

# Теория нематической сверхпроводимости в допированных топологических изоляторах (Миниобзор)

Д. А. Хохлов<sup>+\*×1)</sup>, Р. Ш. Акзянов<sup>+\*×</sup>, А. Л. Рахманов<sup>+\*×</sup>

<sup>+</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова (ФГУП ВНИИА), 127055 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

<sup>×</sup>Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 августа 2022 г.

После переработки 2 сентября 2022 г.

Принята к публикации 2 сентября 2022 г.

Данный обзор посвящен теории нематической сверхпроводимости в допированных топологических изоляторах семейства  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Эксперимент показывает, что при переходе в сверхпроводящее состояние в них возникает спонтанное нарушение вращательной симметрии. Такая сверхпроводимость называется нематической. Она хорошо описывается векторным триплетным параметром порядка. Мы изложим основные положения микроскопической теории и теории Гинзбурга–Ландау для нематической сверхпроводимости. Обсудим конкуренцию возможных сверхпроводящих параметров порядка в топологических изоляторах и покажем, что гексагональные искажения поверхности Ферми необходимы для реализации нематической фазы. Эта фаза весьма чувствительна к беспорядку, поскольку наличие заряженных примесей уменьшает критическую температуру. Переход при допировании от закрытой к открытой поверхности Ферми влияет на конкуренцию сверхпроводящих фаз. Обсуждаются поверхностные андреевские состояния в нематических сверхпроводниках. Из микроскопической теории выводится феноменологическая теория Гинзбурга–Ландау для двухкомпонентного параметра порядка. С помощью теории Гинзбурга–Ландау показано, что основным состоянием является либо действительный нематический параметр порядка со спонтанной деформацией решетки, либо комплексный хиральный параметр порядка со спонтанной намагниченностью. Векторная структура параметра порядка вызывает необычную связь сверхпроводимости с деформацией решетки и намагниченностью. Это приводит к сильной анизотропии второго критического поля, возникновению спиновых вихрей (которые могут нести крамерсовские пары фермионов Майораны), а также к необычному парамагнетизму Паули триплетных куперовских пар.

DOI: 10.31857/S1234567822200058, EDN: koaweu

**1. Введение.** Спонтанное нарушение симметрии является фундаментальным понятием для теории сверхпроводимости [1]. Так в обычной  $s$ -волновой БКШ сверхпроводимости возникает спонтанное нарушение калибровочной симметрии  $U(1)$ . Сверхпроводимость с дополнительными нарушениями симметрии носит название необычной или экзотической. Среди необычных сверхпроводящих фаз повышенный интерес вызывает сверхпроводимость с триплетным по спину спариванием [2, 3]. Такая сверхпроводимость, действительно, была обнаружена, например, в рутенате стронция [4], системе с тяжелыми фермионами  $\text{URt}_3$  [5, 6] и др. [7]. В необычных сверхпроводниках наблюдаются спонтанные нарушения и других симметрий. Нарушение инвариантности от-

носительно пространственной инверсии в системах с центральной симметрией [8], нарушение симметрии обращения времени [9–11], снижение симметрии по отношению к вращению [12, 13]. Каждое такое нарушение приводит к необычным физическим эффектам. Например, нарушение симметрии обращения времени может приводить к возникновению спонтанной намагниченности при переходе в сверхпроводящее состояние [14–16] и к возникновению хиральных поверхностных состояний [17]. Нарушение симметрии инверсии может приводить к сверхпроводимости с топологически защищенными бесщелевыми поверхностными состояниями [18]. Отметим, что сложная зонная структура большинства экзотических сверхпроводников затрудняет теоретический анализ, а высокие требования к качеству образцов затрудняют их экспериментальное исследование.

<sup>1)</sup>e-mail: dmitrii.a.khokhlov@gmail.com

Для реализации триплетной по спину сверхпроводимости логично использовать материалы с сильным спин-орбитальным взаимодействием, к которым относятся топологические изоляторы [12]. В топологических изоляторах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  спин-орбитальное взаимодействие настолько велико, что приводит к инверсии зон, обеспечивая нетривиальную топологию зонной структуры и наличие устойчивых бесщелевых поверхностных состояний [19]. Первоначальный интерес к сверхпроводимости в топологических изоляторах был связан со сверхпроводимостью, наведенной на его поверхности из-за эффекта близости [20, 21]. В такой системе могут существовать фермионы Майорана [20], которые представляют интерес для топологически защищенных квантовых вычислений [22, 23].

Допирование медью [24–27], стронцием [28–30] или ниобием [31–34] переводит  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в металлическую фазу, в которой при температуре ниже 3–3.5 К возникает сверхпроводимость. В работе [35] с помощью точечной контактной спектроскопии была обнаружена сверхпроводящая щель в  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Отклик на нулевой частоте в щели был отнесен авторами к вкладу от поверхностных состояний с нетривиальной топологией. В то же время, исследования с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), показали полную щель в спектре [36] без следов поверхностных состояний. В работе [24] был измерен сдвиг Найта в допированном медью  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Наблюдение заметного сдвига Найта в сверхпроводнике свидетельствует в пользу спин-триплетной сверхпроводимости. Более того, в этой работе было обнаружено нарушение вращательной симметрии  $C_3$  кристалла: при вращении магнитного поля в главной кристаллической плоскости сдвиг Найта показывает  $C_2$  симметрию отклика. Стоит отметить, что измерения сдвига Найта в сверхпроводящем состоянии достаточно сложны и наблюдаемые эффекты могут быть интерпретированы разными способами. Тем не менее аналогичное нарушение вращательной симметрии в сверхпроводящем состоянии было обнаружено при измерениях электронной теплоемкости в магнитном поле [27] и наблюдении вихрей с помощью СТМ [25]. Весьма наглядно такое нарушение симметрии подтверждает сильная анизотропия второго критического поля в главной кристаллической плоскости,  $H_{c2}^{\max}/H_{c2}^{\min} \sim 2 - 8$  [27, 37–40]. Важно, что направление анизотропии связано со знаком и направлением деформации кристалла, которая возникает, например, в процессе его роста. Несмотря на то, что эта деформация обычно мала,  $u_{xx} = \delta l/l \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ , ее влияние на свойства сверхпроводящего состояния

значительно. В работе [41] обнаружено, что переход в сверхпроводящее состояние  $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  сопровождается изменением деформации решетки образца. Существуют и другие экспериментальные доказательства спонтанного нарушения вращательной симметрии при переходе в сверхпроводящее состояние допированных монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Итак, экспериментальные данные указывают на то, что в допированных топологических изоляторах типа  $A_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $A = \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Nb}$ ) реализуется триплетная сверхпроводимость. Поскольку при переходе в сверхпроводящее состояние возникает одноосная анизотропия свойств в главной кристаллической плоскости, то такую сверхпроводимость также называют нематической.

Интересным вопросом является возможность спонтанного нарушения симметрии по обращению ко времени в сверхпроводящем состоянии. В эксперименте [31] была обнаружена намагниченность в сверхпроводящем состоянии  $\text{Nb}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , которая исчезала в нормальной фазе. Однако этот результат не был опубликован в рецензируемом журнале, и он противоречит работе [34], где в нулевом магнитном поле такая система не имела магнитного момента. Спонтанное нарушение симметрии обращения времени наблюдалось в сверхпроводящей фазе  $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в эксперименте по рассеянию мюонов [30].

Наблюдение осцилляций Шубникова–де Хааза позволяет определить топологию поверхности Ферми. В работе [42] показано, что при типичных концентрациях допирования медью поверхность Ферми  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  имеет топологию цилиндра, достигающего границ зоны Бриллюэна в направлении  $\Gamma Z$ . В работе [43] авторы пришли к аналогичному выводу при допировании стронцием. В этих экспериментах было отмечено, что сверхпроводимость возникала при концентрациях носителей, соответствующих открытой поверхности Ферми.

Мы дадим краткий обзор современных теоретических представлений о свойствах нематической сверхпроводимости в допированных топологических изоляторах. Мы проанализируем возможные сверхпроводящие фазы и покажем, что учет гексагонального искажения поверхности Ферми является необходимым условием для реализации нематической фазы. Далее будут описаны поверхностные андреевские состояния. Затем мы получим функционал Гинзбурга–Ландау (ГЛ) из микроскопической теории. Мы расскажем про эффекты, возникающие из-за связи между сверхпроводимостью и магнетизмом/деформацией, такие как анизотропия второго

критического поля, спиновые вихри и парамагнетизм Паули куперовских пар.

**2. Нормальная фаза.** Приведем краткий вывод гамильтониана топологического изолятора в нормальном состоянии [19, 44]. Элементарная кристаллическая ячейка  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  состоит из двух слоев висмута и трех селена:  $\text{Se-Bi-Se-Bi-Se}$ . Такие пятислойки слабо связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса, и взаимодействия внутри слоев (в плоскости  $(x, y)$ ) являются наиболее сильными. Внешние орбитали  $\text{Bi}$  ( $6s^2 6p^3$ ) и  $\text{Se}$  ( $4s^2 4p^4$ ) являются  $p$ -орбиталями, другие орбитали можно не рассматривать. Гибридизация орбиталей  $\text{Bi}$  и  $\text{Se}$  приводит к образованию гибридных орбиталей висмута,  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}^*$ , и селена  $\text{Se}$ ,  $\text{Se}^*$  и  $\text{Se}0$ .

Благодаря наличию симметрии инверсии кристалла, удобно рассматривать связывающие (bonding) и “разрыхляющие” (antibonding) состояния с определенной четностью. Состояния  $P1^\pm = (\text{Bi} \pm \text{Bi}^*)/\sqrt{2}$  соответствуют связывающему (четному  $+$ ) или разрыхляющему (нечетному  $-$ ) состояниям орбиталей  $\text{Bi}$ , а состояния  $P2^\pm = (\text{Se} \pm \text{Se}^*)/\sqrt{2}$  соответствуют связывающему ( $+$ ) или разрыхляющему ( $-$ ) состояниям орбиталей  $\text{Se}$  с соответствующей четностью. Установлено, что связывающее состояние  $P1^+$  и разрыхляющее состояние  $P2^-$  находятся ближе всего к уровню Ферми. Кристалл имеет слоистую структуру вдоль направления  $z$ . Кристаллическое поле приводит к расщеплению энергии между  $p_z$  и  $p_x, p_y$  орбиталями.

Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то  $p_z$ -орбитали образовали бы зону проводимости  $P1^+_{p_z}$  и валентную зону  $P2^-_{p_z}$  вблизи уровня Ферми. Однако сильное спин-орбитальное взаимодействие сдвигает энергию орбитали  $P1^+_{p_z}$  вниз, а  $P2^-_{p_z}$  вверх. При некоторой величине спин-орбитального взаимодействия орбитали с противоположной четностью пересекаются, т.е. происходит инверсия зон. Инверсия зон и является основным признаком топологического изолятора. Она приводит к появлению устойчивых поверхностных состояний. В  $k$ -пространстве инверсия происходит в инвариантной относительно обращения времени  $\Gamma$ -точке, расположенной в центре зоны Бриллюэна.

