

02

## Двухзонная сверхпроводимость кристаллов $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с $T_c = 3.6\text{--}3.8\text{ K}$

© Ю.И. Горина<sup>1</sup>, М.В. Голубков<sup>1</sup>, Т.И. Осина<sup>1</sup>, В.В. Родин<sup>1</sup>, Н.Н. Сентюрина<sup>1</sup>, С.Г. Черноок<sup>1,2</sup>, В.А. Степанов<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: stepanov@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2016 г.  
В окончательной редакции 3 апреля 2017 г.)

Исследованы спектры андреевского отражения высококачественных сверхпроводящих кристаллов  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с критической температурой  $T_c = 3.6\text{--}3.8\text{ K}$ . Доказана двухзонная природа сверхпроводящего состояния данного соединения. Измеренные энергетические щели имеют  $s$ -симметрию и равны:  $2\Delta_1/kT_c = 3.5 \pm 0.9$  и  $2\Delta_2/kT_c = 7 \pm 1$ . Ни на одном из контактов с сопротивлением  $(1.5\text{--}23)\ \Omega$  не наблюдался характерный для топологического сверхпроводящего состояния пик при нулевом напряжении.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0023-2014-0188 по теме 20.22.22.22.4 „Оптические, транспортные, магнитные и структурные свойства наноструктур на основе полупроводниковых, магнитных и сверхпроводниковых материалов“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44956.409

### 1. Введение

В последние годы изучение топологических материалов является одной из наиболее „горячих“ задач физики конденсированного состояния. В этой связи внимание исследователей привлек узкозонный полупроводник со структурой каменной соли  $\text{SnTe}$ , который, как было показано в работах [1,2,3], относится к классу топологических кристаллических изоляторов. Наличие вакансий  $\text{Sn}$  делает  $\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$  плохим металлом, который при концентрации дырок  $\geq 1 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  становится сверхпроводником с критической температурой  $T_c \leq 0.2\text{ K}$  [4]. При легировании  $\text{SnTe}$  индием в соединении  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  подавляется сегнетоэлектрический структурный фазовый переход, с ростом  $x$  увеличивается  $T_c$ , и в диапазоне концентраций  $0.019 \leq x < 0.5$  это соединение становится однородным сверхпроводником с  $T_c = 4.7\text{ K}$  при  $x = 0.45$  [5,6,7]. Причем топологическое поверхностное состояние (ТПС), как было показано методом фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), сохраняется при всех уровнях легирования [8]. Это открывает возможность появления на его поверхности сверхпроводящего топологического состояния [9].

Топологические сверхпроводники (ТС) — материалы со сверхпроводящей щелью в объеме и бесщелевым сверхпроводящим состоянием на поверхности — в настоящее время являются, по-видимому, наиболее загадочными соединениями, так как пока не удалось экспериментально доказать, что такое состояние реально существует. Наиболее известными материалами,

в которых предсказана топологическая сверхпроводимость, являются кристаллы  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $x = 0.1\text{--}0.15$ ,  $T_c \leq 3.8\text{ K}$ ) и  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x \leq 0.4$ ,  $T_c \leq 4.5\text{ K}$ ) с топологическими поверхностными состояниями подтвержденными методом ARPES [10,8]. Проведенные ARPES исследования этих соединений, однако, не позволили получить какую-либо информацию о сверхпроводящих характеристиках ТПС.

Исследования методом туннельной спектроскопии параметра порядка (ПП) кристаллов  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $x = 0.1\text{--}0.15$ ,  $T_c = 3.2\text{ K}$ ) [11–15] и  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.045$ ,  $T_c = 1.2\text{ K}$ ) [16] дали противоречивые результаты. Наличие сверхпроводящего ТПС в работах [11,12,14–16] идентифицировалось по появлению пика в спектре андреевского отражения (АО) при нулевом напряжении, который может быть связан с симметрией параметра порядка [17]. Изучение зависимостей амплитуды этого пика от температуры и магнитного поля показали его „жесткость“, которую можно объяснить присутствием сверхпроводящего ТПС [16]. Однако представленные доказательства не являются достаточно убедительными. Появление пика при  $V = 0$  в проводимости точечного контакта (ТК) нормальный металл/сверхпроводник ( $N/S$ ) может быть обусловлено характеристиками контакта не связанными с ТПС [18–22]. Характерный для сверхпроводящего ТПС пик при нулевом напряжении в проводимости ТК нормальный металл/топологический сверхпроводник (так называемый ZBCP — zero bias conductance peak) возникает при определенном направлении тока относительно кристаллографических осей сверхпроводника, а его форма, амплитуда и ширина

зависят от силы туннельного барьера  $Z$ .<sup>1</sup> Ширина ZBCP всегда меньше  $\Delta/e$  ( $\Delta$  — энергетическая щель сверхпроводника,  $e$  — заряд электрона), амплитуда (проводимость при  $V = 0$ ) увеличивается, а ширина уменьшается с ростом  $Z$  [17,22]. Отметим, что проводимость  $N/S$  контакта  $\sigma(V)$  при андреевском отражении от сверхпроводника с  $s$ -симметрией ПП также может иметь форму пика при  $T > T_c/2$ , однако при более низких температурах она всегда имеет характерную двугорбую форму и рост  $Z$  приводит к уменьшению проводимости в области  $V = 0$  [24,25]. Связь характеристик наблюдаемого в работах [11,12,14–16] пика с направлением тока и  $Z$  не была продемонстрирована. Измеренные проводимости также не удалось описать подходящей теоретической зависимостью. В то же время исследование кристаллов  $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с помощью уникального туннельного микроскопа при  $T = 15$  мК [13] показало чистую  $s$ -симметрию параметра порядка этого соединения, при которой ZBCP отсутствует. Возможно, что существенное отличие результатов исследований ТПС  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с помощью туннельного микроскопа и АО связано с большой неоднородностью сверхпроводящего состояния этого материала [26,27], высоким удельным сопротивлением или отличием характеристик ПП сверхпроводящего ТПС от рассмотренных в теоретических работах [17,28].

