

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»
В.о. зав. кафедри фізики
низьких температур
проф. Шкловський В.О. _____
«_____» грудня 2025 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК _____
«_____» грудня 2025 р.

Стрижак Володимир Олександрович

Температурна залежність опору NbSe₂ в полях до 8 Тесла

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – фізика та астрономія освітньо - професійної програми – «фізика».

Науковий керівник: кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики низьких температур Петренко Є. В.

Науковий консультант: доктор філософії, науковий співробітник центру низьких температур Інституту експериментальної фізики
Йозеф Качмарчик

Рецензент: завідуючий відділу мікроконтактної спектроскопії Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАНУ, кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник Терехов А. В.

Харків – 2025

АНОТАЦІЯ

Стрижак В. О. Температурна залежність опору NbSe₂ в полях до 8 Тесла. – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2025. – 37 с. – Рис. 13. – Таблиць 1.

У цій роботі визначено температурну залежність верхніх критичних магнітних полів нецентросиметричного надпровідника 4H_a-NbSe₂. Для цього були виміряні поздовжній та поперечний електричні опори монокристалів у інтервалі температур поблизу надпровідного переходу за наявності зовнішнього магнітного поля до 8 Тл. Отримані експериментальні дані проаналізовано за допомогою лінійного наближення, а також у рамках теоретичних моделей Гінзбурга–Ландау та Вертхамера–Гельфанда–Гоенберга. У разі прикладання магнітного поля паралельно площині ab-кристала верхнє критичне магнітне поле майже утричі перевищує межу Паулі. Параметр анізотропії, визначений як відношення поперечної та поздовжньої довжин когерентності, виявився досить великим і оцінюється приблизно у шість відповідно до лінійного наближення, яке дає найменше значення серед трьох розглянутих підходів.

Ключові слова: надпровідність, куперівські пари, межа Паулі, електричний опір, локалізація, верхнє критичне поле, довжина когерентності.

ABSTRACT

Stryzhak V. O. Temperature dependence of resistance of NiSe₂ in fields up to 8 Tesla. – Manuscript.

Thesis for the educational qualification level «Master» in speciality 104 – «physics and astronomy». – Kharkiv: V.N. Karazin Kharkiv National University, 2025. – 37 p. – Fig. 13. – Tabl. 1.

In this work, we determine the temperature dependence of the upper critical fields of the noncentrosymmetric superconductor 4H_a-NbSe₂. To accomplish this, the in-plane and out-of-plane electrical resistances of single crystals were measured near the superconducting transition under applied magnetic fields up to 8 T. The resulting experimental data were analyzed using a simple linear fit as well as the Ginzburg–Landau and Werthamer–Helfand–Hohenberg theoretical approaches. When the magnetic field is applied parallel to the ab-plane of the crystal, the upper critical magnetic field exceeds the Pauli limit by nearly a factor of three. The anisotropy parameter, defined as the ratio of the out-of-plane to in-plane coherence lengths, is found to be relatively large and is estimated to be approximately six according to the linear fit, which gives the lowest value among the three fitting methods considered.

Key words: superconductivity, Cooper pairs, Pauli paramagnetic limit, electrical resistance, upper critical field, coherence length.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. Теоретична частина	8
1.1. Явище надпровідності	8
1.2. Надпровідники першого і другого роду	10
1.2.1. Надпровідники першого роду	11
1.2.2. Надпровідники другого роду.....	12
1.3. Механізми руйнування куперівських пар у зовнішньому магнітному полі	15
1.3.1. Орбітальний механізм руйнування куперівських пар	15
1.3.2. Спіновий (парамагнітний) механізм руйнування куперівських пар	16
1.3.3. Взаємодія орбітального та парамагнітного ефектів	16
1.4. Надпровідники Ізінга та надпровідність у NbSe ₂	18
1.4.1. Фізична природа надпровідності Ізінга	18
1.4.2. Структура та властивості NbSe ₂	20
1.4.3. Структура та властивості NbSe ₂	21
2. Деталі експерименту.....	22
3. Результати та їх обговорення	24
3.1. Результати та їх обговорення	24
3.2. Вплив магнітного поля на опір зразків області надпровідного переходу...	26
3.3. Аналіз верхніх критичних полів в 4H _a -NbSe ₂	28
ВИСНОВКИ.....	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	34

ВСТУП

Двовимірні (2D) системи дозволяють реалізовувати унікальні квантові явища, недосяжні у звичайному тривимірному (3D) світі. Наприклад, у звичайних об'ємних надпровідниках зовнішнє магнітне поле може руйнувати куперівські пари через орбітальний механізм розриву пар. Це відбувається, коли магнітне поле діє на заряд електронів куперівської пари. Куперівська пара розривається, коли наведена сила Лоренца перевищує силу зв'язку. Однак при зменшенні розмірності надпровідника, двовимірна система в паралельному магнітному полі виявляється нечутливою до так званого орбітального механізму розриву пар.

У цьому випадку єдиним залишковим механізмом руйнування пар є спіновий; куперівська пара руйнується внаслідок вирівнювання обох її антипаралельних спінів уздовж напрямку магнітного поля під дією ефекту Зеємана. Мінімальне поле, необхідне для спінового розриву пар, відоме як парамагнітна межа Паулі B_P . Для матеріалів з незначним спін-орбітальним розсіюванням воно становить [1–3]:

$$B_P = \frac{\Delta}{\sqrt{2}\mu_B} = \frac{1.764k_B T_c}{\sqrt{2}\mu_B} \approx 1.86T_c [T / K]$$

де Δ – надпровідна енергетична щільність, μ_B – магнетон Бора, k_B – стала Больцмана, а T_c – критична температура надпровідного переходу. Крім того, у 2D надпровіднику з площинною дзеркальною симетрією спіни куперівських пар зафіксовані перпендикулярно до площини. Також за сильної спін-орбітальної взаємодії порушення інверсійної симетрії призводить до зняття виродження Крамерса. Унаслідок цього електрони з протилежними імпульсами, що утворюють куперівську пару, зазнають дії протилежних ефективних внутрішніх зеєманівських полів. Це запобігає спіновому розриву пар навіть за зовнішніх магнітних полів, що перевищують межу Паулі B_P [4–6]. Це явище, відоме під назвою ізінгівська надпровідність, або надпровідність Ізінга, (Ising superconductivity, IS), було експериментально продемонстровано і теоретично пояснено в нецентросиметричних 2D-надпровідниках [7–9]. У типовому прикладі

– моношарі NbSe_2 – паралельне критичне поле B_{c2} перевищує межу Паулі більш ніж у сім разів.

Можливо, більш захопливою, ніж підвищена стійкість до магнітних полів, є потенційна можливість застосування ізінгівської надпровідності для реалізації різноманітних екзотичних явищ, таких як андріївське відбиття з рівними спінами [10], топологічна надпровідність [11–14] і ферміони Майорани [10,15,16].

Попри свою виняткову природу, передбачуване обмеження до 2D-структур ускладнює її практичне застосування, а також поглиблений аналіз у порівнянні зі звичайними тривимірними матеріалами. Об'ємні матеріали, як правило, більш стабільні, легко масштабуються і доступні для більшого спектру наукових аналітичних методів. Однак, у багатошарових структурах NbSe_2 ізінгівська надпровідність поступово пригнічується і вже через кілька шарів зникає повністю (в основному за рахунок відновленого виродження Крамерса) [7].

Хоча у чистому об'ємному кристалі $2\text{H}_a\text{-NbSe}_2$ ізінгівська надпровідність не проявляється, орбітальний механізм розриву пар залишається неефективним, коли шари паралельні до прикладеного магнітного поля. У такій конфігурації надпровідність витримує поля приблизно до B_p . Шарувата структура об'ємного матеріалу, у якій сусідні ab -площини з'єднані між собою ван-дер-ваальсівською взаємодією, забезпечує збереження двовимірного ефекту навіть в об'ємі [17–22]. І навпаки, в ортогональній геометрії надпровідність зникає при полях, значно менших за B_p .

Виникає закономірне питання: чи можна зберегти ізінгівську надпровідність в об'ємному матеріалі? Низка нещодавніх і більш ранніх досліджень підтверджують це. Найпростіший шлях полягає у електронному розв'язанні шарів надпровідного дихалькогеніду перехідного металу (ДПМ) шляхом інтеркаляції, що призводить до порушення інверсійної симетрії та, відповідно, до ефективного усунення виродження Крамерса [23–36]. Мікроскопічний механізм, що лежить в основі такого захисту ізінгівської надпровідності, був з'ясований у роботі [37]. В ній досліджувалися невідповідні

(misfit) монокристали $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)$ з температурою надпровідного переходу $T_c = 1.3 \text{ K}$ і $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2$ з $T_c = 5.3 \text{ K}$, що складаються з інтеркальованих моношарів і двошарів NbSe_2 . Сумісна дія переносу заряду від LaSe до NbSe_2 , дефектів, зменшення міжшарової тунельної провідності між надпровідними шарами NbSe_2 та особливостей їхнього укладання забезпечує виникнення ізінгівської надпровідності в цих об'ємних сполуках, що значно перевищує B_p .

Однак попередні дослідження [38–42] вказують на те, що нецентросиметричні політипи 4H_a ДПМ [43], що складаються з сусідніх моношарів ДПМ без будь-якої інтеркаляції, також можуть порушувати межу Паулі.

Тим не менш, ці дослідження не в повній мірі враховують тривимірну природу таких матеріалів і застосовують експериментальні методи, які не дають переконливих доказів існування тривимірної ізінгівської надпровідності. Фактично, чисто двовимірні паразитні ефекти, такі як поверхнева надпровідність та перколяційний транспорт, можуть імітувати справжню надпровідність у пластинчастих надпровідниках. Розділені 2D шари, у яких у магнітному полі, паралельному шарам, формуються джозефсонівські вихори, можуть суттєво впливати на визначення верхнього критичного магнітного поля за допомогою транспортних вимірювань. Оцінки екстремальних верхніх критичних полів у цих 4H_a політипах ґрунтуються на транспортних вимірюваннях. Як показано в низці досліджень, обидві системи з екстремальним паралельним $B_{c2} - (\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)$ [44], а також $\text{Ba}_{0.75}\text{CITaSe}_2$ [31] – можна розглядати як стеки 2D надпровідних площин з міжшаровим джозефсонівським зв'язком, де джозефсонівські вихори проникають між площинами. У такому випадку спостерігаються широкі резистивні переходи від надпровідного до нормального стану, і визначення паралельного B_{c2} стає неоднозначним. Щоб переконливо довести порушення межі Паулі в неінтеркальованих об'ємних ДПМ, ми оцінили верхні критичні магнітні поля $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$ за допомогою вимірювання опору і показуємо, що паралельне B_{c2} досягає значень, які майже в 3 рази перевищують B_p .