В так называемом  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -разложении по базису  $(P1^+_{p_z}, P2^-_{p_z})$  вблизи  $\Gamma$ -точки низкоэнергетический гамильтониан системы имеет вид ( $\hbar = 1$ ) [19, 44]:

$$H_N(\mathbf{k}) = -\mu + m\sigma_x + v\sigma_z(s_x k_y - s_y k_x) + v_z k_z \sigma_y. \quad (1)$$

Здесь матрицы Паули  $s_i$  действуют в пространстве спинов ( $\uparrow, \downarrow$ ), а матрицы Паули  $\sigma_i$  в пространстве орбиталей  $(P1^+_{p_z}, P2^-_{p_z})$ ,  $\mu$  – химический потенциал

(при половинном заполнении  $\mu = 0$ ),  $2m$  – электронная щель в объеме,  $v$  – скорость Ферми в плоскости  $(\Gamma M, \Gamma K)$ , которая параллельна плоскости  $(x, y)$  слоев  $\text{Bi}$  и  $\text{Se}$ ,  $v_z$  – скорость Ферми вдоль направления  $\Gamma Z$  (ось  $z$ ), перпендикулярного слоям  $\text{Bi}$  и  $\text{Se}$ . Вдали от точки  $\Gamma$  возникают дополнительные члены в гамильтониане, что приводит к зависимости от импульса его параметров:  $m \rightarrow m - M_1(k_x^2 + k_y^2) - M_2 k_z^2$ ,  $\mu \rightarrow \mu - C_1(k_x^2 + k_y^2) - C_2 k_z^2$  и возникновению гексагональных искажений поверхности Ферми, которые описываются дополнительными кубическими слагаемыми в гамильтониане

$$\hat{H}_w = \lambda_1 k_x (k_x^2 - 3k_y^2) s_z \sigma_z + \lambda_2 k_y (k_y^2 - 3k_x^2) \sigma_y. \quad (2)$$

Гексагональные искажения играют важную роль в описании физики топологических изоляторов [45–48], в то время как квадратичные слагаемые обычно не существенны. Стоит отметить, что линейная дисперсия вдоль направления  $z$  хорошо работает даже вдали от  $\Gamma$ -точки [19]. Для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  типичные значения параметров составляют  $m \sim -0.3 \text{ эВ}$ ,  $v \sim 3.3 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$ ,  $v_z \sim 2.3 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$ ,  $\lambda_1 = 50.6 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^3$ ,  $\lambda_2 = -113.3 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^3$ .

Введем обозначение  $\hat{H}_0 = \hat{H}_N + \hat{H}_w$ . Важным свойством нормального состояния является наличие симметрии инверсии  $\hat{P} \hat{H}_0(\mathbf{k}) \hat{P} = \hat{H}_0(-\mathbf{k})$ , где оператор  $\hat{P} = \sigma_x$  соответствует инверсии орбиталей. Гамильтониан  $\hat{H}_N$  инвариантен относительно вращения вокруг оси  $z$  на произвольный угол. Однако при учете слагаемого  $\hat{H}_w$  гамильтониан нормального состояния симметричен только при вращениях на угол  $2\pi/3$ , что описывается оператором  $\hat{C}_3 = e^{-is_z \pi/3}$ . Зеркальное отражение  $x \rightarrow -x$  определяется оператором  $\hat{M} = -is_x$ . Гамильтониан преобразуется как  $\hat{M} \hat{H}_0(k_x, k_y, k_z) \hat{M}^{-1} = \hat{H}_0(-k_x, k_y, k_z)$ . Также, имеется глобальная симметрия обращения времени, где  $\hat{T} \hat{H}_0(\mathbf{k}) \hat{T}^{-1} = \hat{H}_0(-\mathbf{k})$ ,  $\hat{T} = is_y K$ .

Низкоэнергетический спектр объемных состояний  $H_N(\mathbf{k})$  без гексагональных искажений определяется выражением

$$E(\mathbf{k}) = -\mu \pm \sqrt{m^2 + v^2 k_x^2 + v^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2}. \quad (3)$$

Поверхность Ферми может быть закрытой или открытой в зависимости от параметров системы (см. рис.1). Если поверхность Ферми закрытая, то она имеет форму эллипсоида, вытянутого вдоль направления  $z$ , так как  $v_z < v$ . Этот эллипсоид может быть параметризован в эллиптических координатах  $(vk_x, vk_y, v_z k_z) = \sqrt{\mu^2 - m^2} (\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta)$ . В случае замкнутой поверхности Ферми  $\varphi \in [0, 2\pi)$  и  $\theta \in [0, \pi]$ .

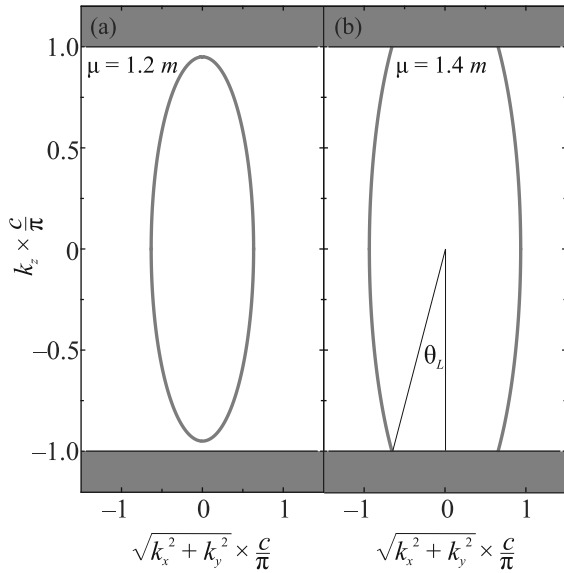


Рис. 1. (Цветной онлайн) Поверхность Ферми до и после перехода Лифшица в безразмерных координатах. Пунктирная синяя линия показывает границы первой зоны Бриллюэна (белый фон) и второй зоны Бриллюэна (розовый фон). (а) – Серая кривая показывает замкнутую поверхность Ферми при  $\mu = 1.2m$ . (б) – Серая линия показывает открытую поверхность Ферми при  $\mu = 1.4m$

Переход Лифшица от закрытой поверхности Ферми к открытой происходит, если размер зоны Бриллюэна  $k_c$  вдоль направления  $z$  становится меньше фермиевского импульса  $v_z k_c < \sqrt{\mu^2 - m^2}$ . В эллиптических координатах  $\theta \in (\theta_L, \pi - \theta_L)$ , где  $\cos \theta_L = \min(1, v_z k_c / \sqrt{\mu^2 - m^2})$ . Поверхность Ферми является замкнутой при  $\cos \theta_L = 1$ . При  $\cos \theta_L < 1$  поверхность Ферми становится открытой. Случай  $\cos \theta_L = 0$  соответствует цилиндрической поверхности Ферми. Поверхность Ферми  $E(\mathbf{k}) = 0$  показана на рис. 1 для различных значений  $\theta_L$ . Вид поверхности Ферми на рис. 1 согласуется с результатами эксперимента [42, 43] и расчета [43].

**3. Микроскопическая теория.** В подавляющем большинстве работ по сверхпроводимости в допированном  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  считается, что спаривание электронов происходит из-за электрон-фононного взаимодействия [12, 49, 50]. В простейшей  $U-V$  модели притяжение между электронами возникает в межорбитальном и внутриорбитальном каналах

$$H_{\text{int}} = -U(n_1^2 + n_2^2) - 2Vn_1n_2, \quad (4)$$

где  $n_i = \sum_{\mathbf{k}, s} c_{i\mathbf{k}s}^\dagger c_{i\mathbf{k}s}$  – плотность электронов на орбитали  $i$ ,  $s$  – проекция спина. Константа  $U$  отвечает за притяжение электронов внутри одной орбитали,

а константа  $V$  за притяжение между электронами с разных орбиталей.

Симметрия нормальной фазы допускает существование нескольких типов спаривания с различными спиновой и орбитальной структурами параметра порядка  $\hat{\Delta}_\alpha$  [12] (индекс  $\alpha$  нумерует возможный тип такой структуры). Параметр порядка можно представить в виде  $\hat{\Delta}_\alpha = \hat{A}_\alpha \Delta_\alpha$ , где  $\Delta_\alpha$  – скалярная величина, а  $\hat{A}_\alpha = \sigma_i s_j$  характеризует матричную структуру параметра порядка в орбитальном и спиновом базисах. В таблице 1 выписаны допустимые параметры порядка, их матричная структура, преобразования при инверсии, отражении относительно плоскости  $(y, z)$  и вращении на угол  $\pi/3$  вокруг оси  $z$ . Также в табл. 1 указаны структуры аномальных средних в терминах операторов вторичного квантования, классификация параметров порядка по спину куперовской пары, а также параметр подобия  $\zeta_\alpha$  (см. уравнение (6)).

В работе [51] были вычислены фононные спектры  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и найдены константы связи электрон-электронного притяжения. Оказалось, что наиболее активно в спаривании участвуют фононы, распространяющиеся вдоль направления  $\Gamma Z$  с малым импульсом. Отметим, эксперимент по рассеянию нейтронов также установил, что такие фононы имеют наименьшее время жизни [49]. Таким образом, этот эксперимент подтверждает, что данные фононы активно рассеиваются и, видимо, играют ключевую роль в формировании куперовских пар. Вероятно, такие фононы способствуют межорбитальному спариванию, и можно ожидать, что  $V > U$  в гамильтониане взаимодействия (4). Учет реальных фононных спектров для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и кулоновского отталкивания показывает, что в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели (1), наиболее выгодным типом спаривания является псевдо-триплетный изотропный параметр порядка из представления  $A_{2u}$  [51] (см. табл. 1). Из работы [12] известно, что триплетное спаривание может быть выгодным только при  $V > U$ . Таким образом, из расчетов [51] можно предположить, что выполняется соотношение  $V > U$ . В то же время нематический параметр порядка из  $E_u$  представления оказывается лишь немного менее выгодным [51].

В работе [12] была построена фазовая диаграмма системы в зависимости от соотношений между константами связи  $U/V$  и химическим потенциалом  $\mu$  без учета гексагональных искажений  $\hat{H}_w$ . Оказалось, что нематическая фаза всегда является менее выгодной, чем скалярный спин-триплетный параметр порядка  $\hat{\Delta}_2$ , что противоречит эксперименту. Таким образом, при описании сверхпроводимости необходимо

**Таблица 1.** Возможные сверхпроводящие параметры порядка  $A_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Симметрия параметров порядка относительно инверсии  $\hat{P}$ , отражения  $\hat{M}$  от плоскости  $(y, z)$  и вращения  $\hat{C}_3$  вокруг оси  $z$  на угол  $2\pi/3$ , см. работу [12]. Скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по поверхности Ферми. Знаки  $+$  ( $-$ ) означают четность (нечетность)

	$\hat{\Delta}_1$	$\hat{\Delta}_2$	$\hat{\Delta}_3$	$(\hat{\Delta}_{4x}, \hat{\Delta}_{4y})$
Представление	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$E_u$
Матричная структура $\hat{A}_\alpha$	$1, \sigma_x$	$\sigma_y \sigma_z$	$\sigma_z$	$(\sigma_y \sigma_x, \sigma_y \sigma_y)$
$\hat{P} = \sigma_x$	$+$	$-$	$-$	$(-, -)$
$\hat{M} = -i\sigma_x$	$+$	$-$	$+$	$(+, -)$
$\hat{C}_3 = e^{-is_z \pi/3}$	инвариантен	инвариантен	$(x, y)$	
Структура спаривания	$c_{1\uparrow}c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}c_{2\downarrow},$ $c_{1\uparrow}c_{2\downarrow} - c_{1\downarrow}c_{2\uparrow}$	$c_{1\uparrow}c_{2\downarrow} + c_{1\downarrow}c_{2\uparrow}$	$c_{1\uparrow}c_{1\downarrow} - c_{2\uparrow}c_{2\downarrow}$	$(c_{1\uparrow}c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}c_{2\downarrow},$ $ic_{1\uparrow}c_{2\uparrow} - ic_{1\downarrow}c_{2\downarrow})$
Спин куперовской пары	0	1	0	1
Параметр подобия $\zeta_\alpha$	$1, \langle \frac{v^2(k_x^2 + k_y^2) + R_1^2}{\mu} \rangle$	$\langle \frac{v^2(k_x^2 + k_y^2) + v_z^2 k_z^2}{\mu} \rangle$	$\langle \frac{m}{\mu} \rangle$	$(\langle \frac{v^2 k_x^2 + v_z^2 k_z^2 + R_1^2}{\mu} \rangle, \langle \frac{v^2 k_y^2 + v_z^2 k_z^2 + R_1^2}{\mu} \rangle)$

учитывать гексагональные искажения. Найдем фазовую диаграмму системы. Для этого мы вычислим критическую температуры каждой фазы. Основным состоянием будет фаза с наибольшей критической температурой  $T_c$ . Мы рассмотрим нематическую фазу  $\hat{\Delta}_{4y}$ , так как остальные ориентации нематика, очевидно, имеют такую же  $T_c$ .