Теоретические и экспериментальные исследования характеристик нормального и сверхпроводящего состояний  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  в широком диапазоне концентраций In [5–8,29–32] показали, что In в этом соединении не может рассматриваться как простая легирующая добавка с валентностью +1 или +3, замещающая Sn, а образует вместе с Te отдельную частично заполненную примесную зону с центром на уровне Ферми и сильным спаривающим взаимодействием [29], которая, по-видимому, и определяет характеристики сверхпроводника. Несмотря на множество исследований сверхпроводящего состояния  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , к настоящему времени надежно установлена только связь между концентрацией In,  $T_c$  и критическим магнитным полем. Оценки ПП сверхпроводящего состояния, сделанные по изучению теплопроводности и  $\mu\text{SR}$ -спектроскопии кристаллов с  $x = 0.4$  [30] и  $x = 0.38–0.45$  [31], показали отсутствие узлов и сильное электрон-фононное взаимодействие ( $2\Delta/kT_c \approx 4$ ,  $\Delta$  — энергетическая щель сверхпроводника,  $k$  — постоянная Больцмана). В проведенных экспериментах двухзонная сверхпроводимость  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  не наблюдалась. Высокая однородность  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , не до конца изученные свойства нормального и сверхпроводящего состояний при разных уровнях легирования,

<sup>1</sup> Безразмерный параметр в теориях, описывающих проводимость  $N/S$  контакта. В первом приближении  $Z = U_0/hv_F$ , где  $U_0$  — отталкивающий потенциал, связанный с изолятором и нарушениями структуры поверхности металлов,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $v_F$  — скорость электронов на поверхности Ферми. Определяет вероятности андреевского и обычного отражения электронов на границе раздела металлов. Сопротивление контакта  $R_N = R_{Sh}(1 + Z^2)$ ,  $R_{Sh}$  — сопротивление баллистической микроразоротки, вычисленное Шарвиним [23].

возможная двухзонная и топологическая сверхпроводимость [1–3,29], перспективы применений в электронике [33,34] делают этот материал интересным объектом.

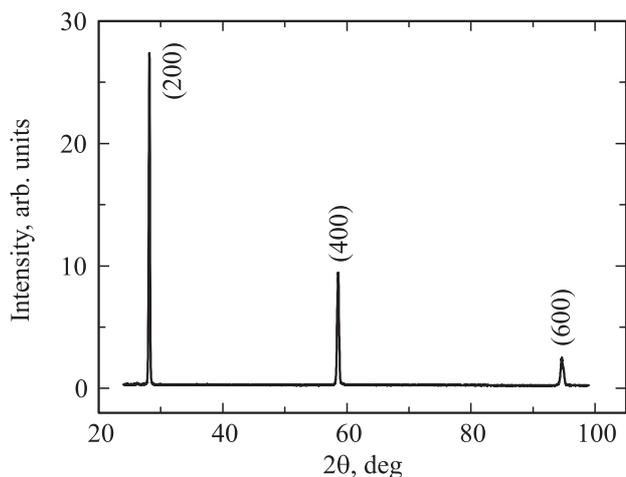
Данная работа посвящена изучению сверхпроводящего состояния кристаллов  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с  $T_c = (3.6–3.8)$  К методом спектроскопии андреевского отражения. Кратко приведена технология выращивания и характеристики полученных образцов.

## 2. Методика эксперимента

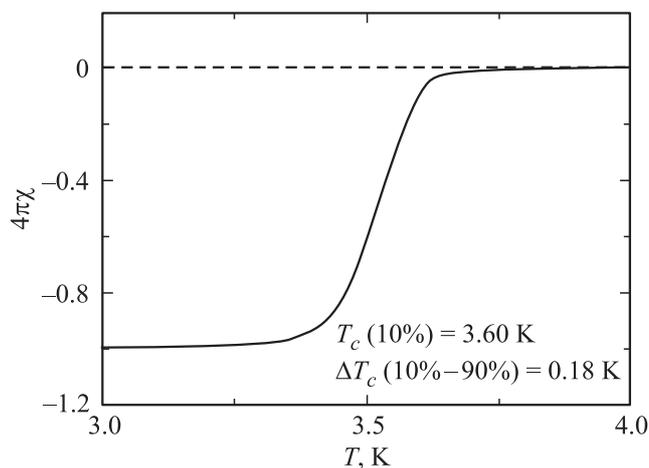
Кристаллы  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.4–0.6$ ) были выращены модифицированным методом Бриджмена с использованием направленной кристаллизации расплава при медленном охлаждении в тепловом градиентном поле [7,30,31]. Исходные материалы Sn, In и Te чистой 99,999 в стехиометрическом соотношении запаивались в кварцевые ампулы диаметром 10 мм при давлении  $\sim 10^{-4}$  мм Hg. Ампулы помещались в вертикальную печь с температурным градиентом в зоне кристаллизации  $\approx (1–2)^\circ\text{C}/\text{cm}$  и выдерживались сутки при температуре  $(850–870)^\circ\text{C}$ . Рост кристаллов проходил при последующем медленном охлаждении до  $770^\circ\text{C}$  со скоростью  $\approx 2^\circ\text{C}/\text{h}$ . Затем в течение суток происходил отжиг и печь выключалась. Весь процесс продолжался около 100 часов. Градиент температуры вдоль оси ампулы приводил к росту разных по составу и соответственно свойствам образцов на верхнем и нижнем концах полученного слитка. Отдельные кристаллы с максимальными размерами до  $1 \times 1$  мм<sup>2</sup> и средней толщиной  $\approx 0.1$  мм выкальвались из слитка. Как правило, выколотые кристаллы имели форму клина с разной ориентацией поверхности скола, которая отклонялась от кристаллографической плоскости на угол до  $(5^\circ–7^\circ)$ .

Морфология и состав образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5910-LV с энергодисперсионным анализатором рентгеновского излучения Oxford Instruments и программным обеспечением INCA. Анализ состава кристаллов показал, что среднее по слитку соотношение Sn : In : Te, как отмечалось и в работе [29] для данного метода выращивания, практически соответствовало составу шихты. Катионное соотношение Sn и In отдельных кристаллов отличалось от состава шихты. Подобная картина наблюдалась в работе [6] при выращивании кристаллов парофазным методом.

Структурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием графитового монохроматора и излучения  $\text{CuK}_\alpha$ . Характеристики перехода кристаллов в сверхпроводящее состояние изучались по температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в диапазоне  $(1.7–5)$  К, измеренной на переменном токе с частотой 96 кГц. Зависимости электрического сопротивления кристаллов от температуры в диапазоне  $(4.5–300)$  К и эффект Холла при температуре 4.5 К в магнитном поле до 2 Т измерялись на



**Рис. 1.** Дифрактограмма кристалла  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с базовой плоскостью (100).



**Рис. 2.** Зависимость магнитной восприимчивости от температуры  $\chi(T)$  одного из кристаллов  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , отобранных для проведения андреевской спектроскопии.

постоянном токе методом Ван-дер-Пау. Электрические контакты к кристаллу были сделаны с помощью индия или токопроводящей серебряной пасты.

Исследования структуры выколотых кристаллов и их переходов в сверхпроводящее состояние показали однородность и однофазность образцов с  $x < 0.5$ . Кристаллическая решетка соответствовала кубической NaCl структуре. Параметры решетки определялись на рефлексах дальнего порядка. Для выколотых кристаллов с ориентацией базовой плоскости (100) по рефлексам (400) и (600), для кристаллов с ориентацией (111) по рефлексам (222) и (444), для ориентации (110) по рефлексу (440). На рис. 1 приведена дифрактограмма одного из кристаллов с ориентацией базовой плоскости (100).

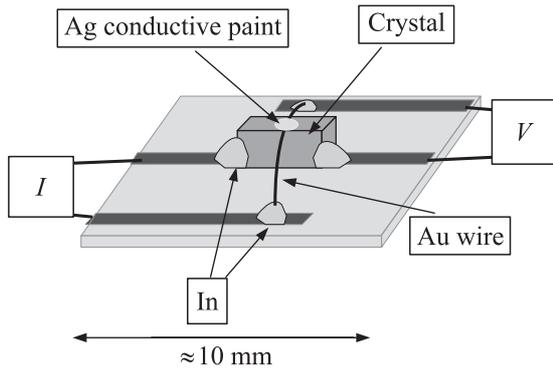
Для туннельных исследований из выколотых кристаллов отбирались образцы с минимальной шириной перехода в сверхпроводящее состояние по зависимости

магнитной восприимчивости от температуры. На рис. 2 показана зависимость  $\chi(T)$  одного из отобранных образцов. Объем сверхпроводящей фазы = 100%, критическая температура по уровню 10%  $T_c(10\%) = 3.6\text{ K}$ , ширина перехода в сверхпроводящее состояние по уровню (10–90%)  $\Delta T_c(10\%–90\%) = 0.18\text{ K}$ . Отметим, что у всех отобранных образцов постоянная кристаллической решетки  $a = (6.281\text{--}6.287)\text{ \AA}$ , а характеристики перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  и  $\Delta T_c$  лежали в диапазоне (3.6–3.8) K и (0.16–0.3) K. Эти величины совпадали с соответствующими характеристиками кристаллов  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с концентрацией In  $x = 0.3\text{--}0.35$  опубликованными в работах [29,32].

Остаточное удельное сопротивление кристаллов при температуре 4.5 K составляло  $\rho = (120\text{--}130)\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , отношение сопротивления при комнатной температуре к остаточному сопротивлению  $RRR = R(300\text{ K})/R(4.5\text{ K}) = 1.4\text{--}1.6$ . Знак коэффициента Холла при низкой температуре отрицательный, величина коэффициента Холла весьма мала, что может говорить о наличии носителей заряда двух типов и частичной компенсации холловского напряжения. Холловская концентрация носителей  $n = (3\text{--}4) \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ , подвижность  $\mu = (1\text{--}2)\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

Запись вольт-амперных характеристик и зависимостей проводимости от напряжения  $\sigma_{NS}(V) = dI/dV(V)$  (спектров андреевского отражения) точечных контактов между несверхпроводящим (N) металлом Ag и сверхпроводящим образцом (S) проводилась по четырехконтактной схеме. Проводимости записывались модуляционным методом с использованием синхронного детектора, а в ряде случаев вычислялись из вольт-амперных характеристик. Мы использовали „мягкие“ точечные контакты (ТК) между каплей токопроводящего клея на основе Ag ( $\varnothing \sim 50\mu\text{m}$ ) и кристаллом  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  [35,25]. ТК андреевского типа (с силой туннельного барьера  $Z < 1$ ) создавались на свежесколотом ребре кристалла. Это не позволяло точно фиксировать направление протекания тока через контакт относительно кристаллографических осей сверхпроводящих образцов. Исследуемый кристалл  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  и золотая проволока  $\varnothing(15\text{--}20)\mu\text{m}$ , создающая электрический контакт между каплей Ag клея и схемой для записи проводимости, крепились индием на подложке из фольгированного стеклотекстолита с вырезанными проводящими дорожками требуемой конфигурации. Схема крепления кристалла и подключения электрических цепей для задания тока и измерения напряжения на контакте токопроводящий клей/ $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  показана на рис. 3. Кристалл при проведении измерений не разрушался. Сопротивление контактов между In и образцом не превышало 1  $\Omega$ . ТК имели высокую стабильность во времени и не изменялись при вариациях температуры.

Запись спектров проводилась с помощью источника тока Keithley 6221, нановольтметра Keithley 2182 и синхронного детектора Stanford Research Systems

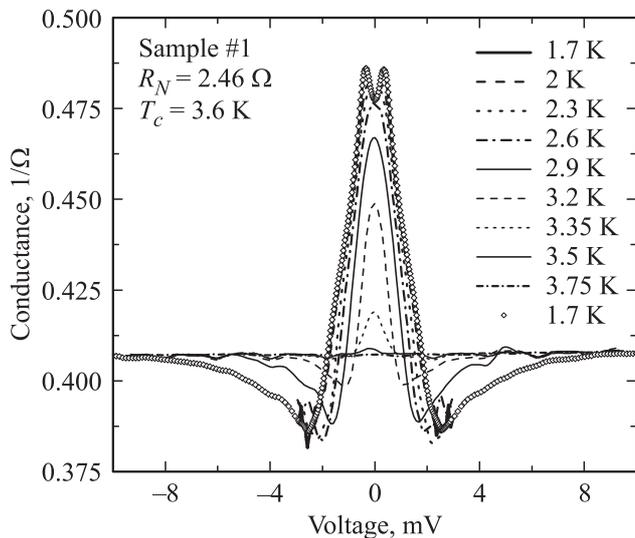


**Рис. 3.** Схема крепления кристалла и подключения электрических цепей для задания тока и измерения напряжения на контакте Ag — токопроводящий клей/Sn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te.