1. Теоретична частина

1. 1. Явище надпровідності

Надпровідність – це фізичне явище, за якого матеріал при зниженні температури нижче певного критичного значення повністю втрачає електричний опір і починає проводити електричний струм без втрат енергії. Іншими словами, у надпровідному стані електрони рухаються крізь кристалічну ґратку без розсіяння, що робить можливим безперервне протікання струму протягом дуже тривалого часу без прикладання зовнішньої напруги. Це одне з найвражаючих і найзагадковіших відкриттів у фізиці твердого тіла, яке має як фундаментальне, так і прикладне значення.

Явище надпровідності було вперше відкрите у 1911 році нідерландським фізиком Гейке Камерлінгом Оннесом під час дослідження електричного опору ртуті при температурах, близьких до абсолютного нуля (рис. 1.1.). Він виявив, що при температурі близько 4,2 К опір ртуті раптово зникає. Це означало, що речовина перейшла у новий, раніше невідомий стан – надпровідний. Надалі виявилось, що таку поведінку демонструють і багато інших металів і сплавів.

Характерною особливістю надпровідності є наявність певної критичної температури T_c , нижче якої матеріал переходить у надпровідний стан. Крім того, існують також критичне магнітне поле H_c критична густина струму j_c , перевищення яких призводить до руйнування надпровідності. Таким чином, надпровідність існує лише в певному діапазоні температур, полів і струмів.

Одним із найважливіших проявів надпровідності є ефект Мейснера–Оксенфельда, відкритий у 1933 році. Він полягає в тому, що надпровідник не лише не пропускає магнітне поле всередину, але й активно його витісняє. Це означає, що у надпровідному стані матеріал є ідеальним діамагнетиком. Якщо звичайний метал лише частково екранує зовнішнє поле, то надпровідник при переході у надпровідний стан повністю витісняє магнітний потік зі свого об'єму. Саме ця властивість відрізняє надпровідність від простої відсутності опору.

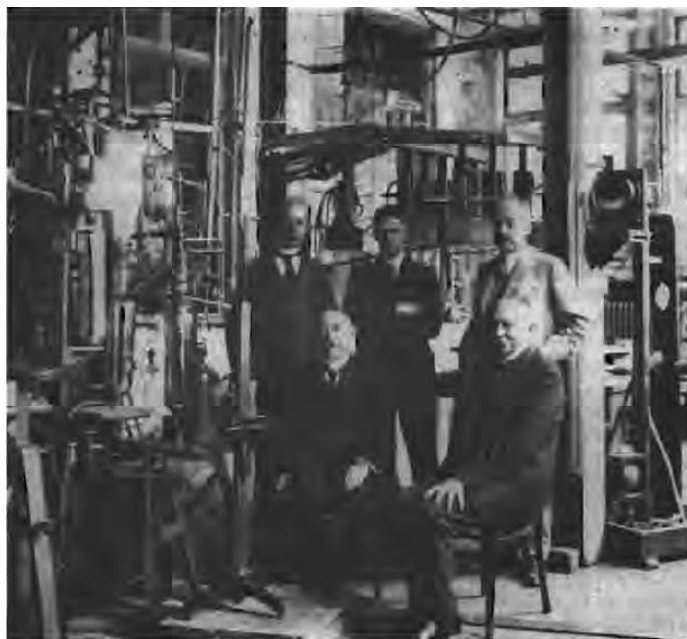


Рис. 1.1. Камерлінг-Оннес (сидить попереду справа) та його колеги у Лейденській лабораторії.

Фізична природа надпровідності довгий час залишалася незрозумілою. Тільки у 1957 році американські фізики Джон Бардин, Леон Купер і Джон Шріффер запропонували теоретичну модель, відому як БКШ-теорія. Згідно з нею, при дуже низьких температурах електрони у металі можуть утворювати зв'язані пари – так звані куперівські пари. Ці пари виникають завдяки взаємодії електронів через коливання кристалічної ґратки (фонони). На відміну від окремих електронів, куперівські пари мають енергію нижчу, ніж звичайний електронний стан, і можуть рухатися узгоджено без розсіяння, утворюючи конденсат.

Куперівські пари – це колективний стан великої кількості електронів, що описується єдиною хвильовою функцією. Завдяки цьому всі електрони поведуться когерентно, як одне ціле. Це і є головна причина того, що струм у надпровіднику не зникає: при спробі розсіяти окремий електрон необхідно розірвати всю пару, а на це потрібна енергія, якої немає при низьких температурах.

Окрім ідеальної провідності й діамagnetизму, надпровідність має ще кілька унікальних властивостей. Серед них – квантованість магнітного потоку, коли магнітне поле, що проникає у надпровідник, може існувати лише у вигляді дискретних квантів потоку. Це явище лежить в основі роботи таких пристроїв, як SQUID – надпровідні квантові інтерферометри, які використовуються для надточних вимірювань магнітних полів.

Із розвитком технологій було відкрито нові класи матеріалів із високими температурами переходу в надпровідний стан, так звані високотемпературні надпровідники (ВТНП). Якщо для звичайних металів критична температура становить кілька кельвінів, то для ВТНП вона може перевищувати 100 К, що дозволяє працювати при температурах рідкого азоту (77 К). Це відкрило шлях до практичного застосування надпровідності в енергетиці, транспорті, медицині та науці.

Сучасні дослідження надпровідності охоплюють вивчення її квантових властивостей, впливу магнітних полів, тиску та структури матеріалу на критичні параметри. Надпровідність залишається однією з найцікавіших тем сучасної фізики, оскільки поєднує фундаментальні квантові ефекти з перспективами реальних технологічних застосувань – від магнітної левітації й надшвидких обчислень до створення квантових комп'ютерів.

1. 2. Надпровідники першого і другого роду

Надпровідні матеріали поділяють на два основних типи – надпровідники першого роду та надпровідники другого роду. Такий поділ пов'язаний із тим, як саме ці матеріали реагують на зовнішнє магнітне поле, а також із характером переходу з надпровідного стану у нормальний. Обидва типи демонструють основні властивості надпровідності – зникнення електричного опору та ефект Мейснера–Оксенфельда, однак проявляють їх по-різному при дії магнітного поля.

1. 2. 1. Надпровідники першого роду

Надпровідники першого роду – це, як правило, чисті елементарні метали, такі як ртуть, свинець, олово, цинк, алюміній тощо. Для них характерний повний ефект Мейснера, тобто повне витіснення магнітного поля з об'єму зразка при переході у надпровідний стан. Однак у певному критичному значенні магнітного поля H_c цей стан різко руйнується, і матеріал одразу переходить у нормальний стан (рис. 1. 2.).

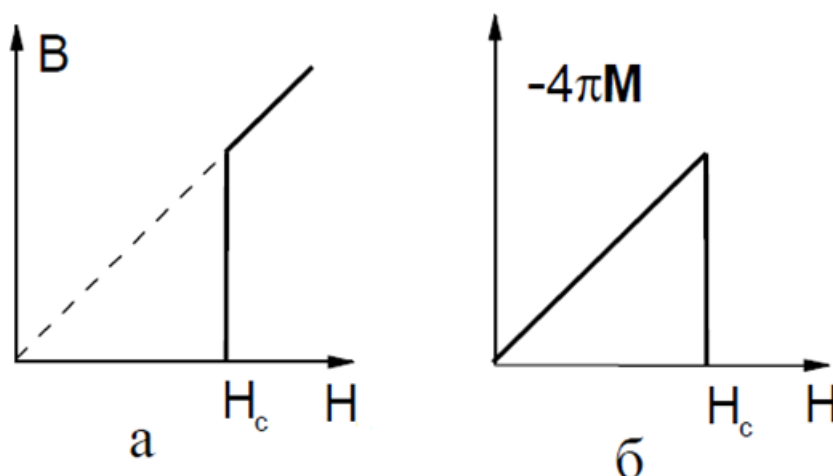


Рис. 1. 2. Типова залежність магнітної індукції (а) та намагніченості (б) всередині надпровідників першого роду від прикладеного зовнішнього магнітного поля.

Такий перехід є фазовим переходом першого роду, оскільки він супроводжується стрибкоподібною зміною магнітної індукції та виділенням (або поглинанням) прихованої теплоти. При цьому існування проміжного стану між надпровідністю та нормальним станом можливе лише у випадку неоднорідного розподілу магнітного поля, коли зразок частково містить нормальні області, а частково – надпровідні.

Для надпровідників першого роду характерні такі основні параметри:

- критична температура T_c , нижче якої виникає надпровідність;
- критичне поле H_c , при досягненні якого надпровідність повністю зникає;

– лондонівська глибина проникнення Лондона λ , на яку проникає магнітне поле у надпровідник;

– довжина когерентності ξ , тобто розмір області, у межах якої електронна пара зберігає фазову когерентність.

Співвідношення між цими двома довжинами (λ і ξ) визначає тип надпровідника. Якщо $\lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$, то матеріал належить до надпровідників першого роду. Це означає, що поверхнева енергія на межі між надпровідною та нормальною областями є додатною, і система прагне уникнути утворення проміжних областей – тому перехід є різким.

Через невеликі критичні поля (зазвичай до кількох сотень гаусів) надпровідники першого роду мають обмежене практичне застосування. Їх основна цінність полягає у фундаментальних дослідженнях механізмів надпровідності та перевірці теоретичних моделей.

1. 2. 2. Надпровідники другого роду

На відміну від першого типу, надпровідники другого роду характеризуються більш складною поведінкою у магнітному полі. До них належать переважно сплави, оксиди, сполуки з високою температурою переходу, а також більшість сучасних технічних надпровідників (ніобій-титан, ніобій-олово, купрати, залізні арсеніди тощо).

Для таких матеріалів існують два критичні поля: нижнє H_{c1} і верхнє H_{c2} (рис. 1. 3).

– При $H < H_{c1}$ надпровідник повністю витісняє магнітне поле – спостерігається ідеальний ефект Мейснера.

– При $H > H_{c2}$ надпровідність зникає, і матеріал переходить у нормальний стан.

