

УКД 621.315.592

DOI 10.36910/10.36910/6775-2313-5352-2025-27-18

Микитюк М. П., Островський І. П.

Національний університет «Львівська політехніка»

ДОСЛІДЖЕННЯ НАДПРОВІДНОСТІ В НАНОСТРУКТУРАХ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 

У статті проведено огляд сучасних підходів до реалізації надпровідного стану в наноструктурах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  — топологічного матеріалу, перспективного для створення квантових логічних елементів. Розглянуто ключові механізми індукції надпровідності: епітаксійне гетероструктурування з  $\text{NbSe}_2$ , інтеркаляція атомів  $\text{Ag}$ , легування  $\text{Sr}$ , формування інтерфейсних фаз з  $\text{Pd}$ , а також контактна модифікація за допомогою сфокусованого іонного пучка. На основі експериментального порівняння проаналізовано, як змінюються критичні параметри ( $T_c$ ,  $V_{c2}$ ), морфологія та тип парування електронів залежно від обраного методу. Особливу увагу приділено результатам, отриманим у власному дослідженні над ниткоподібними кристалами  $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , де зафіксовано двоступеневий перехід у надпровідний стан з  $T_{c1} = 5.3 \text{ K}$  і  $T_{c2} = 3.5 \text{ K}$  та високими критичними магнітними полями до 1.45 Тл. Показано, що інтеграція  $\text{Pd}$  у ґратку  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  призводить до формування об'ємної стабільної фази з ознаками нетрадиційної надпровідності та участю сильних електронних кореляцій. Порівняння з сучасними публікаціями дозволяє узагальнити вплив морфології, методу синтезу та типу металевого контакту на властивості надпровідного стану, а також підкреслити унікальність підходу, реалізованого в роботі, тому у цій роботі аналізуються особливості надпровідного стану в наноструктурах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  на основі порівняння власних експериментальних результатів з даними сучасної наукової літератури. Такий підхід дозволяє не лише верифікувати отримані результати, а й встановити характерні риси надпровідності, що виникає в різних умовах: при легуванні, інтерфейсному контакті, інтеркаляції або під тиском.

**Ключові слова:** наноструктури  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , надпровідність, нетрадиційні надпровідники, топологічні матеріали, критична температура, електрон-фононна взаємодія, магнітотранспорт.

**Постановка проблеми.** Серед великої кількості топологічних матеріалів сполука  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  займає особливе місце завдяки своїй простій кристалічній структурі, сильній спин-орбітальній взаємодії та наявності топологічно захищених поверхневих станів. Ці властивості роблять її перспективною платформою для реалізації надпровідності нового типу, зокрема топологічної надпровідності, що є ключовою для створення майоранових ферміонів та топологічних квантових обчислень.

Надпровідність у  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  може бути індукована різними способами: легуванням, створенням гетероструктур з іншими надпровідниками ( $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{Pd}$ ), інтеркаляцією або дією високого тиску. Залежно від механізму індукції спостерігаються як прояви звичайної надпровідності BCS-типу, так і ознаки нетрадиційного спарювання, включно з переходами між типами Ізінга та Рашби. У багатьох випадках надпровідність виникає при низьких концентраціях носіїв заряду, що порушує класичні передумови BCS-теорії. Проте механізми такого спарювання залишаються недостатньо зрозумілими.

Незважаючи на значний інтерес до надпровідності в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , кількісне порівняння характеристик різних типів структур (об'ємних, плівкових, інтерфейсних, ниткоподібних) на основі експериментальних даних залишається фрагментарним. Особливо бракує систематичних досліджень, які б пов'язували критичні параметри ( $T_c$ ,  $\Delta_0$ ,  $V_{c2}$ ,  $\xi$ ,  $T_c/\text{TF}$ ,  $A/\gamma^2$ ) із механізмами спарювання у різних морфологіях зразків.

**Мета роботи.** Метою роботи є узагальнення сучасних експериментальних підходів до реалізації надпровідності у наноструктурах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а також порівняння ключових надпровідних параметрів, отриманих у відомих системах (легованих, гетероструктурних, інтеркальованих), із результатами власних досліджень ниткоподібних кристалів  $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Особливу увагу приділено аналізу характерних ознак нетрадиційної надпровідності: перевищення співвідношення  $\Delta_0/k_B T_c$  над класичним BCS-лімітом, збільшення параметра  $A/\gamma^2$  та відносного значення  $T_c/\text{TF}$ . Такий підхід дозволяє уточнити природу надпровідного стану у досліджених структурах та окреслити перспективи їх застосування в гібридних квантових системах.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Індукована надпровідність у наноструктурах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  привертає значну увагу завдяки потенціалу реалізації топологічної надпровідності, яка є необхідною умовою для появи майоранових квазічастинок та побудови квантових логічних елементів. У сучасній літературі описано кілька підходів до отримання надпровідного стану в цьому матеріалі, зокрема гетероструктурування, легування, інтеркаляцію та індукцію під тиском.