SR830. Образец помещался в откачиваемую вставку в транспортный гелиевый дьюар. Температура в диапазоне (1.7–4.5) К устанавливалась с точностью (0.01–0.02) К стабилизацией давления во вставке. Температура образца непрерывно регистрировалась с помощью RuO<sub>2</sub>-термометра.

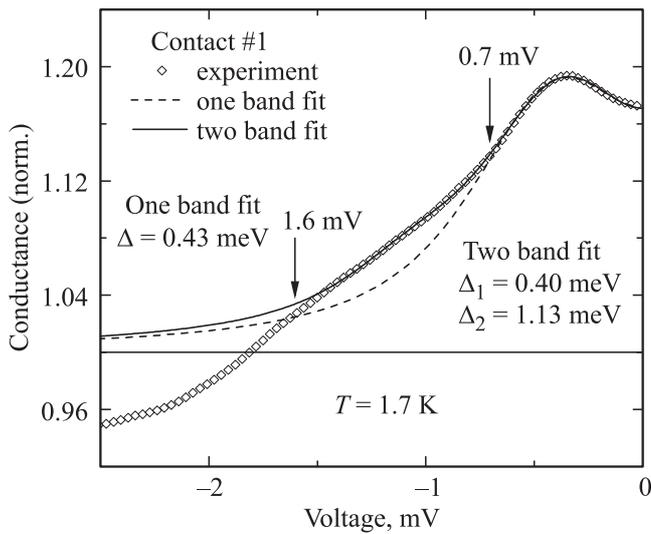
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 показаны зависимости проводимости ТК № 1 Ag-клей/Sn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te от напряжения



**Рис. 4.** Типичная серия зависимостей проводимости „мягкого“ точечного контакта Ag — токопроводящий клей/Sn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te с  $T_c = 3.6$  К от напряжения  $\sigma_{NS}(V) = dI/dV$ , записанных при температурах от 1.7 К до 3.75 К (показана часть кривых). Повторная запись проводимости при  $T = 1.7$  К после нагрева демонстрирует стабильность характеристик контакта. Характерные пики проводимости, ясно видимые на зависимости  $\sigma_{NS}(V)$  при  $T < 2$  К, связаны с энергетической щелью сверхпроводящего кристалла Sn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te.

$\sigma_{NS}(V) = dI/dV(V)$ , записанные при разных температурах: от минимальной для нашей установки 1.7 К до 3.8 К, которая немного превышала критическую температуру образца. Как и положено для андреевского отражения (АО), при напряжениях меньших  $\pm\Delta/e$  проводимость увеличивалась. Кривая, записанная при минимальной температуре, имела характерные для АО на сверхпроводнике с  $s$ -симметрией параметра порядка особенности в виде пиков при  $V = \pm 0.35$  мВ ( $\approx \pm\Delta/e$ ) и провала при  $V = 0$ . Зависимости  $\sigma_{NS}(V)$  симметричны относительно точки  $V = 0$ . При повышении температуры амплитуда андреевской структуры уменьшалась, пики проводимости смещались к  $V = 0$ , и сливались при  $T \approx 2.3$  К. Ширина структуры на полувисоте также уменьшалась. Структура, связанная с АО на зависимости  $\sigma_{NS}(V)$ , исчезала при  $T > 3.6$  К, при которой исследуемый сверхпроводник переходил в нормальное состояние. Хорошо видно, что при  $T = 3.75$  К проводимость практически не зависела от напряжения, что характерно для баллистического точечного контакта между несверхпроводящими металлами ( $N/N$  контакт) [23,24]. Сопротивление контакта в „нормальном“ состоянии  $R_N = 2.46$  Ω. Критическая температура контакта (температура при которой на зависимости  $\sigma_{NS}(V)$  исчезали особенности, связанные с андреевским отражением)  $T_c^A = (3.6 \pm 0.1)$  К совпала с  $T_c$  кристалла, измеренной по температурной зависимости магнитной восприимчивости. Конечно, баллистический ТК с сопротивлением  $\approx 2.5$  Ω на образце с удельным сопротивлением  $\rho = (120-150)$  μΩ·см возможен только при множестве параллельных микрозакоротов между металлами контакта с сопротивлением каждой много большим  $R_N$ . Такая структура характерна для „мягких“ точечных контактов [25]. Равенство  $T_c^A$  критической температуре образца и совпадение проводимостей при  $V \gg \Delta/e$ , записанных как при всех  $T < T_c^A$ , так и при  $T > T_c^A$ , доказывает отсутствие тепловых эффектов, связанных с протеканием тока, в области ТК [36]. Тем не менее, сверхпроводимость в области ТК и связанный с АО избыточный ток разрушались при  $V^* > 1.6$  мВ даже при минимальной температуре образца  $T = 1.7$  К. На этот факт однозначно указывал перегиб зависимости  $\sigma_{NS}(V)$  при  $V^* \approx 1.6$  мВ (хорошо виден на рис. 5) с последующим провалом ниже проводимости нормального состояния  $\sigma(V)_{NN} = 1/R_N$ . Появление этого провала связано с изменением типа контакта — переходом от  $N/S$ - к  $N/N$ -контакту. Это приводит к исчезновению избыточного тока  $I_{ex}$ , связанного с андреевским отражением, и уменьшению проводимости в области перехода ниже проводимости ТК в нормальном состоянии (рис. 6). Сверхпроводимость в области ТК может разрушаться транспортным током или магнитным полем этого тока [18,19,37]. Резкость изменения проводимости ТК при разрушении сверхпроводящего состояния и, соответственно, глубина провала зависит от характеристик сверхпроводника и числа проводящих каналов ТК. Если разрушение сверхпроводимости транспортным током происходит при  $V^* < \Delta/e$ , то пик в проводимости будет связан не с энергетической