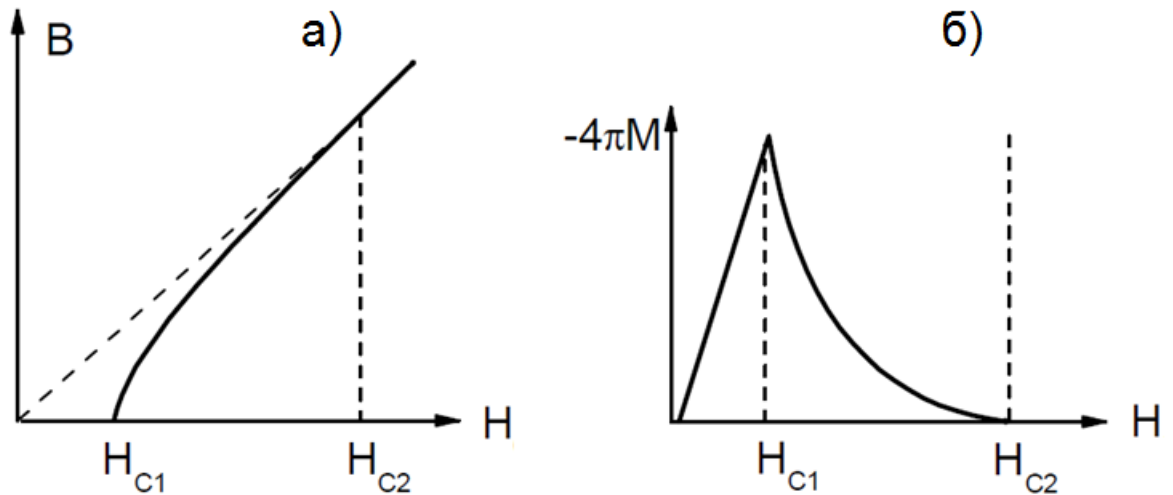


Рис. 1. 3. Типова залежність магнітної індукції (а) та намагніченості (б) всередині надпровідників другого роду від прикладеного зовнішнього магнітного поля.

– У проміжному діапазоні $H_{c1} < H < H_{c2}$ надпровідник перебуває у так званому змішаному стані (стан Абрикосова), коли магнітне поле частково проникає в матеріал у вигляді окремих вихорів магнітного потоку (рис. 1.4.).

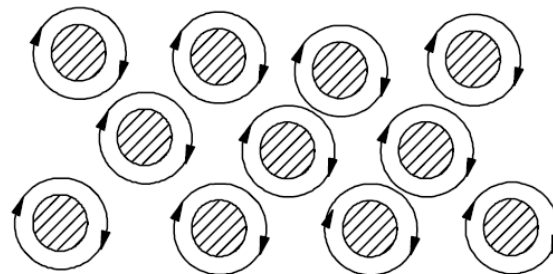


Рис. 1. 4. Схематичне зображення вихорів Абрикосова в надпровідниках другого роду.

Кожен вихор несе один квант магнітного потоку $\Phi_0 = h/2e$, а навколо його осі циркулює надпровідний струм, який екранує поле. Всередині ядра вихору надпровідність зникає, а поза ним – зберігається. При збільшенні магнітного поля густина вихорів зростає, і вони утворюють впорядковану ґратку, відому як ґратка Абрикосова.

У надпровідниках другого роду поверхнева енергія між надпровідною та нормальною фазами є від'ємною, що робить вигідним утворення меж і дозволяє співіснування двох фаз. Цим пояснюється плавний характер переходу у нормальний стан і наявність змішаного стану.

Умовою для надпровідників другого роду є $\lambda/\xi > 1/\sqrt{2}$, тобто довжина проникнення магнітного поля значно перевищує довжину когерентності. Це означає, що надпровідний стан менш «жорсткий» і більш чутливий до локальних впливів поля, але водночас більш стабільний при високих магнітних полях.

Саме надпровідники другого роду мають велике практичне значення, адже їхнє верхнє критичне поле може досягати десятків і навіть сотень тесла. Вони застосовуються для виготовлення потужних електромагнітів, надпровідних кабелів, елементів прискорювачів частинок тощо.

Крім того, у надпровідниках другого роду проявляється низка квантових ефектів – зокрема, квантовані осциляції опору, явища, пов'язані з фазовими переходами у змішаному стані. Ці ефекти активно досліджуються, оскільки вони відкривають шлях до розуміння нових типів надпровідності, таких як високотемпературна чи некласична (не-БКШ-типу) надпровідність.

Таким чином, надпровідники першого і другого роду відрізняються як за мікроскопічними властивостями, так і за макроскопічною поведінкою в магнітному полі. Надпровідники першого роду демонструють повне витіснення поля та різкий перехід у нормальний стан, тоді як надпровідники другого роду мають ширший діапазон стабільності надпровідності і дозволяють проникнення магнітного потоку у вигляді вихорів. Саме матеріали другого роду визначають сучасний етап розвитку надпровідних технологій і залишаються предметом інтенсивних досліджень у фізиці твердого тіла.

1. 3. Механізми руйнування куперівських пар у зовнішньому магнітному полі

При прикладанні зовнішнього магнітного поля до надпровідного матеріалу відбувається поступове пригнічення надпровідного стану. Основна причина цього полягає у впливі магнітного поля на куперівські електронні пари, які є носіями надпровідного струму (Рис. 1. 5. а). За відсутності спин-орбітальної взаємодії розрізняють два основні механізми руйнування куперівських пар: орбітальний та спіновий (парамагнітний).

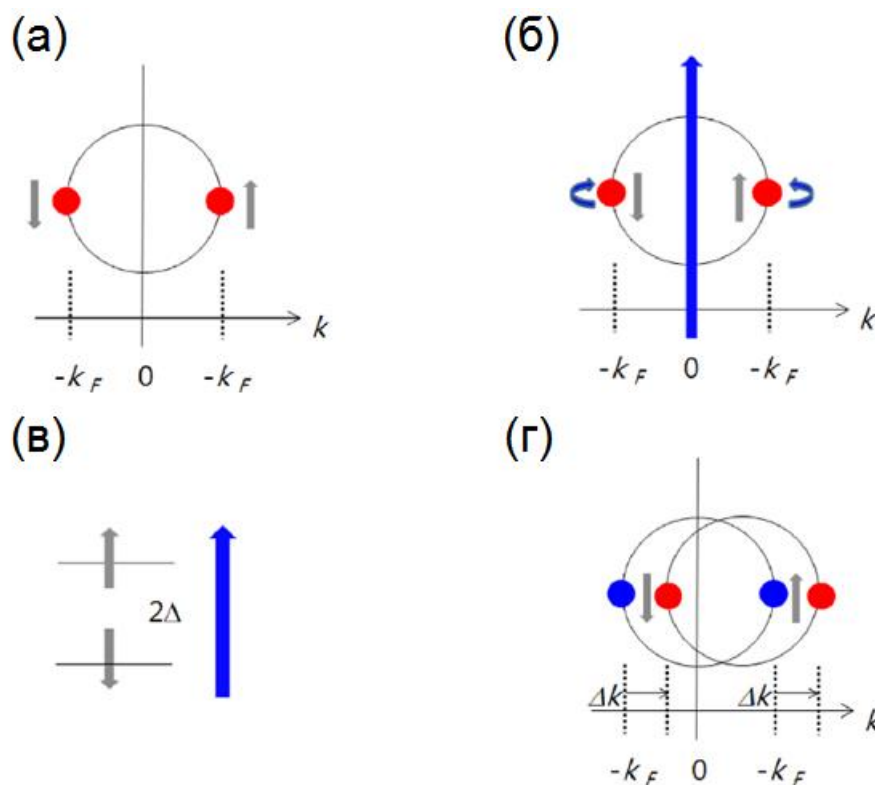


Рис. 1. 5. (а) Куперівська пара, (б) орбітальний механізми руйнування куперівських пар, (в) парамагнітний механізм руйнування куперівських пар та (г) стан ФФЛО.

1. 3.1. Орбітальний механізм руйнування куперівських пар

Перший механізм пов'язаний з орбітальним рухом електронів у магнітному полі (Рис. 1. 5. б). Відомо, що заряджені частинки, зокрема електрони, які рухаються в магнітному полі, зазнають дії сили Лоренца, що змушує їх рухатись по кругових траєкторіях у площині, перпендикулярній до

напрямку поля. У надпровідному стані електрони об'єднані у куперівські пари з протилежними імпульсами та спінами, завдяки чому сумарний імпульс пари дорівнює нулю. Проте, під дією зовнішнього магнітного поля ці електрони здійснюють зустрічні орбітальні рухи, що призводить до поступового руйнування когерентного стану пари. Таким чином, зовнішнє магнітне поле через орбітальний ефект може порушувати стабільність куперівських пар, зменшуючи енергію надпровідної конденсації.

Орбітальний ефект також безпосередньо пов'язаний із проникненням магнітного потоку в надпровідник у вигляді квантованих магнітних вихорів. У змішаному стані (стан Абрикосова) кожен вихор містить одиничний квант магнітного потоку, навколо якого циркулює надпровідний струм. Ці струми створюють магнітні поля, що діють на куперівські пари через силу Лоренца, зменшуючи ефективну енергію спарювання. Коли кінетична енергія, асоційована з орбітальним рухом електронів, перевищує енергію конденсації куперівських пар, надпровідність зникає, і матеріал переходить у нормальний стан.

Орбітальний механізм визначає критичне магнітне поле H_{c2}^{orb} , вище якого надпровідний стан не може існувати. У більшості класичних надпровідників саме орбітальний ефект є головною причиною руйнування надпровідності в сильних магнітних полях. Він також відповідає за утворення специфічних структур вихорів і за анізотропію критичного поля в матеріалах зі складною кристалічною симетрією.

1. 3.2. Спіновий (парамагнітний) механізм руйнування куперівських пар

Другий важливий механізм пов'язаний зі спіноювою поляризацією електронів під дією зовнішнього магнітного поля – так званий парамагнітний або Зеєманівський ефект (Рис. 1. 5. в). Магнітне поле взаємодіє з магнітними моментами електронів, що призводить до розщеплення енергетичних рівнів за спіном. Це явище описується енергією Зеємана, яка має вигляд

$$E = g\mu_B B \cdot S$$

$$S = \pm \frac{1}{2} \rightarrow E_{\pm} = \frac{1}{2} g\mu_B B$$

Тут E – енергетичний рівень, g – фактор Ланде, S – спін електрона, μ_B – магнетон Бора, B – індукція зовнішнього магнітного поля.