Запишем линеаризованную аномальную функцию Грина в виде  $\hat{F}_\alpha^{(1)}(i\omega, \mathbf{k}) = \hat{G}_{0,e}(i\omega, \mathbf{k})\hat{A}_\alpha\hat{G}_{0,h}(-i\omega, \mathbf{k})$ , где  $G_{0,e(h)}$  – электронная (дырочная) мацубаровская функция Грина нормальной фазы, а индекс  $\alpha$  указывает на тип спаривания. Для нее мы решаем линеаризованное уравнение Горькова:

$$\hat{\Delta}_\alpha = g_\alpha T \sum_{\omega, \mathbf{k}} \hat{F}_\alpha^{(1)}(i\omega, \mathbf{k}). \quad (5)$$

Константа  $g_\alpha = V$  для фаз  $\hat{\Delta}_2$  и  $\hat{\Delta}_4$ , а для фазы  $\hat{\Delta}_3$  она равняется  $U$ . Для решения уравнения (5) удобно домножить обе его части на матричную структуру левой части, взять след от результата и получить скалярное уравнение на амплитуду параметра порядка  $\Delta_\alpha = \text{Tr}(\hat{A}_\alpha \hat{\Delta}_\alpha)/4$ . Откуда

$$\Delta_\alpha = \frac{\pi T g_\alpha \rho(\mu)}{4} \zeta_\alpha \sum_{\omega} \frac{\Delta_\alpha}{|\omega|}, \quad (6)$$

где  $\rho(\mu)$  – плотность состояний в нормальной фазе, а  $\zeta_\alpha = \text{Tr} \langle \hat{B}_\alpha^\dagger \hat{B}_\alpha \rangle / 4$  – параметр подобия, который выражается через проекцию матричной структуры параметра порядка на волновые функции нормального состояния  $\hat{B}_{\alpha ij} = \langle \psi_{iN} \hat{A}_\alpha \psi_{jN} \rangle$ ,  $\psi_{iN}$  соответствуют энергии Ферми. След берется по спиновым и орбитальным степеням свободы, усреднение  $\langle \dots \rangle$  производится по поверхности Ферми. Если матрица  $\hat{A}_\alpha$  коммутирует с гамильтонианом,  $[H_N(\mathbf{k}), \hat{A}_\alpha] = 0$ , то  $\zeta_\alpha = 1$  и уравнение на критическую температуру

совпадает с уравнением на  $T_c$  для однозонного синглетного сверхпроводника. Если  $[H_N(\mathbf{k}), \hat{A}_\alpha] \neq 0$ , то  $\zeta_\alpha < 1$  и  $T_c$  уменьшается при уменьшении параметра подобия.

Отметим, что для четного синглетного параметра порядка  $\hat{\Delta}_1$  спаривание происходит, как между электронами из одной зоны, так и между электронами из разных зон [12, 52]. В результате критическая температура находится из условия совместимости следующей системы уравнений:

$$\Delta_{1,0} + \Delta_{1,x} \sigma_x = T \sum_{\omega, \mathbf{k}} \left[ U \hat{F}_{1,0}^{(1)}(i\omega, \mathbf{k}) + V \hat{F}_{1,x}^{(1)}(i\omega, \mathbf{k}) \right]. \quad (7)$$

Численный анализ уравнений (5) и (7) показывает, что фаза  $\hat{\Delta}_3$  всегда имеет меньшее значение  $T_c$ , чем  $\hat{\Delta}_1$ . В зависимости от параметров, основное состояние системы может быть  $\hat{\Delta}_1$ ,  $\hat{\Delta}_2$  или  $\hat{\Delta}_4$ . Для некоторого набора параметров нами была вычислена величина свободной энергии при нулевой температуре. Полученные результаты подтвердили правильность расчета фазовой диаграммы системы по величине  $T_c$ .

Интересно отметить, что свободная энергия сверхпроводника зависит от ориентации нематичности. Так, наименьшей энергией обладает фаза  $\hat{\Delta}_{4y}$ , которая имеет наибольшую щель в спектре. При этом, разница в свободной энергии между  $\Delta_{4y}$  и  $\Delta_{4x}$  намного меньше, чем типичная разница между свободными энергиями других фаз вдали от фазовых границ. Это означает, в частности, что небольшая деформация может изменить соотношение между состояниями  $\Delta_{4y}$  и  $\Delta_{4x}$ . Нами была проанализирована возможность существования хиральной фазы с параметром порядка  $\Delta_{4y} \pm i\Delta_{4x}$ , который спонтанно нарушает симметрию относительно обращения времени. Эта фаза имеет ту же  $T_c$ , что и  $\Delta_{4y}$ , но более высокую свободную энергию при

нулевой температуре в случае закрытой поверхности Ферми [53].

Полученная фазовая диаграмма системы на плоскости  $(U/V, \mu/m)$  представлена на рис. 2. Синглетное спаривание  $\hat{\Delta}_1$  является единственно возможным типом сверхпроводимости, если  $U > V$ . В отсутствие гексагональных искажений основным состоянием является  $\hat{\Delta}_1$  или  $\hat{\Delta}_2$  в зависимости от химического потенциала, т.е. допирования, рис. 2а. При наличии искажения поверхности Ферми нематическая фаза  $\hat{\Delta}_4$  становится основным состоянием при большом химическом потенциале, рис. 2б. Сильное межорбитальное притяжение  $V$  благоприятствует нематическому упорядочению. Рост  $\mu/m$  ведет к расширению области нематической фазы  $\hat{\Delta}_4$ . Фазы  $\hat{\Delta}_4$  и  $\hat{\Delta}_2$  имеют одинаковый тип спаривания. Тогда для анализа их конкуренции достаточно сравнить лишь параметры подобия, что приводит к уравнению на переход между фазами  $\langle \bar{\lambda}_1^2 \rangle = \langle v^2 k_x^2 \rangle$ , где  $\bar{\lambda}_1 = \lambda_1(k_x^3 - 3k_x k_y^2)$ . Приближенно считая гексагональное искажение малым, можно свести это равенство к условию  $\lambda_1(\mu^2 - m^2)/v^3 = 1$ , что для рис. 2б дает  $\mu/m = 3$  для границы раздела между фазами  $\hat{\Delta}_4$  и  $\hat{\Delta}_2$ .

#### 4. Нематическая сверхпроводящая фаза.

Поскольку в большинстве экспериментов наблюдается нематический параметр порядка  $\hat{\Delta}_4$ , мы обсудим его более подробно. Структура спаривания изображена на рис. 3. Этот параметр порядка является векторным. При поворотах вокруг оси  $z$  он преобразуется как вектор в плоскости  $(x, y)$ . Нематический параметр порядка может быть записан как  $\hat{\Delta}_4 = (\hat{\Delta}_{4x}, \hat{\Delta}_{4y}) = \Delta_4(\hat{n}_x, \hat{n}_y)$ , где  $\hat{n} = (\cos \phi_{s_x} \sigma_y, \sin \phi_{s_y} \sigma_y)$ .

Если разность фаз между компонентами параметра порядка равна нулю, то это не нарушает симметрию обращения времени. Появление ненулевой разности фаз возможно например, при наличии намагничности [54]. В некоторых случаях возможно, что параметр порядка  $\Delta_x \pm i\Delta_y$  с разностью комплексных фаз  $\pi/2$  и с направлением  $\phi = \pi/4$  является основным состоянием [55, 56]. Такой параметр порядка, нарушающий симметрию обращения времени, называется хиральным. Хиральный параметр порядка не нарушает симметрию вращения. Возможно хиральная сверхпроводимость наблюдалась в экспериментах [30, 31]. Как в нематической, так и в хиральной фазах спариваются электроны с разных орбиталей, но с одинаковым спином. Следовательно, спин куперовских пар равен единице [12]. В нематической фазе доли пар со спином вверх и со спином вниз совпадают. Таким образом, плотность спина и магнитный момент системы равны нулю. В хиральной фазе

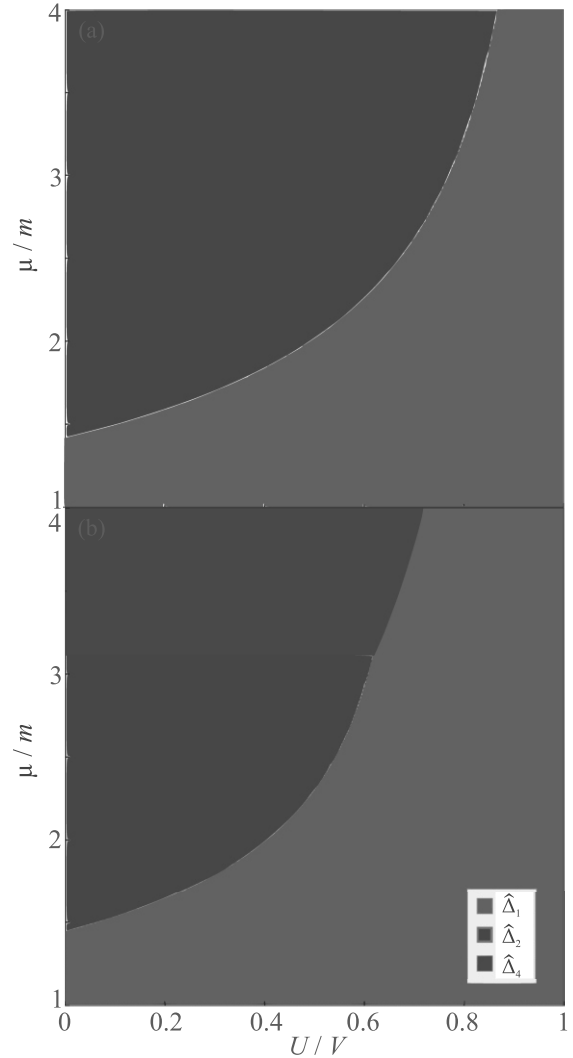


Рис. 2. (Цветной онлайн) Фазовая диаграмма на плоскости  $(U/V, \mu/m)$ . Бирюзовая область соответствует основному состоянию с параметром порядка  $\hat{\Delta}_1$  (представление  $A_{1u}$ ), зеленая область соответствует  $\hat{\Delta}_2$  (представление  $A_{2g}$ ), а синяя область соответствует нематическому параметру порядка  $\hat{\Delta}_4$  (представление  $E_u$ ). (а) –  $\lambda_1 = 0$ . (б) –  $\lambda_1 m^2 / v^3 = 0.5$

спины всех пар сонаправлены и система является намагниченной.