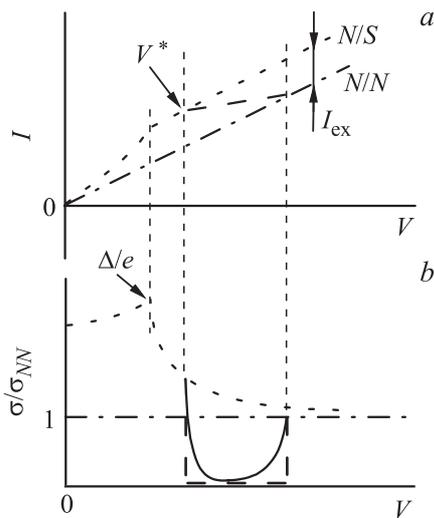
**Рис. 5.** Пример аппроксимации типичной нормированной проводимости  $\sigma_{norm}(V) = \sigma_{NS}(V)/\sigma_{NN}(V)$  „мягкого“ ТК (ромбы) одно- (штриховая линия) и двухзонной (сплошная линия) теоретическими моделями БТК-Г. Стрелками показаны характерные перегибы проводимости, связанные с двухзонной природой сверхпроводящего состояния (0.7 мВ) и началом разрушения сверхпроводимости в области ТК (1.6 мВ). Слева и справа от кривых показаны величины энергетических щелей, полученные при аппроксимации  $\sigma_{norm}(V)$  одно- и двухзонной моделями.

щелью сверхпроводника, а напряжением  $V^*$ . В этом случае измерение характеристик энергетической щели невозможно. Для ТК № 1  $V^* \approx 1.6\text{ mV}$ . Наличие характерной двугорбой структуры, неизменность проводимости при  $V \gg \Delta/e$  с ростом  $T$  и равенство  $T_c^A = T_c$  доказывают, что этот ТК, по крайней мере при  $|V| < 1.6\text{ mV}$ , работал в спектроскопическом режиме и при  $V < |V^*|$  измеренные проводимости  $\sigma_{NS}(V)$  могут быть описаны подходящей теорией. Форма зависимости  $\sigma_{NS}(V)$ , отсутствие характерного ZBCSP [17,22] на проводимостях всех измеренных контактов исключают возможность  $d$ - или какой-либо другой необычной симметрии ПП в исследованных сверхпроводниках. Измерения теплоемкости, верхнего критического поля [29] и глубины проникновения магнитного поля [31] от температуры на образцах  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  показали, что эти зависимости можно описать в рамках стандартной электрон-фононной теории сверхпроводимости с  $s$ -симметрией ПП. Спектры АО сверхпроводников с ПП  $s$ -типа хорошо описываются модифицированной теорией Blonder, Tinkham, Klarwijk, учитывающей конечное время жизни квазичастиц (БТК-Г) [25]. Аппроксимация спектров АО позволяет найти величину энергетической щели исследуемого сверхпроводника. Для сравнения с теоретической моделью измеренные при разных температурах  $T < T_c^A$  проводимости  $\sigma_{NS}(V)$  нормировались (делились), на проводимость ТК в нормальном состоянии  $\sigma_{NN}(V)$ , записанную при  $T$  на (0.1–0.2) К

большой  $T_c^A$ . Так как для всех наших ТК  $\sigma_{NN} = \text{const}$  эта процедура влияла только на масштаб оси  $y$ .

На рис. 5 показана часть нормированной проводимости ТК № 1  $\sigma_{norm}(V) = \sigma_{NS}(V)/\sigma_{NN}(V)$  (ромбы), записанной при  $T = 1.7\text{ K}$ . На  $\sigma_{norm}(V)$ , четко выделялись три зоны:  $|V| \leq 0.7\text{ mV}$ ,  $0.7\text{ mV} < |V| < 1.6\text{ mV}$  и  $|V| > 1.6\text{ mV}$ . В первой зоне нормированную проводимость можно аппроксимировать однозонной БТК-Г моделью с  $s$ -симметрией параметра порядка. В этой модели проводимость  $N/S$  туннельного контакта вычисляется с использованием трех подгоночных параметров: величины энергетической щели сверхпроводника  $\Delta$ , силы туннельного барьера  $Z$  (сноска 1), и параметра уширения  $\Gamma$ . Параметр  $\Gamma = \hbar/\tau$  ( $\tau$  — время жизни электронов в области контакта) позволяет учесть эффекты, связанные с нарушением кристаллической решетки, рассеянием электронов на примесях и неоднородностях в области контакта, которые приводят к уменьшению  $\tau$ . Многолетние исследования андреевского отражения показали, что для металлов с относительно высоким удельным сопротивлением точно описать зависимость  $\sigma_{NS}(V)$   $N/S$  контакта без учета этого параметра невозможно [25]. Подгонка вычисленной проводимости к измеренной на персональном компьютере по минимуму суммы квадратов отклонений в области напряжений  $|V| \leq 0.7\text{ mV}$  (штриховая линия) позволила точно описать измеренную зависимость и определить величины  $\Delta$ ,  $\Gamma$  и  $Z$ . Для контакта № 1  $\Delta = 0.43\text{ meV}$ ,  $\Gamma = 0.17\text{ meV}$ ,  $Z = 0.49$  при сумме квадратов отклонений измеренных и вычисленных точек зависимости  $\sigma_{norm}(V) \sim 10^{-4}$ .