Куперівська пара складається з двох електронів із протилежними спінами ($\uparrow\downarrow$), сумарний спін яких дорівнює нулю. Проте у присутності магнітного поля енергія електронів з паралельними і антипаралельними спінами змінюється по-різному, і між ними виникає енергетична різниця. Якщо ця різниця перевищує енергію спарювання (надпровідну щілину 2Δ), куперівські пари розриваються, що призводить до зникнення надпровідного стану. Внаслідок цього спостерігається спінова поляризація електронного газу, при якій спіни вирівнюються вздовж напрямку магнітного поля, і матеріал переходить у нормальний парамагнітний стан.

1. 3. 3. Взаємодія орбітального та парамагнітного ефектів

У реальних надпровідниках ці два механізми – орбітальний і спіновий – зазвичай діють одночасно. Взаємозв'язок між ними характеризується так званим параметром Макі (α_M), який відображає відносний внесок орбітального та парамагнітного механізмів у руйнування надпровідності. Якщо параметр Макі малий ($\alpha_M < 1$), домінує орбітальний ефект, тоді як при великих значеннях ($\alpha_M > 1$) основну роль відіграє парамагнітне розщеплення спінів.

Для більшості звичайних надпровідників орбітальний ефект є визначальним фактором, який обумовлює перехід у нормальний стан при високих магнітних полях. Водночас у системах із сильною спіноюю взаємодією або у випадку надпровідників з високим ступенем чистоти (де вплив орбітального розсіяння зменшений) парамагнітний ефект може відігравати істотну роль. У таких матеріалах можливе існування нестандартних станів надпровідності, зокрема фаз типу Фулде–Феррелла–Ларкіна–Овчинникова

(ФФЛО), в яких параметр порядку стає просторово модульованим унаслідок спінової поляризації електронів (Рис. 1. 5. г).

Отже, руйнування куперівських пар у магнітному полі є результатом складної взаємодії орбітального руху та спінової поляризації електронів. Розуміння співвідношення між цими ефектами має важливе значення для пояснення властивостей надпровідників у сильних магнітних полях і визначення меж стабільності надпровідного стану.

1. 4. Надпровідники Ізінга та надпровідність у NbSe₂

У сучасній фізиці твердого тіла активно вивчаються нові класи надпровідників, у яких квантові ефекти проявляються нетрадиційним чином. Одним із таких класів є надпровідники Ізінга (Ising superconductors) – матеріали, у яких спостерігається особливий тип спінового захисту надпровідного стану, що робить їх стійкими до дії сильних магнітних полів. Цей тип надпровідності характерний переважно для двовимірних шаруватих матеріалів, у яких присутній сильний спин-орбітальний зв'язок і відсутня інверсійна симетрія.

1. 4. 1. Фізична природа надпровідності Ізінга

Назва «надпровідність Ізінга» походить від моделі Ізінга в статистичній фізиці, яка описує спінові системи, спіни яких орієнтовані вздовж одного певного напрямку (наприклад, «вгору» або «вниз»). У надпровідниках Ізінга електрони утворюють куперівські пари, спіни яких жорстко фіксовані вздовж осі, перпендикулярної до площини шару. Така фіксація виникає завдяки внутрішньому ефективному магнітному полю, яке утворюється за допомогою сильної спин-орбітальної взаємодії, яка замикає спіни електронів у певному напрямку (рис. 1. 6.).

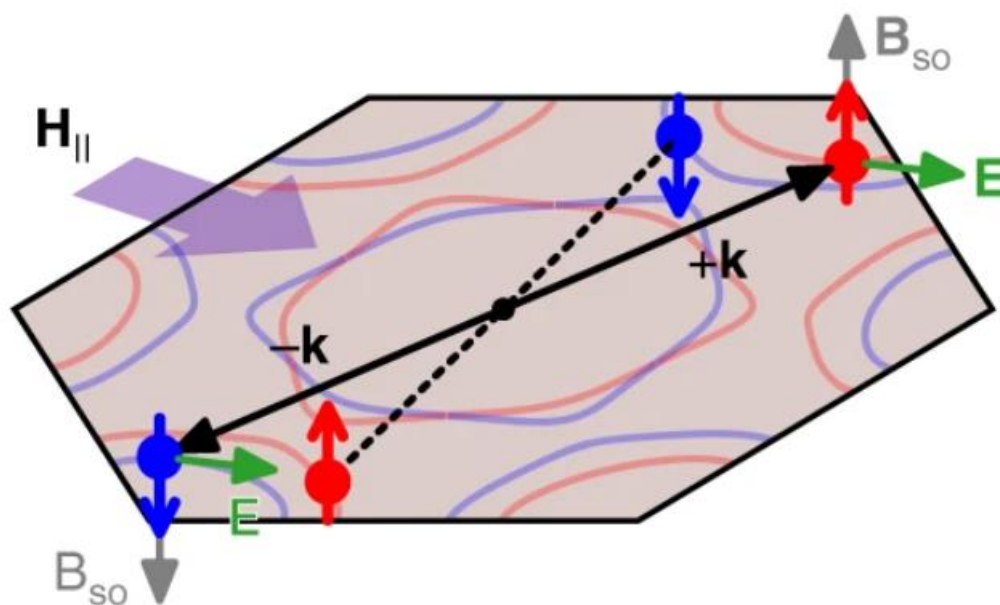


Рис. 1. 6. Електрони у долинах K та K' мають спіни, зафіксовані у напрямку, перпендикулярному до площини, внаслідок ефективного поля $B_{so} \propto E \times k$, яке виникає через плоске кристалічне поле та імпульс. Прямі чорні лінії з'єднують пари, пов'язані операцією обернення часу.

У звичайних надпровідниках, коли прикладається зовнішнє магнітне поле, воно діє на спіни електронів і може розірвати куперівські пари за рахунок ефекту Зеемана. Проте в надпровідниках Ізінга цей механізм майже не спрацьовує: спіни пари вже «захищені» внутрішнім полем, спрямованим перпендикулярно до площини матеріалу. Тому навіть при великих зовнішніх полях, орієнтованих у площині шару, куперівські пари залишаються стабільними.

Це призводить до того, що критичне магнітне поле $H_{c2}^{\parallel}$, прикладене паралельно площині шару, може в кілька разів перевищувати парамагнітну межу Паулі (Pauli limit), яка визначає максимальне поле, здатне зруйнувати надпровідність у звичайних матеріалах. Саме така надзвичайна стійкість надпровідного стану до магнітного поля є головною відмінною рисою надпровідників Ізінга.

1. 4. 2. Структура та властивості NbSe₂

Одним із найвідоміших представників надпровідників Ізінга є диселенід ніобію (NbSe₂) – шаруватий перехідний металодихалькогенід (transition metal dichalcogenide, TMD). Його кристалічна структура складається з шарів Nb, розташованих між двома шарами Se, утворюючи тришарову комірку типу Se–Nb–Se. Шари з'єднані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, завдяки чому NbSe₂ можна злущувати до стану окремих моношарів – подібно до графену (рис. 1. 7).

У масивному вигляді NbSe₂ є добре відомим надпровідником із критичною температурою $T_c \approx 7.2$ К. Крім того, при температурах близько 33 К у ньому спостерігаються хвилі зарядової густини (charge density wave, CDW) – періодична модуляція електронної густини, що співіснує з надпровідним станом. Ця взаємодія між хвилями зарядової густини і надпровідністю робить NbSe₂ одним із найцікавіших об'єктів для вивчення колективних квантових явищ у твердих тілах.

Коли NbSe₂ зменшується до одного або кількох шарів, його властивості змінюються радикально. Через відсутність інверсійної симетрії у моношарі виникає сильне спин-орбітальне розщеплення зон поблизу точок К та К' у зонній структурі. Це призводить до того, що електрони з протилежними імпульсами мають спіни, орієнтовані у протилежних напрямках уздовж осі z. Саме ця особливість лежить в основі ізінгового спінового захисту куперівських пар у NbSe₂.

Експериментально встановлено, що у моношаровому NbSe₂ критичне магнітне поле, прикладене в площині шару, може перевищувати 35 тесла, тобто більш ніж у 6–8 разів перевищує парамагнітну межу. Для порівняння, звичайні надпровідники втрачають надпровідність уже при полях близько 5 тесла. Такий високий рівень стійкості пов'язаний саме з тим, що спіни куперівських пар міцно «прив'язані» до кристалічної осі й не можуть легко орієнтуватися у напрямку прикладеного поля.

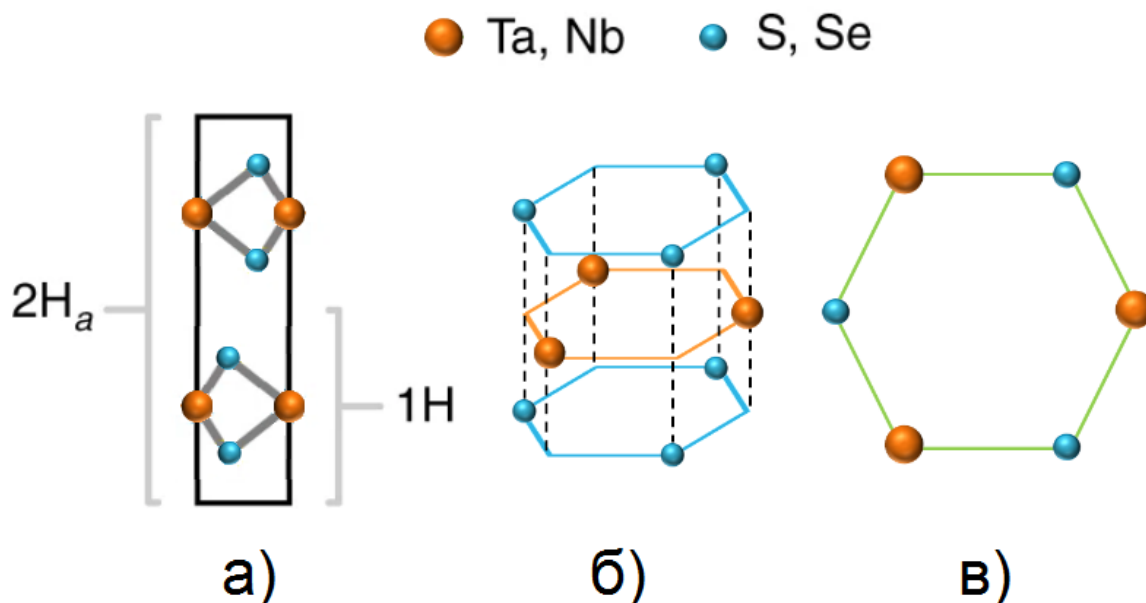


Рис. 1. 7. Кристалічна структура $2H_x\text{-MX}_2$ (де атоми перехідного металу розташовані один над одним уздовж осі c): а) вигляд уздовж напрямку $[100]$ для $M \in \{\text{Nb}, \text{Ta}\}$ та $X \in \{\text{S}, \text{Se}\}$, із позначеною підструктурою 1H (моношар), б) моношар в об'ємному вигляді, в) вид на моношар згори.