Для описания сверхпроводящего состояния воспользуемся Гамильтонианом Боголюбова–де-Жена в базисе Намбу-II:

$$\hat{H}_{\text{BdG}}(\mathbf{k}) = \tau_z \hat{H}_0(\mathbf{k}) + \tau_+ \hat{\Delta} + \tau_- \hat{\Delta}^\dagger, \quad (8)$$

где матрицы Паули  $\tau_\pm = (\tau_x \pm i\tau_y)/2$  действуют в электрон-дырочном пространстве. В отсутствие гексагональных искажений спектр нематической фазы имеет две нодальные точки, расположенные на оси, перпендикулярной направлению вектора параметра

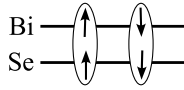


Рис. 3. Схема формирования куперовских пар. Спариваются электроны, имеющие одинаковый спин и различные орбитальные индексы. В нематической фазе присутствуют как пары со спином вверх, так и пары со спином вниз. В хиральной фазе есть только пары с одним знаком поляризации. Каждая стрелка соответствует электрону. Расположение стрелок показывает, на какой орбитали находится электрон. Направление стрелок вверх и вниз соответствует проекции спина электрона на  $Oz$

порядка в  $k$ -пространстве. Например, для ориентации  $\hat{\Delta}_{4y}$  нодальные точки лежат на оси  $k_x$ . Гексагональное искажение  $\lambda_1$  (см. формулу (2)) открывает полную щель в спектре нематического сверхпроводника [57]. Наибольшая величина щели достигается при ориентации направления параметра порядка  $\hat{\Delta}_{4y}$ . Однако для ориентации  $\hat{\Delta}_{4x}$  остаются точки нулевой щели в спектре (нодальные) на прямой  $k_x = 0$ . На этой прямой гексагональное искажение  $\lambda_1$  равно нулю и не может открыть щель. Учет гексагонального искажения  $\lambda_2$  приводит к замене  $v_z k_z \rightarrow v_z k_z - \lambda_2 k_y (k_x^2 - 3k_y^2)$ . При этом нодальные точки для  $\hat{\Delta}_{4x}$  находятся вне (ГМ; ГК) плоскости.

Сверхпроводимость с топологически нетривиальным спариванием зачастую разрушается слабым беспорядком [58, 59] в отличие от сверхпроводников с тривиальным спариванием, для которых выполняется теорема Андерсона [60]. Для исследования влияния точечного беспорядка на нематическую сверхпроводимость в работе [61] было получено уравнение на величину параметра порядка в виде:

$$\Delta_\alpha = \frac{\pi T g_\alpha \rho(\mu)}{4} \zeta_\alpha \sum_\omega \frac{\Delta_\alpha}{|\omega + (1 - \zeta_\alpha)\Gamma|}, \quad (9)$$

где  $\Gamma$  – феноменологическая амплитуда квазичастичного рассеяния в нормальном состоянии из-за беспорядка. Параметры  $g_\alpha$  и  $\zeta_\alpha$  определены под уравнениями (6) и (5). С помощью этого уравнения можно получить, что нематическая сверхпроводимость полностью подавляется точечными дефектами,  $T_c = 0$ , если  $\Gamma > \Gamma_c = 0.88T_{c0}/(1 - \zeta_\alpha) \sim 2.6T_{c0}$  [61–63]. Здесь  $T_{c0}$  – критическая температура в отсутствие беспорядка.

### 5. Поверхностные андреевские состояния.

Туннельные измерения плотности состояний показывают наличие полной щели в спектре нематического сверхпроводника [36]. Это, в частности, сви-

детельствует об отсутствии поверхностных андреевских связанных состояний. Однако точечная контактная спектроскопия [35] и теоретические расчеты предсказывают наличие таких состояний [64–66]. Гамильтониан для поверхностных состояний можно получить из низкоэнергетической части гамильтониана (8) с помощью стандартной процедуры [19], изложенной ниже. Итак, мы ищем состояния с нулевой энергией, локализованные на границе образца. В нулевом порядке теории возмущений по  $k_x$  и  $k_y$  для таких состояний из (8) получаем уравнение:

$$H_{\text{BdG}}(k_x = k_y = 0, k_z \rightarrow -i\partial_z) \phi_i e^{\lambda z} = 0. \quad (10)$$

В случае допированного  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  на волновую функцию накладываются граничные условия:

$$\sigma_z \psi(z=0) = \psi(z=0), \quad (11)$$

поскольку на поверхность выходит только одна орбиталь висмута [12, 64]. Решение данной задачи дает  $\lambda = -(\Delta_4 \pm i\sqrt{\mu^2 - m^2})/v_z$ . При удалении от границы образца волновая функция экспоненциально затухает на длине когерентности и осциллирует на масштабе порядка  $1/k_F$ . Отметим, что данная задача может быть решена и для нулевых граничных условий  $\psi(z=0) = 0$ , как это сделано для поверхностных состояний топологического изолятора в работах [19, 44]. Для нашей задачи это выразится в несущественной перенормировке параметров и двойном вырождении спектра по орбитальному числу.

Добавка к гамильтониану за счет дисперсии вдоль границы образца учитывается как возмущение  $\langle \psi_i | H_{\text{BdG}}(k_x, k_y, k_z) - H_{\text{BdG}}(k_x = 0, k_y = 0, k_z) | \psi_j \rangle$ , которое добавляется в эффективный гамильтониан. Подобно работе [64], мы получаем гамильтониан поверхностных состояний в главном приближении по степеням  $\Delta_4$ :

$$H_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \frac{m\Delta_4}{\mu^2} \begin{pmatrix} -\bar{\lambda}_1 & vk_y \\ vk_y & \bar{\lambda}_1 \end{pmatrix}. \quad (12)$$

В данном гамильтониане дисперсия вдоль  $k_x$  пропорциональна  $k_x^3$ , в то время как дисперсия вдоль  $k_y$  линейная. Поверхностные состояния имеют эффективную скорость  $m\Delta_4 v/\mu^2$ . Отметим, что гамильтониан (12) записан в псевдоспиновом пространстве. Включение произвольного скалярного потенциала в гамильтониан (8) не влияет на гамильтониан поверхностных состояний (12). Следовательно, поверхностные андреевские состояния не рассеиваются на немагнитных (“скалярных”) примесях.

Мы рассчитали численно спектр поверхностных состояний в приближении сильной связи. Для этого

была рассмотрена система толщиной в 200 слоев, которые сложены вдоль направления  $Oz$ . Каждый слой бесконечен в плоскости  $(x, y)$ . На границе с вакуумом ( $z = 0$ ) поставлены нулевые граничные условия. В вычислениях мы ввели поправку  $m \rightarrow m - M_2 k_z^2$ , которая обеспечивает существование поверхностных андреевских состояний при  $M_2 m < 0$ . Спектр изображен на рис. 4. Дисперсия вдоль  $k_y$  линейна при малых импульсах, что согласуется с аналитическим результатом. Прямое вычисление спектра поверхностных состояний показывает, что андреевский спектр пересекает уровень Ферми не только при  $\mathbf{k} = 0$ , но и при конечном значении импульса. Подобный результат был также получен в работах [64, 67] для системы с триплетным изотропным параметром порядка  $\hat{\Delta}_2$ .

**6. Вывод функционала ГЛ.** Здесь мы приведем краткий вывод функционала ГЛ из микроскопической теории. Более подробно данный вывод описан в работах [68, 69]. Рассмотрим систему с гамильтонианом  $\hat{H}_0$ . В базисе Намбу  $\Phi(k) = [\psi(k), -is_y \psi^*(-k)]$ , где  $k = (i\omega, \mathbf{k})$ , функция Грина для нормального состояния имеет блочно-диагональный вид  $\hat{G}_0^{-1} = \text{diag}[i\omega - \hat{H}_0(\mathbf{k}), i\omega + s_y \hat{H}_0^*(-\mathbf{k})s_y]$ , где верхний блок соответствует электронам, а нижний – дыркам. Сверхпроводящая часть в данном базисе имеет следующую структуру,  $\hat{\Sigma}_\Delta = \hat{\Delta}\tau_+ + \hat{\Delta}^\dagger\tau_-$ , где  $\hat{\Delta}$  – сверхпроводящий параметр порядка, не зависящий от импульса. Полное действие для сверхпроводящей системы записывается как:

$$2S = - \sum_{\omega, \mathbf{k}, \mathbf{q}} \Phi^\dagger(k) \hat{G}_0^{-1} \Phi(k) + \sum_{\omega, \mathbf{k}, \mathbf{q}} \Phi^\dagger\left(k + \frac{\mathbf{q}}{2}\right) \hat{\Sigma}_\Delta \Phi\left(k - \frac{\mathbf{q}}{2}\right).$$

В данном действии импульс  $k$  связан с относительным положением куперовской пары в пространстве, в то время как импульс  $q = (0, \mathbf{q})$  связан с движением центра масс куперовской пары. Свободная энергия такой системы может быть выражена через функциональный интеграл относительно фермионных операторов  $\psi$  и  $\psi^\dagger$

$$F = -T \ln \int (D\psi D\psi^\dagger) e^{-S[\psi, \psi^\dagger]}. \quad (13)$$

После интегрирования по грассмановым переменным  $\psi$  и  $\psi^\dagger$  получается стандартная формула для свободной энергии  $F = -T \sum \ln \det G^{-1} = -T \sum \text{Tr} \ln G^{-1}$ , где  $G^{-1} = G_0^{-1} - \hat{\Sigma}_\Delta$  – это полная функция Грина системы. Логарифм от полной функции Грина можно представить в виде  $T \ln G^{-1} = F_0 - T \ln(1 - G_0 \hat{\Sigma}_\Delta)$ , где  $F_0 = \ln G_0^{-1}$  – это вклад нормальной части в свободную энергию. Вблизи критической температуры

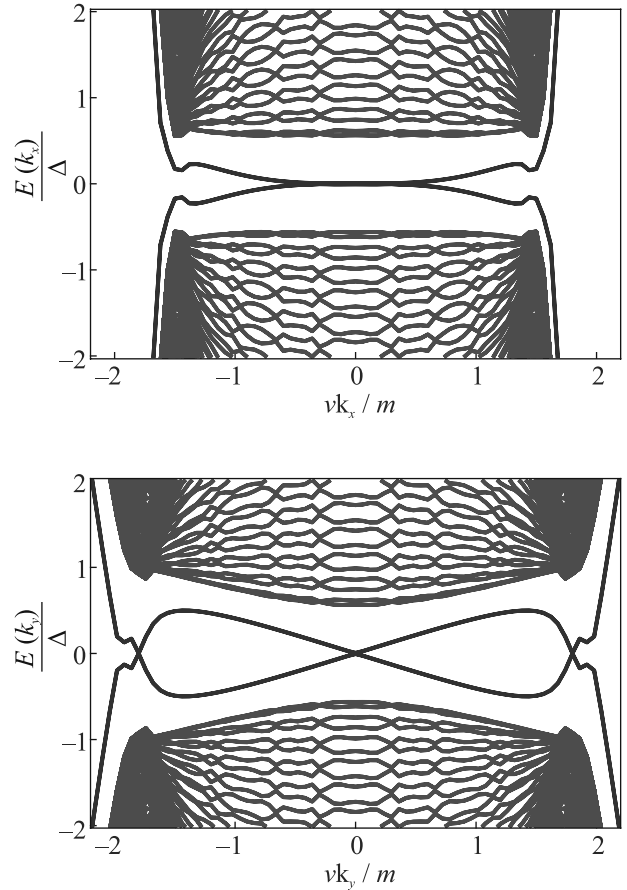


Рис. 4. (Цветной онлайн) Энергия уровней нематического сверхпроводника в модели сильной связи. Расчет проведен для системы толщиной в 200 слоев вдоль  $Oz$ . В плоскости  $Oxy$  система считалась бесконечной. Синим цветом выделены энергии состояний, локализованных на поверхности. Объемные состояния, не локализованные на поверхности, выделены зеленым цветом. Из-за конечной толщины пленки можно наблюдать размерные эффекты в спектре объемных состояний. При расчете считалось, что  $\mu = 20\Delta_4$ ,  $m = -10\Delta_4$ ,  $t_z = 1$ ,  $\lambda_1 m^2 = 0.3v^3$ . Для расчетов использован параметр  $M_2 = 12\Delta_4$ , см. [19]. На верхней панели показан срез энергии вдоль  $k_x$ , на нижней панели дан срез вдоль  $k_y$ . Расчеты проведены для ориентации параметра порядка  $\hat{\Delta}_{4y}$