На рис. 5 видно, что однозонная модель в диапазоне напряжений  $|V| = (0.7\text{--}1.6)\text{ mV}$  заметно отклонялась от измеренной зависимости  $\sigma_{norm}(V)$ . В этой области напряжений ширина андреевской структуры заметно больше вычисленной проводимости. Данная особенность спектра обычно связана со второй энергетической щелью  $\Delta_2 > \Delta_1$  и соответственно двухзонной сверхпроводимостью как в  $\text{MgB}_2$  [35] и ферропниктидах [38]. БТК-Г модель не описывает область провала проводимости  $\sigma_{norm}(V) < 1$  при  $8.5\text{ mV} > |V| > 1.6\text{ mV}$ , поэтому в этой области напряжений вычисленная и измеренная проводимости не совпадают. При больших напряжениях  $|V| > 8.5\text{ mV}$  измеренная и вычисленная проводимости равны  $1/R_N$  и, как и положено, совпадали. Аппроксимация зависимости  $\sigma_{norm}(V)$  двухзонной моделью с  $s$ -симметрией параметра порядка в каждой зоне позволила описать измеренную проводимость во всей области напряжений до провала  $|V| < 1.5\text{ mV}$  (сплошная линия). В использованной нами простейшей двухзонной модели проводимость представляется в виде взвешенной суммы проводимостей из однозонного  $N$ -металла в две зоны сверхпроводника:  $\sigma_{norm}(V) = w_1 \times \sigma_1^{\text{БТК-Г}}(V) + (1 - w_1) \times \sigma_2^{\text{БТК-Г}}(V)$ .  $\sigma_1^{\text{БТК-Г}}(V)$  и  $\sigma_2^{\text{БТК-Г}}(V)$  — проводимости однозонной модели, зависящие от трех параметров каждая  $\Delta_1$ ,  $\Gamma_1$ ,  $Z_1$  и  $\Delta_2 > \Delta_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $Z_2$ , а  $w_1$  определяет вклад зоны 1 в полную проводимость. Эта величина зависит от направления тока относительно осей кристалла и в первом

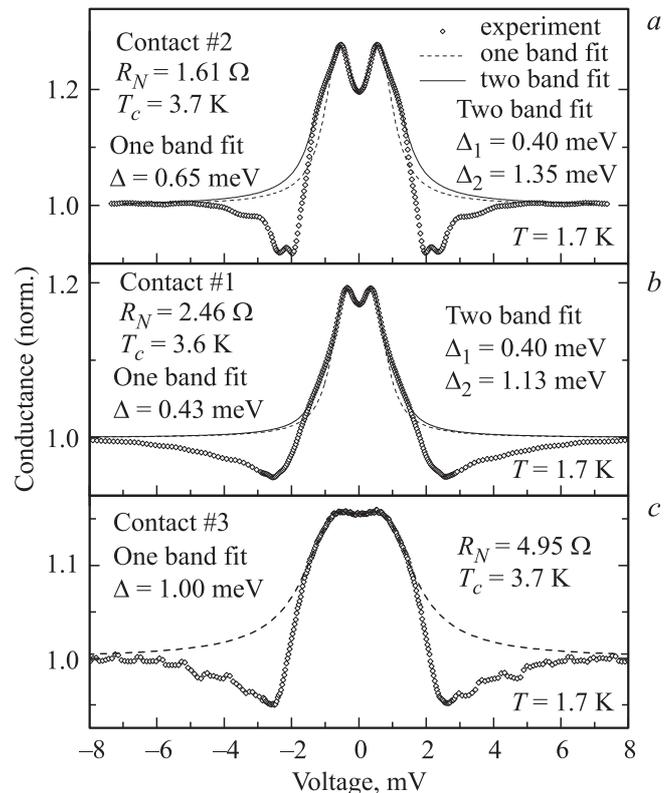


**Рис. 6.** Схема, поясняющая появление провала в проводимости андреевского  $N/S$  контакта при разрушении сверхпроводимости в области контакта током или магнитным полем этого тока.  $V$  — напряжение на контакте,  $I$  — ток,  $\sigma/\sigma_{NN}$  — проводимость контакта, нормированная на проводимость контакта в нормальном состоянии,  $V^*$  — напряжение, при котором происходит разрушение сверхпроводимости в области контакта,  $I_{ex}$  — избыточный ток  $N/S$ -контакта, связанный с андреевским отражением,  $\Delta$  — энергетическая щель сверхпроводника,  $e$  — заряд электрона. *a* —  $N/S$  (точки) и  $N/N$  (штрихпунктир) ВАХ контакта ( $V > 0$ ) в сверхпроводящем и нормальном состоянии соответственно. Пунктирной линией показан переход с  $N/S$  на  $N/N$  ВАХ при разрушении сверхпроводимости в области контакта при напряжении  $V^*$ . *b* — Проводимости контакта в сверхпроводящем и нормальном состоянии (точки и штрихпунктир соответственно). Пунктиром показано изменение проводимости при разрушении сверхпроводимости в области контакта (идеальный случай — три прямых отрезка). В реальном контакте этот переход происходит не так резко (сплошная линия в области перехода на рис. 6, *b*). Ясно видно, что проводимость контакта  $\sigma(V)$  в области перехода с  $N/S$  на  $N/N$  характеристику всегда меньше проводимости  $N/N$  контакта.

приближении пропорциональна площади проекции поверхности Ферми соответствующей зоны на плоскость, разделяющую  $N$  и  $S$  металлы [25]. Таким образом, число варьируемых параметров модели равно 7. Эта модель обычно используется для аппроксимации проводимостей туннельных контактов [25,35,36,38,39], глубины проникновения магнитного поля, теплоемкости многозонных сверхпроводников и дает хорошие результаты. Характеристики контакта, полученные при аппроксимации нормированной проводимости однозонной моделью, использовались в качестве исходных параметров  $\sigma_1^{BTK-\Gamma}(V)$  при аппроксимации  $\sigma_{norm}(V)$  двухзонной моделью. Точная подгонка, как и в первом случае, проводилась по минимуму суммы квадратов отклонений. В результате были получены следующие величины подгоночных параметров:  $\Delta_1 = 0.40$  meV,  $\Gamma_1 = 0.14$  meV,  $Z_1 = 0.50$ ,  $\Delta_2 = 1.13$  meV,  $\Gamma_2 = 0.00$  meV,  $Z_2 = 0.56$ ,  $w_1 = 0.95$ .

Естественно, характеристики первой зоны  $\Delta_1, \Gamma_1, Z_1$ , полученные при двухзонной аппроксимации, немного отличались от полученных при однозонной аппроксимации. Вклад зоны 1 в полную проводимость  $w_1 = 95\%$ .