1. 4. 3. Енергетична щілина та спінова структура

У NbSe_2 надпровідна щілина має анізотропний характер і може змінюватися залежно від напрямку у k -просторі. Дослідження методом скануючої тунельної спектроскопії (STS) показали, що існують дві надпровідні щілини, пов'язані з різними електронними підзонами, що свідчить про багатозонну надпровідність. Така поведінка аналогічна до систем, де кілька електронних зон одночасно беруть участь у формуванні куперівських пар.

Ще однією важливою особливістю є те, що у NbSe_2 надпровідність може співіснувати з ефектами спінової поляризації без руйнування пари. Це пояснюється тим, що у присутності сильного спін-орбітального зв'язку спіни куперівських пар не є строго антипаралельними, як у звичайній s -хвильовій надпровідності, а частково нахилені відносно один одного. У результаті виникає

змішаний тип надпровідності, який має як singlet-, так і triplet-компоненти хвильової функції.

Цей механізм відкриває нові можливості для реалізації спін-поляризованих надпровідних струмів, що мають потенціал для використання у спінтроніці – галузі, яка поєднує магнітні та електронні властивості матеріалів.

2. Деталі експерименту

Експериментальні дослідження температурної залежності електричного опору та визначення верхніх критичних магнітних полів монокристалів $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$ проводилися в умовах низьких температур із використанням криогенної установки HelioxVL (^3He system). Цей кріостат забезпечує стабільну роботу в діапазоні температур до 300 мілікельвіна та дозволяє точно контролювати тепловий режим зразка, що є необхідним для досліджень надпровідного переходу (Рис. 2. 1.).

Зразок монтувався на спеціальну платформу, закріплену на ємності для рідкого ^3He , яка є нижньою частиною кріостату. Платформа містить чип для під'єднання електричних контактів і забезпечує надійний тепловий та механічний контакт із охолоджувальною системою.

Магнітне поле до 8 Тл створювалося за допомогою фіксованого постійного надпровідного магніту, встановленого в нижньому відділі зовнішнього кріостата з рідким гелієм (^4He). Обидві системи – кріостат ^3He та надпровідний магніт – розташовані всередині цього кріостата ^4He , який забезпечує необхідні умови охолодження та термостабільність магнітної системи.

Рис. 2. 1. Вигляд криогенної установки HelioxVL для проведення низькотемпературних вимірювань.



Орієнтація зразка відносно прикладеного магнітного поля змінювалася шляхом співвісного обертання кріостата ^3He усередині кріостата ^4He , за рахунок чого забезпечувалося плавне та точне встановлення кута між площиною зразка та напрямком магнітного поля. Такий підхід дозволяв досліджувати різні геометрії прикладення поля, зокрема паралельну та перпендикулярну до площини шарів NbSe_2 .

Вимірювання електричного опору здійснювалися за допомогою стандартної чотириконтактної методики, що дозволяє виключити вплив контактного опору та забезпечити високу точність при низьких температурах. Два контакти використовувалися для подачі струму, тоді як два інші – для вимірювання напруги, що виникає на зразку. Такий підхід є загальноприйнятим під час дослідження надпровідних матеріалів, оскільки дає змогу точно фіксувати момент зникнення опору та визначати параметри надпровідного переходу.

Для підсилення та реєстрації сигналів використовувалися lock-in підсилювачі, що працюють у синхронному режимі. Це дозволяло значно зменшити рівень електричних шумів і виділити корисний сигнал навіть при дуже малих значеннях напруги, характерних для надпровідного стану. Отримані дані передавалися на комп'ютер, де здійснювалася їх первинна обробка та реєстрація.

Уся експериментальна установка була повністю комп'ютеризована. Програмне забезпечення для керування вимірюваннями, збору та зберігання даних було розроблено на платформі LabView, що забезпечило гнучкість, автоматизацію та відтворюваність експериментальних серій. Система дозволяла задавати температурні та магнітні режими, реєструвати сигнали з підсилювачів, а також виконувати первинний аналіз у реальному часі.

Проведений комплекс експериментальних методів забезпечив високу точність отриманих температурних та магнітних залежностей і дозволив надійно визначити критичні параметри надпровідного стану досліджуваного зразка 4Hc - NbSe_2 .

3. Результати та їх обговорення

3. 1. Структура зразка

Досліджуваний об'ємний зразок $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$ має таку саму стехіометрію, як і більш поширений політип $2\text{H}_a\text{-NbSe}_2$, і різниця між ними є тонкою. Тому ретельна кристалографічна характеристика зразка є необхідною. Як показано на рис. 3. 1., у політипі 4H_a шари, позначені А та В, укладаються у формі 2H_a , тоді як шар С зміщений у площині ab відносно шару В на вектор $(2\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3)$. Це призводить до зниження симетрії від $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (2H_a) до P6m2 (4H_a), відповідно зі збереженням та без центра інверсії, а також формує позаплощинну дзеркальну симетрію з дзеркальною площиною ab , розташованою посередині шарів А та С [45].

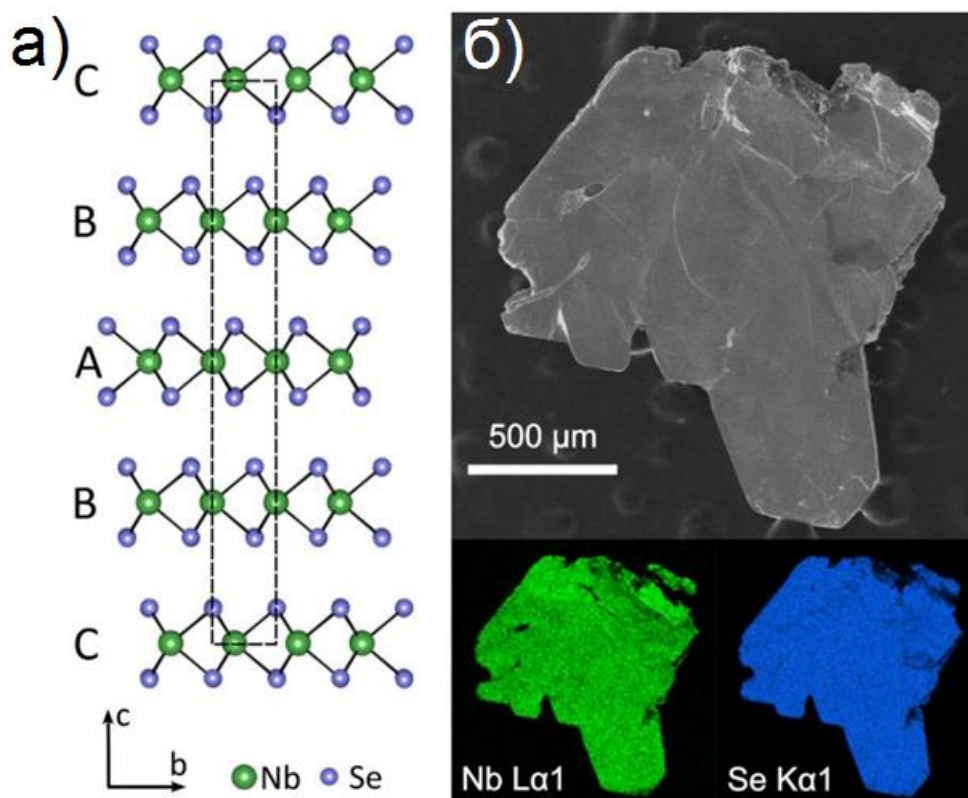


Рисунок 3. 1. а) Кристалічна структура $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$. Пунктирний прямокутник відображає елементарну комірку в площині bc . б) Зображення чистої сколеної поверхні досліджуваного кристалу зняте зі скануючого електронного мікроскопу (верхня частина рисунку), а також елементні відображення поверхні зразка для ніобію (Nb) та селену (Se) (нижня частина рисунку).

Для рентгеноструктурних вимірювань ми використали механічно подрібнений зразок, щоб підвищити співвідношення сигнал/шум, яке спочатку було низьким через малий розмір доступних зразків. Отримана дифракційна картина добре узгоджується з профілем уточнення Рітвельда для $4H_a\text{-NbSe}_2$, визначеним Zhou та ін. (рис. 3. 2.), і чітко відрізняється від поширеного політипу $2H_a\text{-NbSe}_2$. Часткові відбиття при $2\theta = 39^\circ$ та 53° , враховані як фон на рис. 3. 2., не збігаються з профілем $4H_a\text{-NbSe}_2$. Ми пов'язуємо ці піки з дефектами, які, ймовірно, відповідають міжшаровим включенням політипу $4H_{\text{дп}}$.

Отже, аналіз однозначно підтвердив, що наш зразок є політипом $4H_a\text{-NbSe}_2$ [45].