сверхпроводящая часть свободной энергии становится малой, что позволяет разложить логарифм по степеням  $\hat{\Sigma}_\Delta$ . Разложение функционала до  $O(\hat{\Sigma}_\Delta^4)$  при  $q = 0$  дает однородную часть свободной энергии:

$$F - F_0 = \frac{T}{2} \sum_{\omega, \mathbf{k}} \text{Tr} [(G_0(\mathbf{k})\hat{\Sigma}_\Delta)^2 + (G_0(\mathbf{k})\hat{\Sigma}_\Delta)^4]. \quad (14)$$

Свободную энергию ГЛ (14) для топологического сверхпроводника с независимым от координат век-



торным параметром порядка  $\Delta = (\Delta_{4x}, \Delta_{4y}) = (\Delta_x, \Delta_y)$  удобно переписать в виде [68]:

$$F_h = F_0 + A(|\Delta_x^2| + |\Delta_y^2|) + B_1(|\Delta_x^2| + |\Delta_y^2|)^2 + B_2|\Delta_x\Delta_y^* - \Delta_x^*\Delta_y|^2, \quad (15)$$

где  $A \propto T - T_c < 0$  и  $B_1 > 0$  – коэффициенты ГЛ. Коэффициент  $B_2$  может быть как положительным, так и отрицательным [57, 69]. Из условия минимума свободной энергии (15) следует, что при  $B_2 > 0$  основное состояние соответствует действительному параметру порядка  $\Delta = \Delta_0(\cos \phi, \sin \phi)$ , непрерывно вырожденному по углу нематичности  $\phi$ , где  $\Delta_0^2 = -A/2B_1$ . Такое состояние называется нематическим. Если  $B_2 < 0$ , то мы имеем так называемое хиральное состояние. Минимуму функционала (15) соответствует комплексный параметр порядка  $\Delta = \Delta_{ch}(1, \pm i)$ , где  $\Delta_{ch}^2 = -A/2(B_1 + B_2)$ . Для устойчивости сверхпроводящего состояния необходимо, чтобы сумма  $B_1 + B_2$  была положительной.

Отметим, что уравнение (15) симметрично относительно вращения на произвольный угол вокруг оси  $z$ . Наличие  $C_3$  симметрии учитывается дополнительным слагаемым  $F_6 \propto (\Delta_-^* \Delta_+)^3 + (\Delta_+^* \Delta_-)^3$  в функционале ГЛ [57], где  $\Delta_{\pm} = \Delta_x \pm i\Delta_y$ . Данное слагаемое понижает вращательную симметрию  $U_1$  до  $C_3$ . В результате в зависимости от значения параметров, либо  $(\Delta_x, 0)$ , либо  $(0, \Delta_y)$  становится наиболее выгодным параметром порядка при  $B_2 > 0$ .

Прямые вычисления в модели с закрытой эллиптической поверхностью Ферми показывают, что  $B_2 > 0$  и основным состоянием является нематическая фаза [69, 70]. Мы нашли коэффициент  $B_2$  в модели без гексагональных искажений и показали его на рис. 5. При низком уровне химического потенциала поверхность Ферми является закрытой и коэффициент  $B_2 > 0$ . Увеличение химического потенциала приводит к переходу Лифшица, при котором поверхность Ферми становится открытой. Как видно из рис. 5, нематическая фаза остается наиболее выгодной при умеренных значениях химического потенциала. Дальнейшее увеличение химического потенциала приводит к тому, что поверхность Ферми становится цилиндрической и коэффициент  $B_2$  становится отрицательным. Это означает, что происходит фазовый переход из нематической в хиральную фазу [69–71]. В двумерной системе, где поверхность Ферми является окружностью, хиральная фаза также выгоднее нематической [55]. Напомним, что в реальном образце поверхность Ферми, скорее всего, является открытой [42, 43].

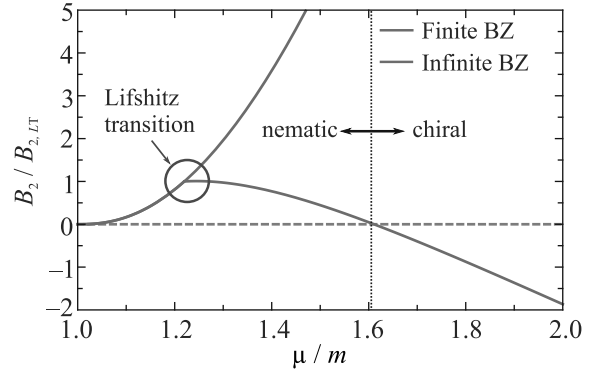


Рис. 5. (Цветной онлайн) На рисунке показана зависимость коэффициента  $B_2$  от химического потенциала. Пунктирная оранжевая линия показывает зависимость в модели с закрытой зоной Бриллюэна. Сплошная оранжевая линия – в модели с открытой зоной Бриллюэна. При  $\mu/m \approx 1.2$  происходит переход Лифшица. При  $\mu/m \approx 1.6$  в модели с закрытой зоной Бриллюэна коэффициент  $B_2$  меняет знак и система переходит из нематической фазы в хиральную

Чтобы учесть вклады в функционал ГЛ, связанные с изменением параметра порядка в пространстве и влиянием электромагнитного поля, мы должны учесть члены порядка  $O(\hat{\Sigma}_{\Delta}^2 q^2)$  и получить “градиентный” вклад  $F_D$  в свободную энергию ГЛ. Как обычно,  $F_D$  содержит калибровочно-инвариантные градиенты  $D_i = -i\hbar\partial_i + (2e/c)A_i$  во втором порядке ( $A_i$  – компоненты вектор-потенциала), которые разрешены симметрией кристалла. Поскольку кристаллы типа допированного  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  имеют ось вращательной симметрии вдоль направления  $z$  и гексагональную симметрию в плоскости  $x, y$ , то выражение для “неоднородной” части свободной энергии может быть представлено в виде [68]:

$$F_D = J_1(D_i\Delta_a)^*(D_i\Delta_a) + J_2\epsilon_{ij}\epsilon_{ab}(D_i\Delta_a)^*(D_j\Delta_b) + J_3(D_z\Delta_a)^*D_z\Delta_a - |(D_x\Delta_y)|^2 + J_4[|(D_x\Delta_x)|^2 + |(D_y\Delta_y)|^2 - |(D_y\Delta_x)|^2 - |(D_x\Delta_y)|^2 + (D_x\Delta_x)^*(D_y\Delta_y) + (D_y\Delta_x)^*(D_x\Delta_y) + (D_x\Delta_y)^*(D_y\Delta_x) + (D_y\Delta_y)^*(D_x\Delta_x)], \quad (16)$$

где  $J_i$  – феноменологические коэффициенты разложения,  $\epsilon_{ij}$  – символы Леви-Чивита,  $\{a, b\} \in \{x, y\}$ ,  $\{i, j\} \in \{x, y\}$  и по повторяющимся индексам происходит суммирование. Полная свободная энергия ГЛ  $F$  равна сумме  $F = F_h + F_D$ . Варьируя эту сумму по компонентам параметра порядка и вектор-потенциала, мы получаем систему уравнений ГЛ [68].

**7. Связь сверхпроводимости с деформацией и намагниченностью.** Векторная природа параметра порядка предполагает возможность

возникновения так называемых дополнительных (subsidiary) параметров порядка в теории ГЛ. Кристаллическая решетка топологических изоляторов типа  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  обладает симметрией точечной группы  $D_{3d}$ . Эта группа имеет дополнительные симметрии  $E_g$  и  $A_{2g}$ , которым соответствуют билинейные формы [69]:

$$\begin{aligned} E_g &\rightarrow (N_1, N_2) = (|\Delta_x|^2 - |\Delta_y|^2, \Delta_x \Delta_y^* + \Delta_x^* \Delta_y), \\ A_{2g} &\rightarrow M_0 = \Delta_x \Delta_y^* - \Delta_x^* \Delta_y. \end{aligned} \quad (17)$$

Нематической сверхпроводящей фазе с действительным параметром порядка соответствует двумерное представление  $E_g$  группы  $D_{3d}$ , в котором  $M_0 = 0$ . Хиральной фазе, у которой  $\Delta_x = \pm i \Delta_y$ , соответствует представление  $A_{2g}$  с  $N_{1,2} = 0$ . Как было указано в работе [69], наличие таких дополнительных параметров порядка приводит в рамках теории ГЛ к связи сверхпроводимости с тензором деформации  $u_{ik}$  в плоскости  $(x, y)$  и поперечной зеэмановской намагниченностью  $M_z$ . Действительно, во втором порядке по параметру порядка мы можем записать два дополнительных вклада в функционал ГЛ, которые обладают необходимыми симметриями:

$$\begin{aligned} F_u &= g_N(u_{xx} - u_{yy})(|\Delta_x|^2 - |\Delta_y|^2) + \\ &+ 2g_N u_{xy}(\Delta_x \Delta_y^* + \Delta_x^* \Delta_y), \end{aligned} \quad (18)$$

$$F_M = -2ig_M M_z(\Delta_x \Delta_y^* - \Delta_x^* \Delta_y). \quad (19)$$

Здесь  $g_{N,M}$  – соответствующие коэффициенты теории ГЛ. Полный функционал теории ГЛ имеет вид:

$$F = F_h + F_D + F_u + F_M. \quad (20)$$

Итак, нематическая сверхпроводимость связана с деформацией, а хиральная – с намагниченностью. При переходе в сверхпроводящее состояние это приводит к возникновению спонтанной деформации и намагниченности [54] соответственно. Энергия деформации в  $(x, y)$  плоскости для гексагонального кристалла может быть записана в виде [72]:  $F_{\text{def}} = \kappa_1 u^2 + \kappa_2 \text{Tr}^2(u_{ik})$ , где  $\mathbf{u} = (u_{xx} - u_{yy}, 2u_{xy}) = u(\cos 2\beta, \sin 2\beta)$ ,  $\text{Tr}(u_{ik}) = u_{xx} + u_{yy}$ ,  $\kappa_{1,2}$  – соответствующие упругие модули.

С микроскопической точки зрения, влияние деформации на сверхпроводящие свойства связано с изменением поверхности Ферми нормального состояния. Полная классификация возможных слагаемых в гамильтониане нормального состояния, возникающих из-за слабой деформации решетки, дана в работе [73]. Одним из эффектов продольной деформации  $u_{xx} - u_{yy}$  является появление выделенного направления. Появляются добавки к компонентам скорости

Ферми вдоль и поперек направления деформации  $vk_x \rightarrow (v + \delta v)k_x$ ,  $vk_y \rightarrow (v - \delta v)k_y$ , где  $\delta v \propto u_{xx} - u_{yy}$ . Это означает, что электронная нематичность, которая возникла в нормальном состоянии из-за деформации решетки, определяет направление нематичности сверхпроводящего состояния.