На рис. 7, *a, b* и *c* показаны нормированные зависимости  $\sigma_{norm}(V)$  проводимостей трех  $N/S$ -контактов на разных образцах с сопротивлениями  $R_N = 1.6, 2.5$  и  $5 \Omega$  при  $T = 1.7$  К. Амплитуды сигналов андреевского отражения составляют (17–27)%, что типично для „мягких“ ТК [25]. Зависимости  $\sigma_{norm}(V)$  ТК № 1 и 2, показанные на рис. 7, *a* и *b*, в области пиков  $|V| \leq 0.7$  mV точно аппроксимировались однозонной БТК- $\Gamma$  моделью с  $s$ -симметрией параметра порядка. Для аппроксимации проводимостей в более широкой области напряжений  $|V| < (1.3–1.5)$  mV было необходимо использовать двухзонную БТК- $\Gamma$  модель. Аппроксимация проводимости контакта № 1 подробно рассмотрена в предыдущем абзаце. Нормированная проводимость контакта № 2, показанная на рис. 7, *a*, обрабатывалась по той же схеме. И на данном контакте двухзонная структура спектра АО также проявлялась очень отчетливо. Для ТК № 2 были получены следующие величины подгоночных параметров:  $\Delta_1 = 0.64$  meV,



**Рис. 7.** Нормированные проводимости  $\sigma_{norm}(V)$  трех контактов с сопротивлениями  $R_N = 1.6, 2.5$  и  $5 \Omega$ , записанные при  $T = 1.7$  К (ромбы), и их аппроксимации одно- (штриховая линия) и двухзонной (сплошная линия) моделями БТК- $\Gamma$ . Полученные величины энергетических щелей  $\Delta$  показаны слева (при использовании однозонной модели) и справа (для двухзонной модели).

$\Gamma_1 = 0.17\text{ meV}$ ,  $Z_1 = 0.48$ ,  $\Delta_2 = 1.35\text{ meV}$ ,  $\Gamma_2 = 0.00\text{ meV}$ ,  $Z_2 = 0.50$ ,  $w_1 = 0.91$ . Для контактов № 1 и 2 вклад зоны 2 в сигнал АО  $w_2 \approx (5\text{--}10)\%$ . Полученная на ТК № 2 величина энергетической щели  $\Delta_1$  совпадает с оценкой  $\Delta$  в работе [31]. Проводимость  $\sigma_{norm}(V)$ , показанная на рис. 7 с, записана на контакте с наибольшим сопротивлением  $R_N \sim 5\ \Omega$ . Мы видим, что с ростом сопротивления ТК падала амплитуда сигнала АО и увеличивалось уширение связанной с АО структуры. Это привело к тому, что на данном ТК характеристики первой зоны размыты и на проводимости разрешалась только вторая зона с большей энергетической щелью  $\Delta_2$ . Результат аппроксимации измеренной проводимости однозонной моделью и полученная величина  $\Delta_2 = 1.0\text{ meV}$  показаны на рис. 7, с. Для этого контакта  $\Gamma_2 = 0.70\text{ meV}$ ,  $Z_2 = 0.37$ .

Отметим, что характеристики  $\Gamma$ ,  $Z$ ,  $w_1$  контактов № 1 и 2 с хорошо видимой двухзонной структурой проводимости очень близки. Разность сопротивлений определяется размерами контактов. Отличие энергетических щелей  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ , полученных на разных контактах, по-видимому, связано с их анизотропией. Величина отношения средней величины энергетической щели первой зоны к  $T_c$   $2\Delta_1/kT_c = 3.5 \pm 0.9$  ( $\Delta_1(1.7\text{ K}) = (0.55 \pm 0.15)\text{ meV}$ ) указывает на обычное для сверхпроводящих металлов электрон-фононное взаимодействие в этой зоне, тогда как электрон-фононное взаимодействие во второй зоне с  $2\Delta_2/kT_c = 7 \pm 1$  ( $\Delta_2(1.7\text{ K}) = (1.2 \pm 0.2)\text{ meV}$ ) является очень сильным, что качественно подтверждает выводы работы [29].

Характерная для спектра андреевского отражения двугорбая структура при  $T \ll T_c$  на зависимости  $\sigma_{NS}(V)$  наблюдалась только на ТК с сопротивлением  $R_N < 5\ \Omega$ . Для ТК с большим сопротивлением зависимость  $\sigma_{NS}(V)$  имела гладкую колоколообразную форму, на которой было невозможно различить особенности, связанные с энергетическими щелями. Отметим, что в отличие от измерений S. Sasaki *et al* [16] ни на одном из наших ТК с сопротивлениями  $(1.5\text{--}23)\ \Omega$  не наблюдался характерный для „необычного“ спаривания пик при нулевом напряжении (ZBCP), который можно было бы связать со сверхпроводящим ТПС. Возможно, что это связано с направлением тока смещения в наших ТК относительно осей кристалла. Теоретические исследования топологического поверхностного состояния сверхпроводящего  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с  $s$ - и  $p$ -параметром порядка [28] показали, что в зависимости от симметрии ПП, величины химического потенциала, типа поверхностного слоя (Sn или Te), на разных поверхностях кристалла могут формироваться состояния как содержащие, так и не содержащие андреевских уровней при нулевой энергии, приводящих к появлению ZBCP.

## 4. Заключение

1. Модифицированным методом Бриджмена выращены высококачественные сверхпроводящие кристаллы  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с  $T_c = (3.6\text{--}3.8)\text{ K}$ ,  $\Delta T_c = (0.16\text{--}0.3)\text{ K}$ ,

$\rho(4.5\text{ K}) = (120\text{--}130)\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $R(300\text{ R})/R(4.5\text{ K}) = 1.4\text{--}1.6$ ,  $n = (3\text{--}4) \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = (1\text{--}2)\ \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

2. Методом спектроскопии андреевского отражения исследован параметр порядка полученных кристаллов. Установлена двухзонная природа сверхпроводимости данного материала с  $s$ -симметриями параметров порядка в зонах и средними величинами  $\Delta_1(1.7\text{ K})^* = (0.55 \pm 0.15)\text{ meV}$  ( $2\Delta_1/kT_c = 3.5 \pm 0.9$ ) и  $\Delta_2(1.7\text{ K})^* = (1.2 \pm 0.2)\text{ meV}$  ( $2\Delta_2/kT_c = 7 \pm 1$ ). Ни в одном эксперименте на контактах с  $R_N = (1.5\text{--}23)\ \Omega$  не наблюдался характерный для необычного спаривания пик при нулевом напряжении (ZBCP).