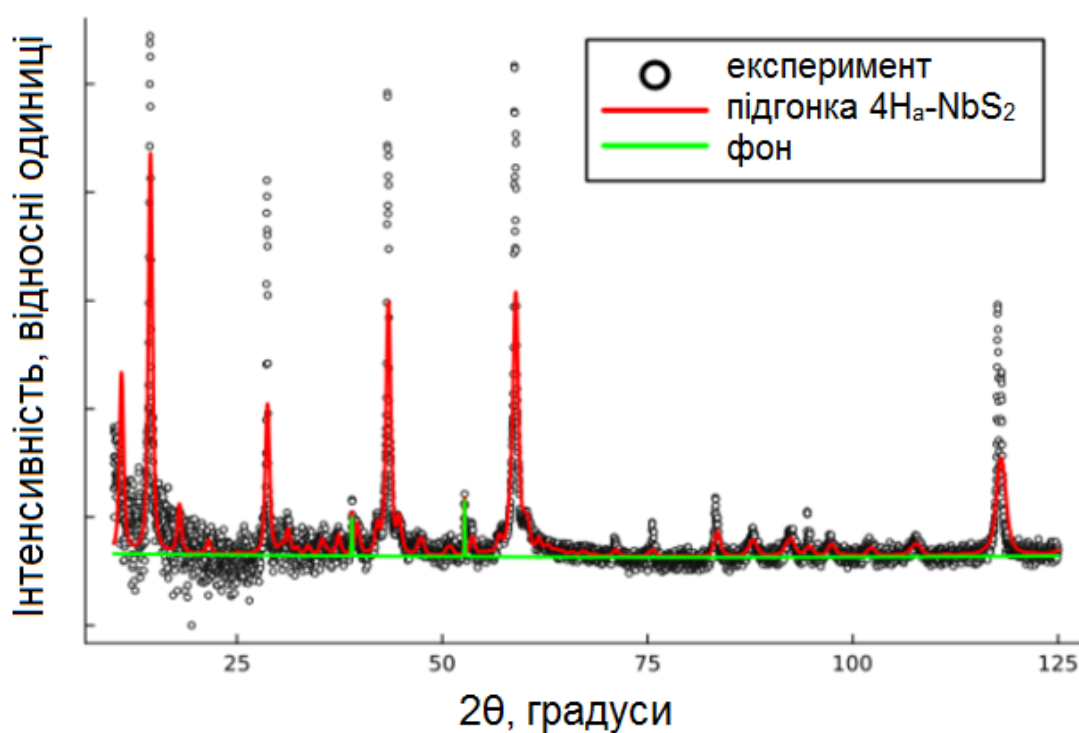
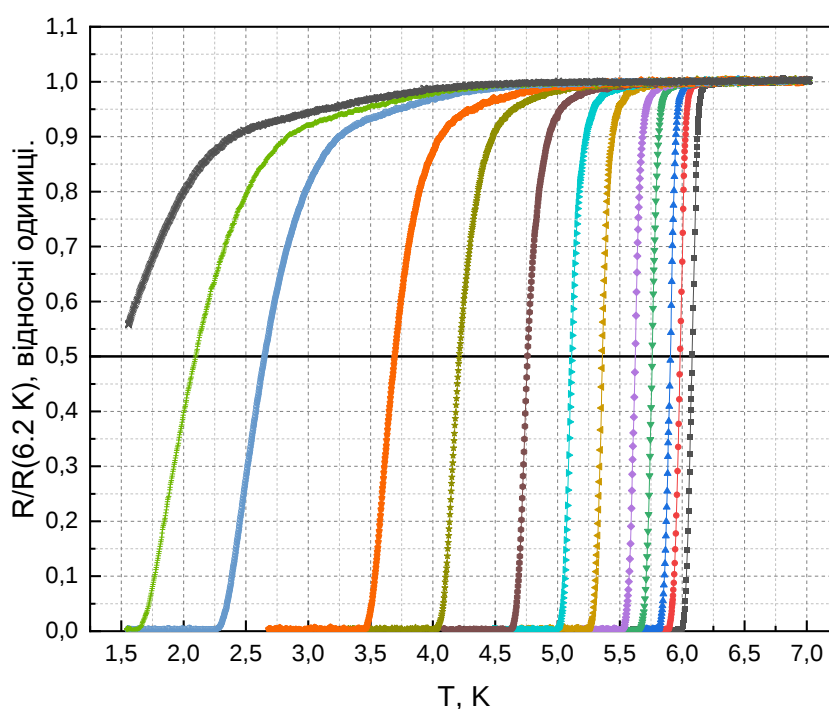


Рисунок 3. 2. Рентгенограма (кільця) порошкового зразку $4H_a\text{-NbSe}_2$ разом з теоретичною підгонкою (червона крива). Зелена крива відображає фон.

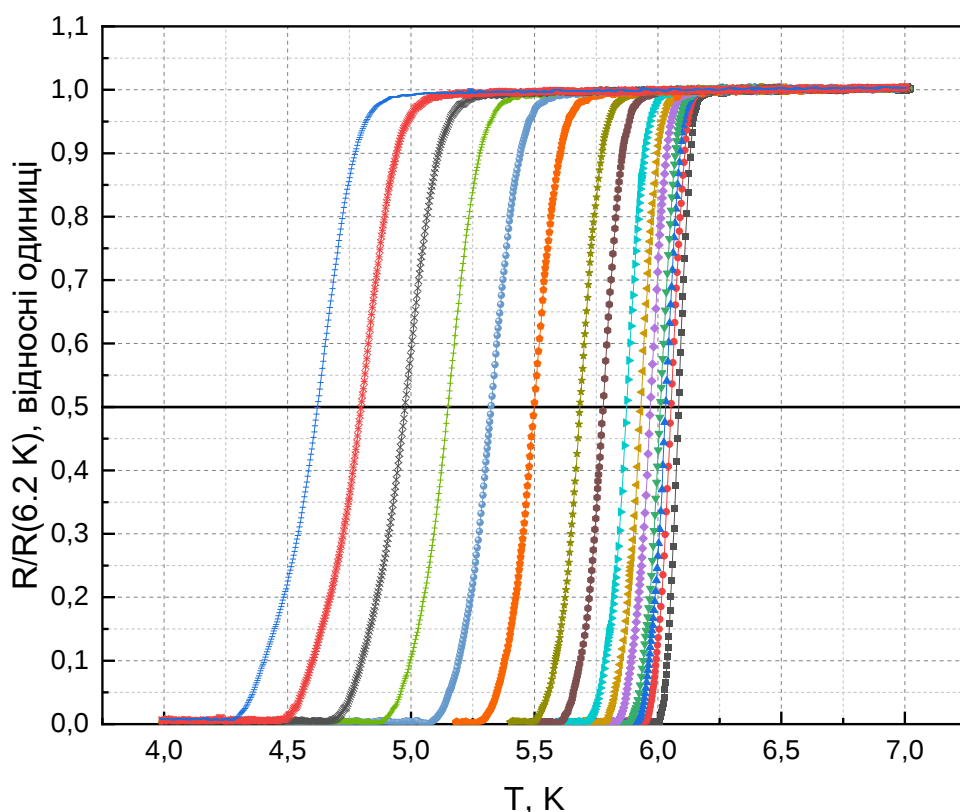
3. 2. Вплив магнітного поля на опір зразка в області надпровідного переходу

Для визначення об'ємних надпровідних властивостей зразка було проведено вимірювання опору за різних температурах від 8 до 1,5 К та в магнітних полях від 0 до 8 Т, орієнтуючи шари NbSe_2 паралельно або перпендикулярно до прикладеного магнітного поля. Коли магнітне поле прикладене паралельно шарам зразка, поведінка досліджуваного політипу 4H_a суттєво відрізняється від звичайного політипу 2H_a .

На рис. 3. 3. показано температурні залежності приведенного опору вивчених монокристалів у орієнтації, коли зовнішнє магнітне поле прикладалося перпендикулярно (рис. 3. 3. а) і паралельно (рис. 3. 3. б) до площини ab зразків. Кожна крива відповідає вимірюванню при фіксованому значенні магнітного поля з поступовою зміною температури. Усі криві демонструють чіткий стрибок у момент переходу до надпровідного стану. Відсутність сходинок на надпровідному переході є додатковим доказом присутності у зразку лише однієї фази, що свідчить про високу якість монокристалу.



а



б

Рис. 3. 3. Температурні залежності приведенного опору $\rho(T)/\rho(6.2 \text{ K})$ для монокристалів $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$ у орієнтації, коли площа ab : а) перпендикулярна та б) паралельна до прикладеного магнітного поля. В усіх випадках чорна пряма, яка паралельна до вісі температур, вказує на середину надпровідного переходу $0,5\rho_N$, де визначалися відповідні критичні температури.

Вище 1 Тл при збільшенні величини поля ширина надпровідного переходу починає розмиватися інтенсивніше, а критична температура надпровідного переходу поступово зменшуватися, причому для перпендикулярної конфігурації можна сміливо говорити, що надпровідність повністю зникає при 4,5 Тл. Для випадку, коли магнітне поле орієнтоване паралельно площинам ab , поля 8 Т виявилось недостатньо для повного пригнічення надпровідності в досліджуваному зразку в усьому температурному діапазоні.

На основі всіх вимірювань опору, проведених при зміні температури, верхнє критичне магнітне поле було визначено як середню точку надпровідного переходу.

3. 3. Аналіз верхніх критичних полів в $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$

Для розрахунку температурних залежностей верхніх критичних полів $\mu_0 H_{c2}$ для $H \parallel c$ та $H \parallel ab$ для досліджуваного монокристалу NbSe_2 були використані дані рис. 3. 3. (а) та (б), відповідно.

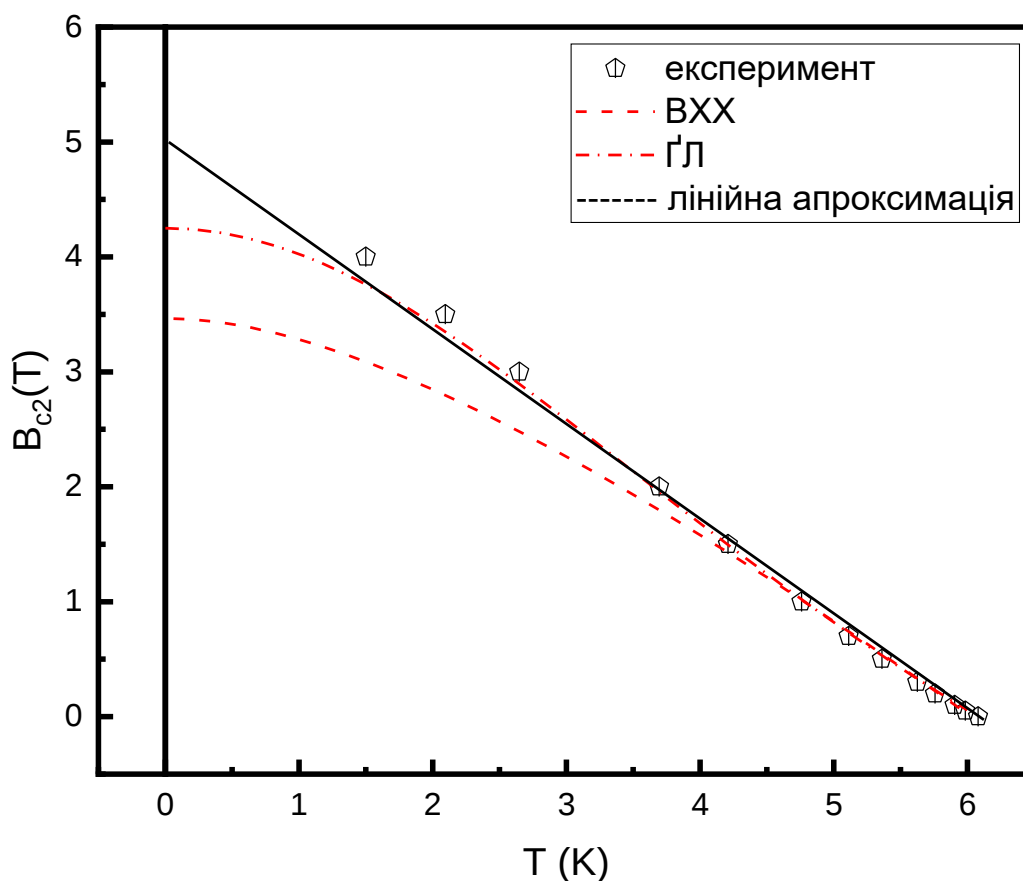


Рис. 3.4. Верхні критичні поля окремо для випадку $B \parallel c$, визначені з експерименту, разом з їх відповідними підгонками, що були зроблені в рамках підходу ВХХ, Гінзбурга-Ландау та лінійної апроксимації.