В нематической фазе  $F_M = 0$ . Тогда, минимизируя сумму  $F_h + F_u + F_{\text{def}}$ , мы получим [54], что в этой фазе возникает спонтанная деформация  $u_{\text{sp}}$ , а параметр порядка перенормируется:

$$u_{\text{sp}} = \frac{(-1)^n g_N A}{4B_1 \kappa_1 - g_N^2}, \quad (21)$$

$$\Delta = \frac{-A}{2(B_1 - g_N^2/4\kappa_1)} [\cos(\beta - \pi n/2), \sin(\beta - \pi n/2)],$$

где  $n \in \mathbb{Z}$ . Вектор деформации  $\mathbf{u}$  параллелен вектору нематичности, если  $g_N > 0$  и антипараллелен, если  $g_N < 0$ . Для устойчивости нематического состояния необходимо, чтобы  $B_1 - g_N^2/4 > 0$ . Спонтанная деформация порядка  $10^{-7}$  наблюдалась в сверхпроводящих образцах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , допированных ниобием и медью [41]. Эта деформация уменьшалась с ростом температуры и исчезала при переходе в нормальное состояние, как это и предсказывает уравнение (21), поскольку  $A \propto T - T_c$ .

В хиральной фазе  $F_u = 0$ . Соответственно, в этом случае не возникает спонтанной деформации, зато появляется поперечная спонтанная намагниченность  $M_{\text{sp}}$ . Минимизируя сумму  $F_h + F_M + aM_z^2$ , получим [54]:

$$M_{\text{sp}} = \frac{g_M A}{2[(B_1 + B_2)a - g_M^2]}. \quad (22)$$

Для устойчивости хирального состояния необходимо, чтобы  $(B_1 + B_2)a - g_M^2 > 0$ . Хиральное состояние вырождено по направлению намагниченности и знаку хиральности  $\Delta = \Delta(1, \pm i)$ . Спонтанная намагниченность в сверхпроводящем состоянии в допированных стронцием образцах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  наблюдалась в эксперименте [30]. Намагниченность пропала при переходе в нормальное состояние.

Выше мы полагали, что приложенное магнитное поле равно нулю и образец не деформирован внешней силой. Легко понять, что приложенное магнитное поле меняет фазу параметра порядка. Тогда исходно нематический сверхпроводник смещается в область хирального состояния. Напротив, если деформировать исходно хиральный сверхпроводник, то наличие у параметра порядка большой фазы невыгодно. То есть, внешняя деформация должна смещать исходно хиральную систему в область нематичности.

Такие процессы подробно проанализированы в работе [54].

Очевидно, что внешняя деформация снимает вырождение параметра порядка. Так, если  $g_N(u_{xx} - u_{yy}) > 0$ , то из уравнения (18) видно, что в основном состоянии  $\Delta = \Delta(0, 1)$ . Если  $g_N(u_{xx} - u_{yy}) < 0$ , то  $\Delta = \Delta(1, 0)$ . Другими словами, смена знака деформации меняет направление нематичности на  $90^\circ$ .

**8. Деформация решетки и анизотропия второго критического поля.** Одним из ярких и экспериментально наблюдаемых эффектов, возникающих из-за связи нематической сверхпроводимости и деформации, является анизотропия второго критического поля  $H_{c2}$  в плоскости  $(x, y)$  в деформированных образцах [37, 39, 68]. Интерес к этому эффекту связан, во-первых, с тем, что эта анизотропия весьма значительна, она достигает значения 4–5 даже при малых деформациях образца ( $u_{xx} \sim 10^{-4}$ ). Во-вторых, ось анизотропии поворачивается на  $90^\circ$  при смене знака деформации, что можно считать ярким подтверждением векторной природы сверхпроводящего параметра порядка.

Пусть образец однородно деформирован вдоль оси  $x$ , а приложенное магнитное поле  $H$  составляет угол  $\theta$  с осью  $x$ . Найдем зависимость  $H_{c2}(\theta)$ . Как обычно при вычислении  $H_{c2}$ , мы полагаем, что поле в образце однородно и равно внешнему полю. Тогда вектор-потенциал можно выбрать в виде  $\mathbf{A} = Hz(\sin \theta, -\cos \theta, 0)$ , а в функционале ГЛ оставить только слагаемые второго порядка по  $\Delta$ . При приближении магнитного поля к  $H_{c2}$  в зависимости от параметров сверхпроводника, возможны два варианта исчезновения нематической сверхпроводимости: либо обе компоненты параметра порядка обращаются в нуль в точке перехода [68], либо в сильном поле выживает только одна компонента, которая обращается в нуль в точке перехода [37]. Согласно результатам, приведенным в предыдущем разделе, реализуется второй сценарий, если деформация не мала. Более того, полученная в этом случае зависимость  $H_{c2}(\theta)$  лучше описывает эксперимент. Если  $g_N(u_{xx} - u_{yy}) < 0$ , то согласно [37] имеем  $\Delta = (0, \Delta)$ . Проварьируем в рассматриваемой геометрии сумму  $F_h + F_D + F_u$  по  $\Delta$ . В результате получим линейризованное уравнение ГЛ, которое при учете деформации имеет вид [37]:

$$- [A + g_N(u_{xx} - u_{yy})] \Delta = [(J_1 + J_4 \cos 2\theta)(D_x \sin \theta - D_y \cos \theta)^2] \Delta. \quad (23)$$

Если  $g_N(u_{xx} - u_{yy}) > 0$ , то  $\Delta = (\Delta, 0)$ , что, как можно убедиться, соответствует замене  $\theta \rightarrow \theta + \pi/2$  в уравнении (23). Как и в случае обычного сверхпроводника,

правую часть этого уравнения можно рассматривать как гамильтониан для гармонического осциллятора, а верхнее критическое поле может быть получено по аналогии с его основным энергетическим уровнем. В результате имеем [37]:

$$H_{c2}(\theta) = H_{c2}(0) \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \theta + \Gamma \sin^2 \theta}} & g_N(u_{xx} - u_{yy}) < 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \theta + \Gamma \cos^2 \theta}} & g_N(u_{xx} - u_{yy}) > 0, \end{cases} \quad (24)$$

где  $H_{c2}(0) = -c(A + g_N u_{xx})/2e\sqrt{J_3(J_1 + J_4)}$ ,  $\Gamma = (J_1 - J_4)/(J_1 + J_4)$ . На рисунке 6 показана экспериментально измеренная зависимость  $H_{c2}(\theta)$ , полученная в работе [39]. Эксперимент и теоретическая зависимость (24) практически совпадают, если положить  $\Gamma = 20$ . При этом ось анизотропии поля  $H_{c2}(\theta)$  поворачивается на  $90^\circ$  при смене деформации сжатия на растяжение. Полученное в работе [68] выражение для  $H_{c2}(\theta)$  для случая, когда в нуль при переходе в нормальное состояние обращаются одновременно обе компоненты параметра порядка, отличается от (24). Однако эти зависимости качественно схожи (см. синий пунктир на рис. 6).

**9. Спиновые вихри.** Еще одной интересной особенностью нематических сверхпроводников, которая связана со взаимодействием сверхпроводимости и деформации, является возможность наблюдения в них так называемых спиновых вихрей [71]. Параметр порядка в рассматриваемых здесь материалах, соответствует классу симметрии DIII, которой, например, также обладает сверхтекучий гелий  $^3\text{He}$  в В-фазе. Как показывают и эксперимент, и теория, в этой фазе сверхтекучего гелия существуют спиновые вихри [74–76]. Для простоты рассмотрим деформируемый внешней силой цилиндрический образец. Тогда в цилиндрических координатах  $r, \varphi, z$  тензор деформации можно представить в виде [72]:  $u_{xx} - u_{yy} = u(r, z) \cos \varphi$  и  $2u_{xy} = u(r, z) \sin \varphi$ . Характерный масштаб изменения  $u$  порядка размера образца  $L$ , а параметр порядка изменяется в пространстве на длине когерентности  $\xi$ , которая, естественно, много меньше  $L$ . Поэтому вдали от сердцевин вихря мы можем считать, что параметр порядка зависит от координат только параметрически,  $\Delta[u(r, z)]$ , а вблизи сердцевин мы можем пренебречь вкладом деформации. Следуя стандартной процедуре, мы минимизируем свободную энергию и получаем два уравнения ГЛ на компоненты параметра порядка. Решая эти уравнения, мы приходим к выводу, что в системе могут существовать спиновые вихри двух типов [71]. Вихрь типа I возникает, если  $g_N u(r, z) > 0$ , и имеет структуру  $\Delta_I = \Delta_I(r, z)(\cos \varphi, \sin \varphi)$ . Вихрь ти-

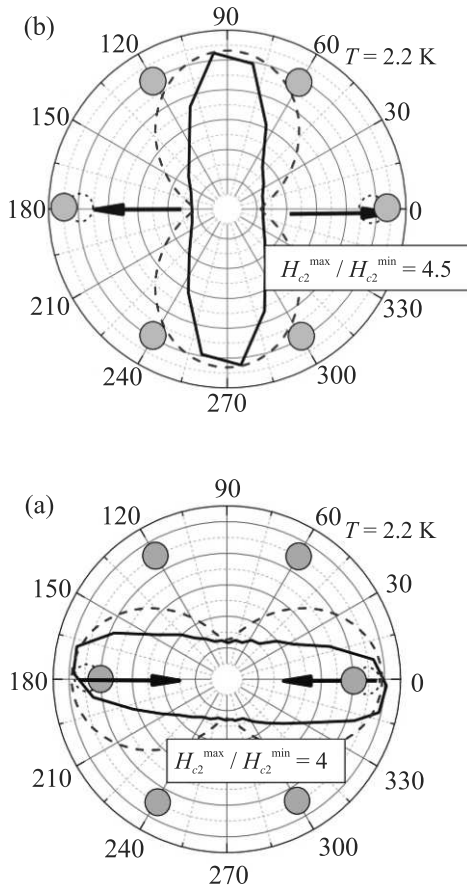


Рис. 6. (Цветной онлайн) Сплошная линия – экспериментально измеренная зависимость  $H_{c2}(\theta)$  в полярных координатах для двух монокристаллических образцов  $Sr_xBi_2Se_3$  из работы [39]. (а) – Образец с деформацией сжатия, (б) – образец с деформацией растяжения. Деформация  $u_{xx} \approx 0.02\%$  возникла в процессе роста образцов и измерялась с помощью рентгеноструктурного анализа. Пунктиром показана зависимость  $H_{c2}(\theta)$ , вычисленная с помощью уравнения (15) из работы [68]. Расчет по формуле (24) при соответствующем выборе параметра  $\Gamma$  практически совпадает с экспериментальной кривой

па II возникает, если  $g_N u(r, z) < 0$ , и имеет структуру  $\Delta_{II} = \Delta_{II}(r, z)(-\sin \varphi, \cos \varphi)$ . Величина  $\Delta_{I,II}(r, z)$  обращается линейно в нуль при  $r \rightarrow 0$ . Тип спиновое вихря меняется в зависимости от знака деформации, т.е. при смене сжатия ( $u < 0$ ) на растяжение ( $u > 0$ ). Так как параметр порядка является векторным полем, то для него можно вычислить параметр завихренности  $P = \oint_C \mathbf{n} \cdot d\mathbf{r} / 2\pi$ , где  $C$  – это замкнутый контур с единичным радиусом, охватывающий центр вихря,  $d\mathbf{r} = (dx, dy)$  – это приращение вдоль контура,  $\mathbf{n} = \Delta_i / \Delta_i(r, z)$  – это направление параметра порядка. Для вихря типа I (рис. 7а)  $P = 0$ , в то время как для вихря типа II (рис. 7б)  $P = 1$  [71].