Одним із найяскравіших експериментів є робота [1], де плівки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  були епітаксійно вирощені на одношаровій плівці  $\text{NbSe}_2$  методом молекулярно-променевої епітаксії. Фотонно-емісійна спектроскопія з кутовою роздільністю [2] проведена безпосередньо під час синтезу, а магнітотранспортні вимірювання після зростання плівки, показали, що збільшення товщини плівки призводить до переходу від надпровідності типу Ізінга [3] до надпровідності типу Рашби [4]. Цей перехід супроводжується появою об'ємних квантових ям із розщепленням Рашби та ослабленням верхнього критичного магнітного поля при паралельному полі. Результати свідчать про можливість керування типом спарювання куперів шляхом точного контролю над геометрією наноструктури.

Не менш важливими є дослідження індукованої тиском надпровідності в легованих кристалах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Зокрема, робота [5] присвячена вивченню зразків  $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  під високим тиском із використанням електротранспорту, Раман-спектроскопії [6] та синхротронної рентгенівської дифракції. Було показано, що в ромбоєдричній фазі посилення тиску знижує значення верхнього критичного поля ( $T_c$ ) через ослаблення взаємодії електронів з оптичними фононами. Натомість у проміжній моноклінній фазі  $T_c$  різко зростає на фоні підвищеної концентрації носіїв заряду та посиленого електрон-фононного зв'язку. В умовах високого тиску тетрагональна фаза демонструє надпровідність БКШ-типу [7], що є ознакою завершеного переходу матеріалу в металевий стан.

Іншим перспективним шляхом до індукції надпровідності є створення гетероструктур із металами. У роботі [8] було виявлено, що при осадженні Pd на поверхню  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  відбувається самочинне утворення інтерметалічної фази  $\text{PdBiSe}$  на межі поділу. Цей тонкий шар демонструє надпровідність із  $T_c$  близько 1,2–1,5 K, що підтверджено за допомогою ТЕМ-аналізу [9]. Цей механізм дає змогу реалізовувати надпровідні компоненти без використання легування або екстремальних умов.

Ще один приклад – дослідження [10], де була використана технологія сфокусованого іонного пучка [11] для виготовлення надпровідних пристроїв на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Формування мікростовпів і каналів супроводжувалося локальною модифікацією матеріалу, що призвело до виникнення надпровідного транспорту. Такі структури мають практичну значущість для реалізації надпровідних інтерферометрів або квантових сенсорів.

Теоретичне підґрунтя для нових форм надпровідності у  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  демонструє робота [12], у якій моделюється інтеркаляція атомів Ag у міжшарові простори кристалу. Обчислення показали, що атоми срібла здатні значно змінювати електронну структуру матеріалу: відбувається зміщення рівня Фермі вгору та поява додаткових носіїв заряду. Це веде до збільшення густини електронних станів поблизу рівня Фермі  $N(E_F)$ , що є важливою передумовою для реалізації надпровідності.

Крім того, встановлено, що інтеркаляція Ag змінює топологічну природу поверхневих станів і може сприяти формуванню сприятливого електрон-фононного середовища для виникнення куперівських пар. Зокрема, обчислені значення електрон-фононної сталості  $\lambda$  та параметра спарювання свідчать про можливість реалізації нетрадиційної надпровідності навіть при порівняно низьких концентраціях домішки. Такий результат має значення не лише для розуміння механізму надпровідності, але й для практики — адже інтеркаляція є технологічно простим способом модифікації властивостей вже наявних наноструктур.

Таким чином, модель Ag-інтеркаляції доповнює експериментальні дані щодо легованих та гібридних структур на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , розширюючи уявлення про можливі сценарії виникнення надпровідного стану в топологічних середовищах.

Показовими у контексті порівняння з власними дослідженнями є роботи [13] і [14], у яких продемонстровано надпровідність у гібридних структурах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  із металевими контактами. У [13] надпровідність виникає на межі розділу між  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  і шаром Nb без зовнішнього легування чи прикладеного тиску. Автори пов'язують її з утворенням інтерфейсної надпровідної фази, хоча точний механізм залишається предметом обговорення (рис.1). У [14] виготовлено мікроструктури з використанням сфокусованого іонного пучка, у яких металеві контакти (також

з Nb) формують джозефсоноподібні [15] з'єднання на базі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , що проявляють характерну залежність критичного струму від температури та магнітного поля (рис.2).