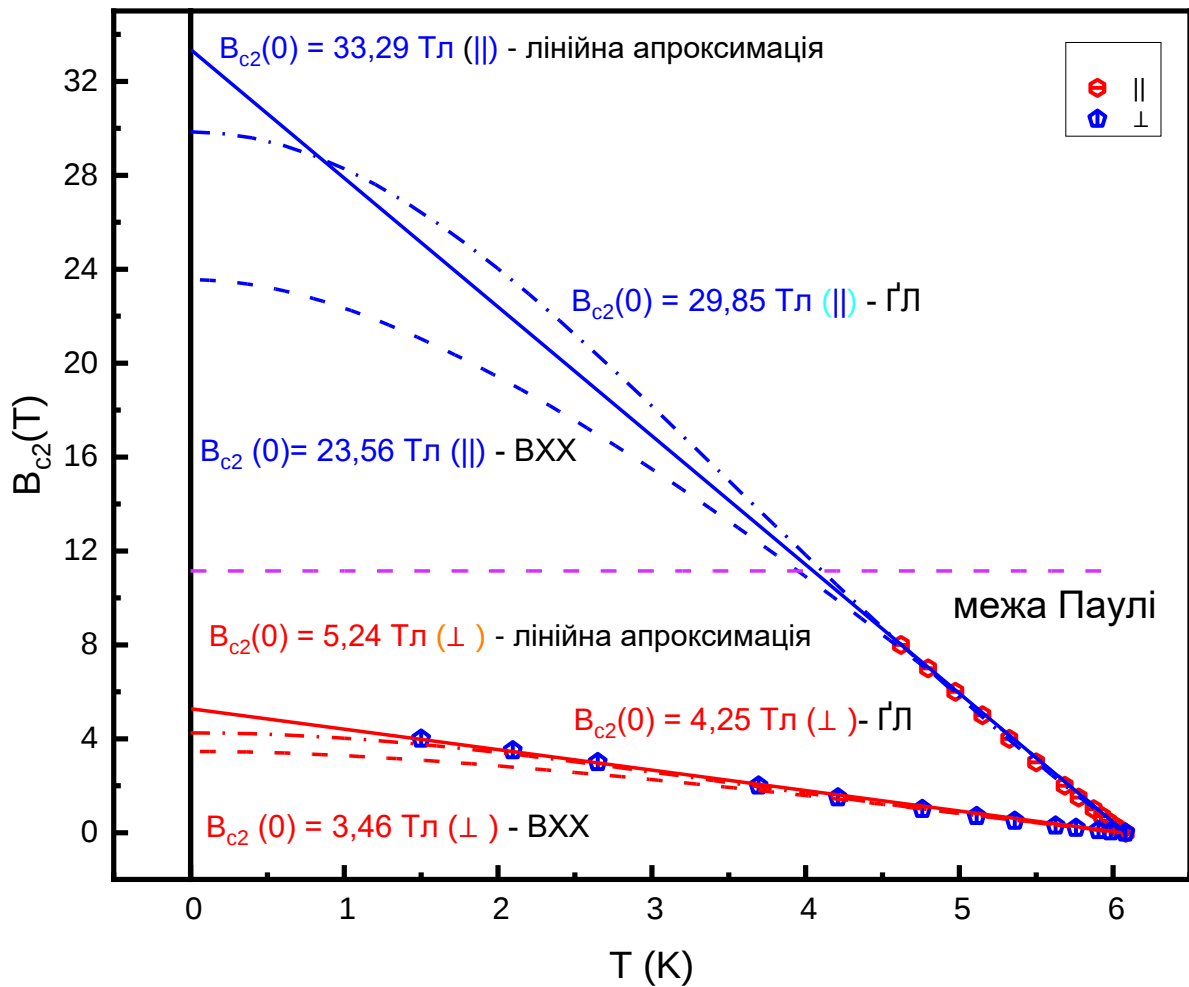


Рис. 3.5. Верхні критичні поля для випадку $B \parallel c$ (сині експериментальні точки) та $B \parallel ab$ (червоні експериментальні точки) разом з їх відповідними підгонками, що були зроблені в рамках підходу ВХХ, Гінзбурга-Ландау та лінійної апроксимації. Горизонтальна пунктирна фіолетова лінія позначає парамагнітну межу Паулі B_P .

Пунктирні криві на рис. 3.4 та 3.5 побудовані відповідно до розрахованих даних у рамках теорії Вертхамера-Хельфанда-Хоенберга (ВНН) [46], яка має вигляд:

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \left(\frac{1}{2} + \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} + i\gamma}{2t}\right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} - i\gamma}{2t}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)$$

де ψ – дигамма функція, і

$$h^* = -\frac{H_{c2}}{(dH_{c2}/dt)|_{t=1}} = (\pi^2/4)\bar{h}$$

$$\gamma = \left[\left((\alpha\bar{h})^2 - \left(\frac{1}{2}\lambda_{so} \right)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

що визначає h^* , та $t = T/T_c$.

Для аналізу було використано вказані вище формули, написані в середовищі Octave, де параметр Макі α та параметр спіно-орбітального розсіювання λ_{so} були прийняті як параметри підгонки. В цьому випадку α описує відносний внесок спіно-парамагнітних ефектів (спіни електронів в куперівських парах розгортаються вздовж прикладеного магнітного), а λ_{so} описує спіно-орбітальне розсіювання, яке виникає внаслідок сили Лоренца, що діє на спарені електрони.

Інший підхід для оцінки критичних полів B_{c2} полягає у використанні формули з теорії Гінзбурга-Ландау:

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} = H_{c2}(0) \frac{(1-t^2)}{(1+t^2)}$$

де, як і раніше, $t = T/T_c$ та $\Phi_0 = 2,068 \times 10^{-15}$ Тл $\times$ м² – квант магнітного потоку.

За рахунок простоти формул розрахунки проводилися безпосередньо в середовищі Origin.

У ході аналізу були визначені характерні значення B_{c2} , отримані за трьома підходами: лінійним фітом, теорією Гінзбурга–Ландау та моделлю Вертхамера–Хельфанда–Хоенберга.

Верхнє критичне магнітне поле в площині, визначене за результатами вимірювань опору, значно перевищує межу Паулі, що узгоджується з попередніми повідомленнями [45].

Із рис. 3. 5. визначено, що $T_c \approx 6,1$ К, що відповідає $B_P \approx 11,35$ Тл. Дещо нижче значення T_c , ніж 7,2 К у 2H_a-NbSe₂, добре узгоджується з роботами [19–

21]. При орієнтації шарів паралельно прикладеному магнітному полю отримано критичне магнітне поле $B_{c2}^{\parallel} \approx 33,3$ Тл $\approx 2,9 \times B_P$, виходячи з лінійної екстраполяції до нульової температури. Екстраполяція відповідно до стандартного передбачення WHH дає $B_{c2}^{\parallel} \approx 23,6$ Тл $\approx 21 \times B_P$. Для ортогональної геометрії $B_{c2}^{\perp} \approx 5,2$ Тл, що значно менше за B_P .

Таблиця 1. Розраховані значення $B_{c2}(T)$ та відношення довжин когерентності в залежності від використаної моделі.

	$B_{c2}^{\parallel}$, Тл	$B_{c2}^{\perp}$, Тл	Анізотропія ξ_c/ξ_{ab}
Лінійний фіт	33,29	5,24	5,67
Підхід Гінзбурга-Ландау	29,85	4,25	7,27
Підхід Вертхамера-Хельфанда-Хоенберга	23,56	3,46	17,14

На основі аналізу поведінки $B_{c2}(T)$ та таблиці з зібраними даними (таблиця 1) можна стверджувати, що найкраще узгодження з експериментом дає лінійний фіт – він найбільш точно описує спостережувану залежність у доступному інтервалі температур. Теорія Гінзбурга-Ландау дає прийнятний, досить точний результат, хоча й дещо гірший за лінійний фіт, що природно, оскільки формалізм Гінзбурга-Ландау строго коректний лише поблизу T_c . Модель Вертхамера-Хельфанда-Хоенберга показує найгірше узгодження, даючи найнижчі оцінки $B_{c2}(0)$ і найбільшу анізотропію довжин когерентності (наприклад, у випадку лінійного фіту маємо, $\xi_{ab}(0) \approx 33$ Å, $\xi_c(0) \approx 189$ Å). Визначивши верхні критичні поля при абсолютному нулі для різних конфігурацій магнітного поля, відповідні значення довжин когерентності можна було визначити, використовуючи такі рівняння [47]:

$$\xi_{ab}(0) = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}(0)}}, H \parallel c \quad \xi_c(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}(0) \xi_{ab}(0)}, H \parallel ab$$

У випадку наших даних бачимо, що модель Вертхамера-Хельфанда-Хоенберга, ймовірно, не повністю відображає реальну фізику системи. Важливим є й те, що параметри моделі, які описують спін-параметричний вплив

(параметр Маї, α) та спин-орбітальне розсіювання (λ_{so}), набули нульових значень. Формально це відповідає чисто орбітальному обмеженню, однак у реальних шаруватих сполуках типу NbSe₂ такі нульові значення найчастіше вказують не на відсутність механізмів, а на те, що модель Вертхамера–Хельфанда–Хоєнберга не вловлює актуальної фізики системи, як у нашому випадку. Суперечність між експериментальними даними та прогнозами моделі Вертхамера–Хельфанда–Хоєнберга може бути пов'язана з низкою чинників, характерних для 4Н_a-NbSe₂. Як це вже було зазначено, це сильна анізотропія електронної структури, можливі багатозонні ефекти, нестандартна форма спин-орбітальної взаємодії, а також особливості кристалічного укладання та симетрії, які не враховані в однозонній, ізотропній теорії Вертхамера–Хельфанда–Хоєнберга. За таких умов лінійний фіт та підхід Гінзбурга-Ландау, хоча й менш мікроскопічні, виявляються кращими для інтерполяції та екстраполяції експериментальних даних, оскільки не накладають строгих обмежень на фізичні механізми, що домінують у системі.