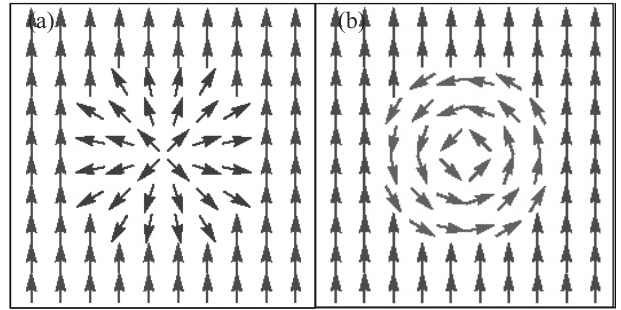


Рис. 7. (Цветной онлайн) На рисунке показано направление параметра порядка в спиновых вихрях разных типов. (а) – структура параметра порядка для вихря I-го типа. (б) – Структура параметра порядка для вихря II-го типа

Из уравнений ГЛ можно получить, что в сердцевине спиновое вихря параметр порядка обращается в нуль [71]. Следовательно, спиновый вихрь является топологическим дефектом. На таких дефектах в топологических сверхпроводниках могут локализоваться фермионы Майораны [3]. Для того чтобы проанализировать такую возможность – можно воспользоваться уравнениями Боголюбова–де Жена (8), в которых параметр порядка имеет координатную зависимость, соответствующую спиновому вихрю одного из двух типов [71]. Спиновый вихрь можно создать в уравнениях (8) с помощью преобразования [74, 77]

$$e^{-is_z[\varphi+(\nu-1)\pi/4]} \Delta \sigma_y s_x \tau_x e^{is_z[\varphi+(\nu-1)\pi/4]}, \quad (25)$$

где  $\nu = 0$  для спиновое вихря типа I и  $\nu = 1$  для типа II. Видно, что спиновый вихрь создает завихренность в спиновом пространстве  $\mathbf{s}$ , в то время как вихрь Абрикосова создает завихренность в массовом пространстве (электроны и дырки)  $\tau$  [74]. Решения на нулевой энергии являются фермионами Майораны. Решая уравнение  $H_{\text{BdG}}(k_j \rightarrow -i\nabla_j)\psi_{MF}(r, \varphi) = 0$ , можно получить, что вблизи кора вихря типа I локализованы майорановские состояния. Поскольку наша система инвариантна относительно обращения времени, то эти состояния образуют так называемые пары Майораны–Краммерса. В случае вихря типа II такие локализованные состояния отсутствуют.

Как мы сказали ранее, рассматриваемая система принадлежит DIII классу симметрии, так как присутствуют симметрии электрон-дырочного сопряжения  $\hat{\Xi} = s_y \tau_y K$  и по обращению ко времени  $\hat{T} = is_y K$ . В этом случае можно определить  $Z_2$ , топологический инвариант, который связан с симметрией по обращению времени [78, 77]

$$Z_2 = \prod_{\mathbf{K}} \text{Pf} [w(\mathbf{K})] / \sqrt{\det w(\mathbf{K})}, \quad (26)$$

где Pf – это пфаффин, элементы кососимметричной матрицы  $w_{ij}(\mathbf{k}) = \langle u_i(\mathbf{k}) | \hat{T} | u_j(\mathbf{k}) \rangle$  вычислены в симметричных относительно симметрии по обращению времени точках  $\mathbf{K} = (k_x, k_y)$  в усеченной зоне Бриллюэна,  $u_i(\mathbf{k})$  – это собственные вектора гамильтониана (8) при  $k_z = 0$ . Данный  $Z_2$  индекс принимает следующие значения

$$\begin{aligned} Z_2 &= 1 \quad \text{для } \nu = 0, \text{ тип I,} \\ Z_2 &= -1 \quad \text{для } \nu = 1, \text{ тип II.} \end{aligned} \quad (27)$$

**10. Связь сверхпроводимости и магнетизма. Парамагнетизм Паули куперовских пар.** Нетривиальная связь нематического параметра порядка с магнетизмом определяет необычный отклик такого сверхпроводника в магнитном поле. Рассмотрим сверхпроводник около критической температуры во внешнем зеемановском поле  $\mathbf{H} \parallel Oz$ . Будем рассматривать поле как возмущение  $\Sigma_H = \mu_B \beta H s_z$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора, а  $\beta$  – g-фактор Ланде. Для простоты мы опустим взаимодействие поля с электронной системой в антиферромагнитном канале [56]. Это возмущение можно включить в функционал ГЛ по процедуре, описанной в разделе 6. Мы можем найти минимум свободной энергии  $F_h + F_M(M_z \rightarrow \mu_B \beta H) - \chi_0 (\mu_B \beta H)^2 / 2$  в заданном внешнем поле  $H$ . Вторая производная равновесной свободной энергии по полю даст нам зеемановскую восприимчивость системы  $\chi$ . Данная восприимчивость в нематической и хиральной фазах соответственно равна

$$\chi_{ns} = \chi_0 + \frac{2g_M^2}{B_2}, \quad \chi_{cs} = \chi_0 + \frac{g_M^2}{4(B_1 + B_2)}. \quad (28)$$

Здесь первый член описывает парамагнетизм Паули нормальной фазы, а второй член описывает вклад в восприимчивость от куперовских пар. В работе [56] мы вычислили коэффициенты ГЛ из микроскопической теории и нашли вклад в восприимчивость от парамагнетизма куперовских пар. Для простоты мы считали, что в системе нет гексагональных искажений поверхности Ферми. Полученная зависимость  $\Delta\chi = \chi - \chi_0$  изображена на рис. 8. Падение восприимчивости до 0 при  $\mu/m \approx 1.4$  происходит потому, что в этой точке обращается в нуль коэффициент  $g_M$ . Около фазового перехода из нематической в хиральную фазу коэффициент  $B_2$  оказывается малым, что приводит к расходимости зеемановской восприимчивости. Данная особенность может быть использована для обнаружения фазового перехода. Отметим, что

в модели с бесконечной зоной Бриллюэна коэффициент  $B_2 > 0$  и система всегда остается в нематической фазе, а восприимчивость остается непрерывной.

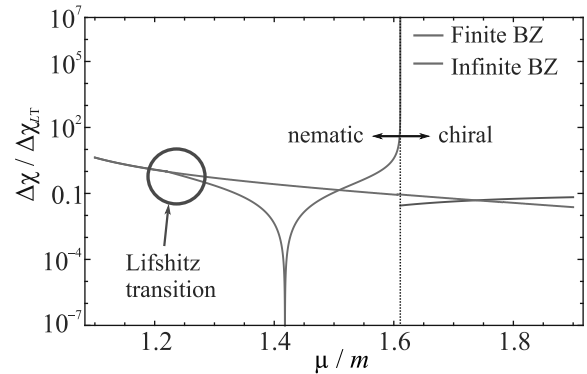


Рис. 8. (Цветной онлайн) Скачок зеемановской восприимчивости между сверхпроводящей и нормальной фазами  $\Delta\chi = \chi - \chi_0$ , нормированный на его значение  $\Delta\chi_{LT}$  в точке перехода Лифшица как функция безразмерного химического потенциала  $\mu/m$  в модели с фактором Ланде  $\beta = -5.3$ , см. [19]. Сплошная оранжевая кривая соответствует модели с конечной зоной Бриллюэна (ЗБ) в нематической фазе. Сплошная красная кривая соответствует модели с конечной зоной Бриллюэна в хиральной фазе. Оранжевая пунктирная кривая соответствует модели с бесконечной зоной Бриллюэна. Зеленым кружком обозначен переход Лифшица. Вертикальная синяя пунктирная линия показывает переход между нематической и хиральной фазами, где коэффициент  $B_2 = 0$

Плотность спина в системе выражается через полную функцию Грина как  $S_z = -T \sum_{\omega, \mathbf{k}} \int \text{Tr}[\hat{G}s_z]$ . Мы раскладываем функцию Грина  $\hat{G} \approx \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{\Delta}_4 \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{\Delta}_4 \hat{G}_0 \hat{\Delta}_4 \hat{G}_0$  по степеням сверхпроводящего параметра порядка, и находим в главном порядке:  $S_z = -2ig_M(\Delta_x^* \Delta_y - \Delta_x \Delta_y^*)$ . Параметр  $\Delta_x^* \Delta_y - \Delta_x \Delta_y^*$  отвечает за спиновый дисбаланс куперовских пар. Если параметр порядка действительный, то спиновая плотность равна нулю, а количество куперовских пар со спином вверх и вниз одинаково. Прямые вычисления [56] показывают, что при включении зеемановского поля параметр  $\Delta_x^* \Delta_y - \Delta_x \Delta_y^* \propto H$ . Соответственно, спиновая плотность, возникающая из-за дисбаланса между спинами куперовских, становится равной  $S_z = g_M^2 \mu_B H / 2B_2 \sim k_F^3 \beta^2 (\mu_B H / \mu) (T_c / \mu)^2$ . Такой спиновый дисбаланс снижает энергию системы в магнитном поле аналогично парамагнетизму Паули электронов. Поэтому мы называем этот эффект парамагнетизмом Паули куперовских пар.

Как и обычные сверхпроводники, нематические сверхпроводники в низких магнитных полях являют-

ся диамагнетиками из-за эффекта Мейсснера [61, 79]. Мы ожидаем, что в массивных образцах мейсснеровский диамагнетизм будет преобладать над парамагнетизмом. Однако при определенных условиях парамагнитная часть магнитной восприимчивости может доминировать.

Рассмотрим, например, тонкую вдоль оси  $Ox$  или  $Oy$  пленку толщиной  $d \ll \lambda$ , где  $\lambda \sim 10^4 \text{ \AA}$  – лондоновская глубина проникновения [34], и пусть магнитное поле направлено в плоскости пленки вдоль оси  $Oz$ . Такая геометрия была использована для нахождения предела Клогстона [80, 81]. Диамагнитную мейсснеровскую восприимчивость можно оценить по обычной формуле  $\chi_M = -d^2/48\pi\lambda^2$ . Тогда парамагнетизм Паули куперовских пар будет наблюдаем, если  $|\chi_M/\Delta\chi_{ns}| = (B_2/96\pi g_M^2)(d/\lambda)^2 \leq 1$ . Поскольку толщина пленки  $d$  должна быть как минимум больше, чем постоянная решетки в плоскости  $a = 4.14 \text{ \AA}$  [82], то коэффициент  $(d/\lambda)^2$  может иметь величину до  $10^{-6}$ . Отметим, что в настоящее время уже выращены высококачественные пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [83, 84].

В работе [34] сверхпроводящий порошок  $\text{Nb}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  был исследован методом рассеяния мюонов ( $\mu - SR$ ). В отличие от эксперимента [31], обнаружено, что система не имеет спонтанного магнитного момента. Однако авторы работы [34] показали, что в сверхпроводящей фазе появляется дополнительный парамагнитный отклик. Возможно, они наблюдали парамагнетизм Паули триплетных куперовских пар. В то же время, измерения магнитной восприимчивости массивного монокристалла  $\text{Nb}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  показали обычный сильный диамагнитный отклик [34].

Р. Ш. Акзянов и Д. А. Хохлов выражают благодарность Российскому научному фонду, грант # 22-72-00032, за счет которого написаны главы 1–9. Секция 10, посвященная парамагнетизму Паули куперовских пар, выполнена Д. А. Хохловым при финансировании стипендией президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам # СП-437.2022.5. Также Д. А. Хохлов благодарит за поддержку фонд развития теоретической физики и математики БАЗИС.

1. S. Yonezawa, *Condensed Matter* **4**, 2 (2018).
2. F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1321 (2005).
3. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057(2011).
4. C. Kallin, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 042501 (2012).