\* Отличие величин  $\Delta(1.7\text{ K})$  и  $\Delta(0\text{ K})$  не превосходит 4%.

Авторы благодарят С.И. Веденева за постановку задачи и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, Y. Ando. *Nature Phys.* **8**, 800 (2012).
- [2] L. Fu. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 106802 (2011).
- [3] H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, L. Fu. *Nature Commun.* **3**, 982 (2012).
- [4] P.B. Allen, M.L. Cohen. *Phys. Rev.*, **177**, 704 (1969).
- [5] Г.С. Бушмарина, И.А. Дробкин, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. *ФТТ* **28**, 1094 (1986).
- [6] M. Novak, S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **88**, 140502(R) (2013).
- [7] G. Balakrishnan, L. Bawden, S. Cavendish, M.R. Lees. *Phys. Rev. B* **87**, 140507(R) (2013).
- [8] C.M. Polley, V. Jovic, T.-Y. Su, M. Saghier, D. Newby, Jr., B.J. Kowalski, R. Jakiela, A. Barcz, M. Guziewicz, T. Balasubramanian, G. Balakrishnan, J. Laverock, K.E. Smith. *Phys. Rev. B* **93**, 075132 (2016).
- [9] X.-L. Qi. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
- [10] Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, N. Xu, P. Zhang, P. Richard, H. Ding, Y. Suzuki, P. Das, K. Kadowaki, T. Takahashi. *Phys. Rev. B* **85**, 125111 (2012).
- [11] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011).
- [12] H. Peng, D. De, B. Lv, F. Wei, C.-W. Chu. *Phys. Rev. B* **88**, 024515 (2013).
- [13] N. Levy, T. Zhang, J. Ha, F. Sharifi, A.A. Talin, Y. Kuk, J.A. Stroscio. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117001 (2013).
- [14] E. Kirzhner, E. Lahoud, K.B. Chaska, Z. Salman, A. Kanigel. *Phys. Rev. B* **86**, 064517 (2012).
- [15] X. Chen, C. Huan, Y.S. Hor, C.A.R. Sa de Melo, Z. Jiang. *cond-mat. arXiv: 1210.6054* (2012)
- [16] S. Sasaki, Z. Ren, A.A. Taskin, K. Segawa, L. Fu, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 217004 (2012).
- [17] A. Yamakage, K. Yada, M. Sato, Y. Tanaka. *Phys. Rev. B* **85**, 180509(R) (2012).
- [18] G. Deutscher. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 109 (2005).
- [19] G. Sheet, S. Mukhopadhyay, P. Raychaudhuri. *Phys. Rev. B* **69**, 134507 (2004).
- [20] C.W.J. Beenakker. *Phys. Rev. B* **46**, 12841(R) (1992).
- [21] L.Y.L. Shen, J.M. Rowell. *Phys. Rev.* **165**, 566 (1968).
- [22] S. Kashiwaya, Y. Tanaka. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1641 (2000).

- [23] Ю.В. Шарвин. *ЖЭТФ* **48**, 984 (1965).
- [24] G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk. *Phys. Rev. B* **25**, 4515 (1982).
- [25] D. Daghero, R.S. Gonnelli. *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 043001 (2010).
- [26] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, S. Wada, S. Kuwabata, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **84**, 054513 (2011).
- [27] J.A. Schneeloch, R.D. Zhong, Z.J. Xu, G.D. Gu, J.M. Tranquada. *Phys. Rev. B* **91**, 144506 (2015).
- [28] T. Hashimoto, K. Yada, M. Sato, Y. Tanaka. *Phys. Rev. B* **92**, 174527 (2015).
- [29] N. Haldolaarachchige, Q. Gibson, W. Xie, M.B. Nielsen, S. Kushwaha, R.J. Cava. *Phys. Rev. B* **93**, 024520 (2016).
- [30] L.P. Zhang, J. Pan, X.C. Hong, S.Y. Zhou, S.Y. Li. *Phys. Rev. B* **88**, 014523 (2013).
- [31] M. Saghier, J.A.T. Barker, G. Balakrishnan, A.D. Hillier, M.R. Lees. *Phys. Rev. B* **90**, 064508 (2014).
- [32] R.D. Zhong, J.A. Schneeloch, X.Y. Shi, Z.J. Xu, C. Zhang, J.M. Tranquada, Q. Li, G.D. Gu. *Phys. Rev. B* **88**, 020505(R) (2013).
- [33] J. Liu, T.H. Hsieh, P. Wei, W. Duan, J. Moodera, L. Fu. *Nature Mater.* **13**, 178 (2014).
- [34] I. Zeljkovic, Y. Okada, M. Serbyn, R. Sankar, D. Walkup, W. Zhou, J. Liu, G. Chang, Y.J. Wang, M.Z. Hasan, F. Chou, H. Lin, A. Bansil, L. Fu, V. Madhavan. *Nature Mater.* **14**, 318 (2015).
- [35] R.S. Gonnelli, D. Daghero, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247004 (2002).
- [36] D. Daghero, A. Calzolari, G.A. Ummarino, M. Tortello, R.S. Gonnelli, V.A. Stepanov, C. Tarantini, P. Manfrinetti, E. Lehmann. *Phys. Rev. B* **74**, 174519 (2006).
- [37] D.L. Bashlakov, Y.G. Naidyuk, I.K. Yanson, S.C. Wimbush, B. Holzapfel, G. Fuchs, S.-L. Drechsler. *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1094 (2005).
- [38] D. Daghero, M. Tortello, R.S. Gonnelli, V.A. Stepanov, N.D. Zhigadlo, J. Karpinski. *Phys. Rev. B* **80**, 060502 (2009).
- [39] R.S. Gonnelli, D. Daghero, M. Tortello. *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* **17**, 72 (2013).