ВИСНОВКИ

У ході виконання роботи було вперше вивчено температурну залежність верхніх критичних магнітних полів нецентросиметричного надпровідника 4Н_a-

NbSe_2 . На основі вимірювань поздовжнього та поперечного електричного опору монокристалів у інтервалі температур поблизу надпровідного переходу встановлено низку важливих фізичних характеристик матеріалу.

Проведені експериментальні дослідження в магнітних полях величиною до 8 Тл дозволили визначити поведінку надпровідного стану за різних умов орієнтації зовнішнього поля відносно кристалічних шарів. Аналіз отриманих даних здійснено за допомогою трьох підходів: лінійного наближення, моделі Гінзбурга–Ландау та моделі Вертгамера–Гельфанда–Гоенберга. Порівняння результатів показало узгодженість цих методів та дозволило отримати надійні оцінки критичних параметрів.

Вперше встановлено, що при прикладанні магнітного поля паралельно площині ab кристала верхнє критичне магнітне поле значно перевищує межу Паулі – приблизно у три рази. Такий результат свідчить про нетривіальні механізми руйнування куперівських пар, що можуть бути зумовлені особливостями спін-орбітальної взаємодії та специфічною електронною структурою нецентросиметричного політипу 4H_a .

Додатково вперше оцінено параметр анізотропії, визначений як відношення поздовжньої та поперечної когерентних довжин. Згідно з лінійним наближенням, яке дало найнижче значення серед усіх методів аналізу, цей параметр становить близько шести. Отримане значення підтверджує високий ступінь анізотропії надпровідних властивостей $4\text{H}_a\text{-NbSe}_2$, характерної для шаруватих матеріалів зі складною структурою та сильною кристалографічною анізотропією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Clogston, A. M. Upper limit for the critical field in hard superconductors. *Phys Rev Lett* 9, 266–267 (1962).
2. Chandrasekhar, B. S. A note on the maximum critical field of high-field superconductors. *Appl Phys Lett* 1, 7–8 (1962).
3. Tinkham, M. *Introduction to Superconductivity: Second Edition* (Dover Books on Physics) (Vol i). (Dover Publications, 2004).
4. Cui, J. et al. Transport evidence of asymmetric spin–orbit coupling in few-layer superconducting 1Td-MoTe₂. *Nat Commun* 10, 2044 (2019).
5. Xiao, D., Liu, G.-B., Feng, W., Xu, X. & Yao, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Phys Rev Lett* 108, 196802 (2011).
6. Kormányos, A. et al. Monolayer MoS₂: Trigonal warping, the Γ valley, and spin-orbit coupling effects. *Phys Rev B* 88, 045416 (2013).
7. Xi, X. et al. Ising pairing in superconducting NbSe₂ atomic layers. *Nat Phys* 12, 139–143 (2016).
8. De La Barrera, S. C. et al. Tuning Ising superconductivity with layer and spin-orbit coupling in twodimensional transition-metal dichalcogenides. *Nat Commun* 9, 1427 (2018).
9. Lu, J. et al. Full superconducting dome of strong Ising protection in gated monolayer WS₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115, 3551–3556 (2018).
10. Zhou, B. T., Yuan, N. F. Q., Jiang, H. L. & Law, K. T. Ising superconductivity and Majorana fermions in transition-metal dichalcogenides. *Phys Rev B* 93, 180501 (2016).
11. Hsu, Y.-T., Vaezi, A., Fischer, M. H. & Kim, E.-A. Topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nat Commun* 8, 14985 (2017).
12. He, W.-Y. et al. Magnetic field driven nodal topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides. *Commun Phys* 1, 40 (2018).

13. Głodzik, S. & Ojanen, T. Engineering nodal topological phases in Ising superconductors by magnetic superstructures. *New J Phys* 22, 013022 (2020).
14. Shaffer, D., Kang, J., Burnell, F. J. & Fernandes, R. M. Crystalline nodal topological superconductivity and Bogolyubov Fermi surfaces in monolayer NbSe₂. *Phys Rev B* 101, 224503 (2020).
15. Sharma, G. & Tewari, S. Yu-Shiba-Rusinov states and topological superconductivity in Ising paired superconductors. *Phys Rev B* 94, 094515 (2016).
16. Zhang, J. & Aji, V. Topological Yu-Shiba-Rusinov chain in monolayer transition-metal dichalcogenide superconductors. *Phys Rev B* 94, 060501 (2016).
17. Foner, S. & McNiff, E. J. Upper critical fields of layered superconducting NbSe₂ at low temperature. *Phys Lett A* 45, 429–430 (1973).
18. Leupold, H. A. et al. Effect of strong magnetic fields on superconducting transition of singlecrystal NbSe₂. *J Appl Phys* 45, 5399–5405 (1974).
19. Toyota, N. et al. Temperature and angular dependences of upper critical fields for the layer structure superconductor 2H-NbSe₂. *J Low Temp Phys* 25, 485–499 (1976).
20. Huang, C. L. et al. Experimental evidence for a two-gap structure of superconducting NbSe₂: A specific-heat study in external magnetic fields. *Phys Rev B* 76, 212504 (2007).
21. Nader, A. & Monceau, P. Critical field of 2H-NbSe₂ down to 50mK. *Springerplus* 3, 1–5 (2014).
22. Cho, C. W. et al. Competition between orbital effects, Pauli limiting, and Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov states in 2D transition metal dichalcogenide superconductors. *New J Phys* 24, 083001 (2022).
23. Kashihara, Y., Nishida, A. & Yoshioka, H. Upper and lower critical fields of TaS₂(pyridine)_{1/2}. *J Physical Soc Japan* 46, 1112–1118 (1979).
24. Klemm, R. A. Pristine and intercalated transition metal dichalcogenide superconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 514, 86–94 (2015).

25. Bai, H. et al. Multi-band Superconductivity in a misfit layered compound $(\text{SnSe})_{1.16}(\text{NbSe}_2)_2$. *Mater Res Express* 7, 016002 (2020).
26. Devarakonda, A. et al. Clean 2D superconductivity in a bulk van der Waals superlattice. *Science* (1979) 370, 231–237 (2020).
27. Samuely, P. et al. Extreme in-plane upper critical magnetic fields of heavily doped quasi-two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Phys Rev B* 104, 224507 (2021).
28. Zhang, H. et al. Tailored Ising superconductivity in intercalated bulk NbSe_2 . *Nat Phys* 18, 1425–1430 (2022).
29. Zhong, H. et al. Revealing the two-dimensional electronic structure and anisotropic superconductivity in a natural van der Waals superlattice $(\text{PbSe})_{1.14}\text{NbSe}_2$. *Phys Rev Mater* 7, L041801 (2023).
30. Ji, J.-Y. et al. Continuous tuning of spin-orbit coupled superconductivity in NbSe_2 . *Phys Rev B* 110, 104509 (2024).
31. Shi, M. et al. Two-Dimensional Superconductivity and Anomalous Vortex Dissipation in Newly Discovered Transition Metal Dichalcogenide-Based Superlattices. *J Am Chem Soc* 146, 33413–33422 (2024).
32. Ma, K. et al. Two-dimensional superconductivity in a bulk superlattice van der Waals material $\text{Ba}_6\text{Nb}_{11}\text{Se}_{28}$. *Phys Rev Mater* 6, 044806 (2022).
33. Ni, S. et al. Large in-plane upper critical field significantly violating the Pauli limit in single crystal $2\text{H-Pd}_{0.04}\text{TaS}_2$. *Phys Rev B* 110, 174511 (2024).
34. Jung, S. W. et al. Holstein Polarons, Rashba-Like Spin Splitting, and Ising Superconductivity in Electron-Doped MoSe_2 . *ACS Nano* 18, 33359–33365 (2024).
35. Ribak, A. et al. Chiral superconductivity in the alternate stacking compound $4\text{H}_b\text{-TaS}_2$. *Sci Adv* 6, 9480–9507 (2020).
36. Meng, F. et al. Extreme orbital *ab*-plane upper critical fields far beyond the Pauli limit in $4\text{H}_b\text{-Ta}(\text{S}, \text{Se})_2$ bulk crystals. *Phys Rev B* 109, 134510 (2024).
37. Samuely, T. et al. Protection of Ising spin-orbit coupling in bulk misfit superconductors. *Phys Rev B* 108, L220501 (2023).

38. Ikebe, M., Katagiri, K., Noto, K. & Muto, Y. Superconducting properties of layered compounds $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$. *Physica B+C* 99, 209–214 (1980).
39. Dalrymple, B. J. & Prober, D. E. Upper critical fields of the superconducting layered compounds $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$. *J Low Temp Phys* 56, 545–574 (1984).
40. Naik, I. & Rastogi, A. K. Charge density wave and superconductivity in 2H- and 4H-NbSe₂: A revisit. *Pramana - Journal of Physics* 76, 957–963 (2011).
41. Zhou, M. et al. Structures, charge density wave, and superconductivity of noncentrosymmetric 4H_a-NbSe₂. *Phys Rev B* 108, 224518 (2023).
42. Xing, Y. et al. Extrinsic and Intrinsic Anomalous Metallic States in Transition Metal Dichalcogenide Ising Superconductors. *Nano Lett* 21, 7486–7494 (2021).
43. Katzke, H., Tolédano, P. & Depmeier, W. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides. *Phys Rev B* 69, 134111 (2004).
44. Szabó, P. et al. Interlayer transport in the highly anisotropic misfit-layer superconductor $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)$. *Phys Rev Lett* 86, 5990–5993 (2001).
45. Volavka, D., Pribulová, Z., Kačmarčík, J., Moško, T., Stropkai, B., Bednarčík, J., ... & Samuely, T. (2025). Ising superconductivity in noncentrosymmetric bulk NbSe₂. arXiv preprint arXiv:2501.08867.
46. N. R. Werthamer, K. Helfand, and P. C. Hohenberg, Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . III. Electron spin and spin-orbit effects, *Phys. Rev.* 147, 295 (1966).
47. M. Bristow, W. Knafo, P. Reiss, W. Meier, P. C. Canfield, S. J. Blundell, and A. I. Coldea, Competing pairing interactions responsible for the large upper critical field in a stoichiometric iron-based superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$, *Phys. Rev. B* 101, 134502 (2020).