5. V. P. Mineev, *Physica B Condens. Matter* **171**, 138 (1991).
6. L. Jiao, S. Howard, S. Ran, Z. Wang, J. O. Rodriguez, M. Sigrist, Z. Wang, N. P. Butch, and V. Madhavan, *Nature* **579**, 523 (2020).
7. S. R. Julian, in *Handbook of Superconductivity*, CRC Press, Boca Raton, Florida (2021), p. 316.
8. L. Zhao, C. A. Belvin, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, N. P. Armitage, and D. Hsieh, *Nat. Phys.* **13**, 250 (2017).
9. M. Sigrist and K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
10. X. Gong, M. Kargarian, A. Stern, D. Yue, H. Zhou, X. Jin, V. M. Galitski, V. M. Yakovenko, and J. Xia, *Sci. Adv.* **3**, e1602579 (2017).
11. V. P. Mineev, *Phys. Rev. B* **76**, 212501 (2007).
12. L. Fu and E. Berg, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 097001 (2010).
13. A. G. Lebed and O. Sepper, *JETP Lett.* **111**, 239 (2020).
14. R. P. Singh, A. D. Hillier, B. Mazidian, J. Quintanilla, J. F. Annett, D. M. Paul, G. Balakrishnan, and M. R. Lees, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 107002 (2014).
15. E. R. Schemm, W. J. Gannon, C. M. Wishne, W. P. Halperin, and A. Kapitulnik, *Science* **345**, 190 (2014).
16. L.-H. Hu, X. Wang, and T. Shang, *Phys. Rev. B* **104**, 054520 (2021).
17. G. E. Volovik, *JETP Lett.* **66**, 522 (1997).
18. A. P. Schnyder, P. M. R. Brydon, and C. Timm, *Phys. Rev. B* **85**, 024522 (2012).
19. C.-X. Liu, X.-L. Qi, H. J. Zhang, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. B* **82**, 045122 (2010).
20. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008).
21. A. Kamashev and I. A. Garifullin, *JETP Lett.* **113**, 194 (2021).
22. R. M. Lutchyn, J. D. Sau, and S. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 077001 (2010).
23. C. Beenakker, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4**, 113 (2013).
24. K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, and G. Qing Zheng, *Nature Phys.* **12**, 852 (2016).
25. R. Tao, Y.-J. Yan, X. Liu, Z.-W. Wang, Y. Ando, Q.-H. Wang, T. Zhang, and D.-L. Feng, *Phys. Rev. X* **8**, 041024 (2018).
26. L. Andersen, Z. Wang, T. Lorenz, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **98**, 220512 (2018).
27. S. Yonezawa, K. Tajiri, S. Nakata, Y. Nagai, Z. Wang, K. Segawa, Y. Ando, and Y. Maeno, *Nature Phys.* **13**, 123 (2016).
28. Y. Pan, A. M. Nikitin, G. K. Araizi, Y. K. Huang, Y. Matsushita, T. Naka, and A. de Visser, *Sci. Rep.* **6**, 28632 (2016).
29. M. P. Smlie, K. Willa, H. Claus, A. E. Koshelev, K. W. Song, W.-K. Kwok, Z. Islam, G. D. Gu, J. A. Schneeloch, R. D. Zhong, and U. Welp, *Sci. Rep.* **8**, 7666 (2018).

30. P. Neha, P.K. Biswas, T. Das, and S. Patnaik, *Phys. Rev. Materials* **3**, 074201 (2019).
31. Y. Qiu, K.N. Sanders, J. Dai, J.E. Medvedeva, W. Wu, P. Ghaemi, T. Vojta, and Y.S. Hor, arXiv:1512.03519 (2015).
32. T. Asaba, B.J. Lawson, C. Tinsman, L. Chen, P. Corbae, G. Li, Y. Qiu, Y.S. Hor, L. Fu, and L. Li, *Phys. Rev. X* **7**, 011009 (2017).
33. M.P. Smylie, K. Willa, H. Claus, A. Snezhko, I. Martin, W.-K. Kwok, Y. Qiu, Y.S. Hor, E. Bokari, P. Niraula, A. Kayani, V. Mishra, and U. Welp, *Phys. Rev. B* **96**, 115145 (2017).
34. D. Das, K. Kobayashi, M.P. Smylie, C. Mielke, T. Takahashi, K. Willa, J.-X. Yin, U. Welp, M.Z. Hasan, A. Amato, H. Luetkens, and Z. Guguchia, *Phys. Rev. B* **102**, 134514 (2020).
35. S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011).
36. N. Levy, T. Zhang, J. Ha, F. Sharifi, A.A. Talin, Y. Kuk, and J.A. Stroscio, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117001 (2013).
37. J. Shen, W.-Y. He, N.F.Q. Yuan, Z. Huang, C. w. Cho, S.H. Lee, Y.S. Hor, K.T. Law, and R. Lortz, *npj Quantum Mater.* **2**, 59 (2017).
38. A.Y. Kuntsevich, M.A. Bryzgalov, V.A. Prudkoglyad, V.P. Martovitskii, Y.G. Selivanov, and E.G. Chizhevskii, *New J. Phys.* **20**, 103022 (2018).
39. A.Y. Kuntsevich, M.A. Bryzgalov, R.S. Akzyanov, V.P. Martovitskii, A.L. Rakhmanov, and Y.G. Selivanov, *Phys. Rev. B* **100**, 224509 (2019).
40. M.I. Bannikov, R.S. Akzyanov, N.K. Zhurbina, S.I. Khaldeev, Y.G. Selivanov, V.V. Zavyalov, A.L. Rakhmanov, and A.Y. Kuntsevich, *Phys. Rev. B* **104**, L220502 (2021).
41. C.w. Cho, J. Shen, J. Lyu, O. Atanov, Q. Chen, S.H. Lee, Y.S. Hor, D.J. Gawryluk, E. Pomjakushina, M. Bartkowiak, M. Hecker, J. Schmalian, and R. Lortz, *Nature communications* **11**, 1 (2020).
42. E. Lahoud, E. Maniv, M.S. Petrushevsky, M. Naamneh, A. Ribak, S. Wiedmann, L. Petaccia, Z. Salman, K.B. Chashka, Y. Dagan, and A. Kanigel, *Phys. Rev. B* **88**, 195107 (2013).
43. A. Almoalem, I. Silber, S. Sandik, M. Lotem, A. Ribak, Y. Nitzav, A.Y. Kuntsevich, O.A. Sobolevskiy, Y.G. Selivanov, V.A. Prudkoglyad, M. Shi, L. Petaccia, M. Goldstein, Y. Dagan, and A. Kanigel, *Phys. Rev. B* **103**, 174518 (2021).
44. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
45. L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
46. K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M. Ye, J. Jiang, A. Kimura, E.E. Krasovskii, E.V. Chulkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076802 (2010).
47. R.S. Akzyanov and A.L. Rakhmanov, *Phys. Rev. B* **97**, 075421 (2018).
48. R.S. Akzyanov and A.L. Rakhmanov, *Phys. Rev. B* **99**, 045436 (2019).
49. J. Wang, K. Ran, S. Li, Z. Ma, S. Bao, Z. Cai, Y. Zhang, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, P. Čermák, A. Schneidewind, S.Y. Savrasov, X. Wan, and J. Wen, *Nat. Commun.* **10**, 2802 (2019).
50. P.M.R. Brydon, S. Das Sarma, H.-Y. Hui, and J.D. Sau, *Phys. Rev. B* **90**, 184512 (2014).
51. X. Wan and S.Y. Savrasov, *Nat. Commun.* **5**, 4144 (2014).
52. V. Moskalenko, *Fiz. Metal. Metalloved* **8**, 2518 (1959).
53. R.S. Akzyanov, D.A. Khokhlov, and A.L. Rakhmanov, *Phys. Rev. B* **102**, 094511 (2020).
54. R.S. Akzyanov, A.V. Kapranov, and A.L. Rakhmanov, *Phys. Rev. B* **102**, 100505(R) (2020).
55. L. Chiroli, *Phys. Rev. B* **98**, 014505 (2018).
56. D.A. Khokhlov and R.S. Akzyanov, *Phys. Rev. B* **104**, 214514 (2021).
57. L. Fu, *Phys. Rev. B* **90**, 100509(R) (2014).
58. A.P. Mackenzie, R.K.W. Haselwimmer, A.W. Tyler, G.G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 161 (1998).
59. Y. Dalichaouch, M.C. de Andrade, D.A. Gajewski, R. Chau, P. Visani, and M.B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3938 (1995).
60. P. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959).
61. R.S. Akzyanov, *Phys. Rev. B* **104**, 224502 (2021).
62. D.C. Cavanagh and P.M.R. Brydon, *Phys. Rev. B* **101**, 054509 (2020).
63. D. Dentelski, V. Kozii, and J. Ruhman, *Phys. Rev. Research* **2**, 033302 (2020).
64. T.H. Hsieh and L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 107005 (2012).
65. L. Hao and T.-K. Lee, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 105701 (2015).
66. L. Hao and C.S. Ting, *Phys. Rev. B* **96**, 144512 (2017).
67. L. Hao and T.K. Lee, *Phys. Rev. B* **83**, 134516 (2011).
68. J.W.F. Venderbos, V. Kozii, and L. Fu, *Phys. Rev. B* **94**, 094522 (2016).
69. J.W.F. Venderbos, V. Kozii, and L. Fu, *Phys. Rev. B* **94**, 180504(R) (2016).
70. L. Chiroli, F. de Juan, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **95**, 201110(R) (2017).
71. R.S. Akzyanov and A.L. Rakhmanov, *Phys. Rev. B* **104**, 094511 (2021).
72. L.D. Landau, E.M. Lifšic, E.M. Lifshitz, A.M. Kosevich, and L.P. Pitaevskii, *Theory of elasticity*, Elsevier, Amsterdam (1986), v. 7.
73. M.R. Brems, J. Paaske, A.M. Lunde, and M. Willatzen, *New J. Phys.* **20**, 053041 (2018).
74. G.E. Volovik, *The universe in a helium droplet*, OUP Oxford, Oxford (2003), v. 117.

75. G. E. Volovik, JETP Lett. **111**, 582 (2020).
76. G. E. Volovik, JETP Lett. **115**, 276 (2022).
77. C.-K. Chiu, J. C. Y. Teo, A. P. Schnyder, and S. Ryu, Rev. Mod. Phys. **88**, 035005 (2016).
78. A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, Phys. Rev. B **78**, 195125 (2008).
79. J. Schmidt, F. Parhizgar, and A. M. Black-Schaffer, Phys. Rev. B **101**, 180512(R) (2020).
80. A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
81. H. Nam, H. Chen, T. Liu, J. Kim, C. Zhang, J. Yong, T. R. Lemberger, P. A. Kratz, J. R. Kirtley, K. Moler, P. W. Adams, A. H. MacDonald, and C.-K. Shih, Proceedings of the National Academy of Sciences **113**, 10513 (2016).
82. A. Cavallin, V. Sevriuk, K. N. Fischer, S. Manna, S. Ouazi, M. Ellguth, C. Tusche, H. L. Meyerheim, D. Sander, and J. Kirschner, Surface Science **646**, 72 (2016).
83. Z. Xu, X. Guo, M. Yao, H. He, L. Miao, L. Jiao, H. Liu, J. Wang, D. Qian, J. Jia, W. Ho, and M. Xie, Adv. Mater. **25**, 1557 (2013).
84. H. Li, S. Yu, Y. Li, A. I. Channa, H. Ji, J. Wu, X. Niu, and Z. Wang, Appl. Phys. Lett. **115**, 041602 (2019).