. Wang, P. Zhang, G. Xu et al., *Phys. Rev. B* **92**, 115119 (2015).
9. J. Alicea, *Rep. Progr. Phys.* **75**, 076501 (2012).
10. Y. Ando and L. Fu, *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **6**, 361 (2015).
11. K.-W. Yeh, T. W. Huang, Y. L. Huang et al., *Europhys. Lett.* **84**, 37002 (2008).
12. M. H. Fang, H. M. Pham, B. Qian et al., *Phys. Rev. B* **78**, 224503 (2008).
13. B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire et al., *Phys. Rev. B* **79**, 094521 (2009).
14. R. Khasanov, M. Bendele, A. Amato et al., *Phys. Rev. B* **80**, 140511 (2009).
15. H. Lei, R. Hu, E. S. Choi et al., *Phys. Rev. B* **81**, 094518 (2010).
16. G. F. Chen, Z. G. Chen, J. Dong et al., *Phys. Rev. B* **79**, 140509(R) (2009).
17. A. Wang, E. Kampert, H. Saadaoui et al., *Phys. Rev. B* **95**, 184504 (2017).
18. S. Sarkar, J. Van Dyke, P. O. Sprau et al., *Phys. Rev. B* **96**, 060504(R) (2017).
19. A. Kamlapure, S. Manna, L. Cornils et al., *Phys. Rev. B* **95**, 104509 (2017).
20. S. I. Vedeneev, B. A. Piot, D. K. Maude et al., *Phys. Rev. B* **87**, 134512 (2013).
21. C. T. Rao, W. Dubeck, and F. Rothwarf, *Phys. Rev. B* **7**, 1866 (1973).
22. T. J. Liu, X. Ke, B. Qian et al., *Phys. Rev. B* **80**, 174509 (2009).
23. N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **147**, 295 (1966).
24. G. F. Chen, Z. G. Chen, J. Dong et al., *Phys. Rev. B* **79**, 140509(R) (2009).
25. S. I. Vedeneev, C. Proust, V. P. Mineev et al., *Phys. Rev. B* **73**, 014528 (2006).
26. A. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 266 (1962).
27. T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki et al., *Science* **328**, 474 (2010).
28. H. Lei, R. Hu, E. S. Choi et al., *Phys. Rev. B* **81**, 184522 (2010).
29. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
30. B. L. Al'tshuler, A. G. Aronov, A. I. Larkin, and D. E. Khmel'nitskii, *ЖЭТФ* **81**, 768 (1981).
31. B. L. Al'tshuler and A. G. Aronov, *ЖЭТФ* **77**, 2028 (1979).
32. S. I. Vedeneev, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, *ЖЭТФ* **117**, 1198 (2000).
33. D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 268 (2001).

34. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
35. J. Alicea, Rep. Progr. Phys. **75**, 076501 (2012).
36. F. Dominguez, O. Kashuba, E. Bocquillon et al., Phys. Rev. B **95**, 195430 (2017).
37. Y. Peng, F. Pientka, E. Berget et al., Phys. Rev. B **94**, 085409 (2016).
38. Y.-H. Li, J. Song, J. Liuet et al., Phys. Rev. B **97**, 045423 (2018).
39. J. Wiedenmann, E. Bocquillon, R. S. Deacon et al., Nat. Comm. **7**, 10303 (2016).
40. Л. Г. Асламадов, А. И. Ларкин, Письма в ЖЭТФ **9**, 150 (1969).
41. X. Zhang, Y. S. Oh, Y. Liu et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 147002 (2009).
42. P. Seidel, Supercond. Sci. Technol. **24**, 043001 (2011).
43. S. Schmidt, S. Doring, F. Schmidl et al., Appl. Phys. Lett. **97**, 172504 (2010).
44. Y. Ota, N. Nakai, H. Nakamura et al., Phys. Rev. B **81**, 214511 (2010).
45. I. B. Sperstad, J. Linder, and A. Sudbø, Phys. Rev. B **80**, 144507 (2009).
46. А. Бароне, Дж. Патерно, *Эффект Джозефсона: физика и применение*, Мир, Москва (1984).
47. Э. М. Беленов, С. И. Веденеев, Г. П. Мотулевич и др., ЖЭТФ **76**, 791 (1979).
48. H. Lubbig and H. Luther, Rev. Phys. Appl. **9**, 29 (1974).