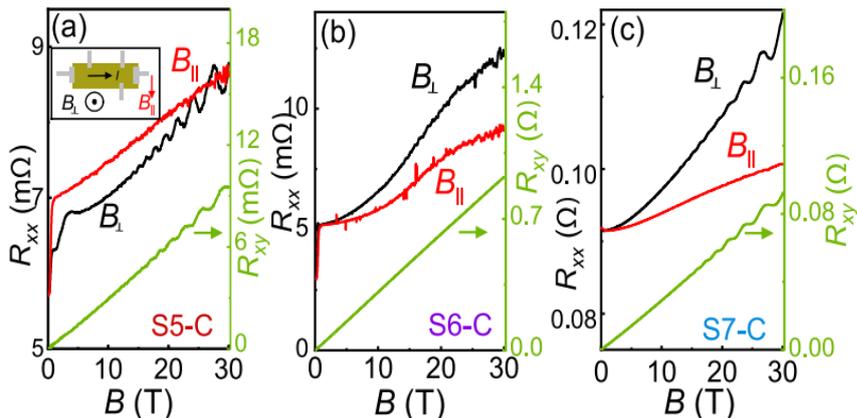


Рисунок 1 – Дані магнітоопору у сильному полі для трьох номінальних зразків  $\text{Nb}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [13]: (a) S5-C, (b) S6-C та (c) S7-C при температурі 1.3 К, з виміряним поздовжнім і поперечним опором —  $R_{xx}$  та  $R_{xy}$  (зелена крива) — для магнітного поля до 30 Тл. Значення  $R_{xx}$  були отримані для напрямку поля перпендикулярного (чорна крива) та паралельного (червона крива) до поверхні зразка. Вставка на панелі (a) ілюструє розміщення контактів на зразках, з позначенням напрямку струму (I) відносно прикладених магнітних полів

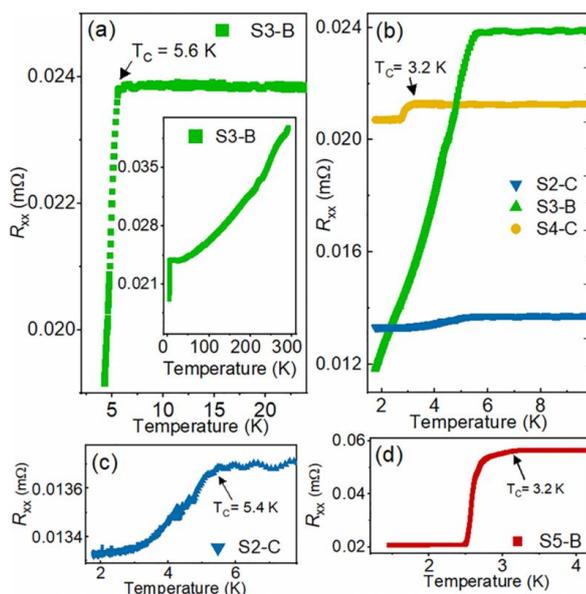


Рисунок 2 – Залежність електричного опору від температури для [14]: (a) зразка з високою критичною температурою  $T_c = 5.6$  К; вставка показує повний діапазон температур — від 300 К до 4.2 К. (b) трьох кристалів — S2-C, S3-B та S4-C. (c) збільшений фрагмент області переходу для зразка S2-C. (d) вимірювання для зразка S5-B.

Сукупність цих досліджень свідчить про багатогранність підходів до досягнення надпровідності в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Важливим є те, що в усіх описаних випадках прояви надпровідності тісно пов'язані зі зміною просторової симетрії, електронної структури або фононної динаміки. Ці результати не лише поглиблюють розуміння механізмів незвичної надпровідності в топологічних матеріалах, але й прокладають шлях до створення стабільних гібридних платформ для квантових технологій.

**Основний зміст роботи.** Підходи, описані вище, перегукуються з нашими експериментами [16], у яких надпровідність виникає в ниткоподібних кристалах  $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Однак у нашому випадку Pd інтегрується безпосередньо в кристалічну ґратку  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , формуючи об'ємну фазу зі стабільними надпровідними властивостями. Це підтверджено результатами енергодисперсійного аналізу та електротранспортних вимірювань, які демонструють

двоступеневий надпровідний перехід при  $T_{c1} = 5.3$  К і  $T_{c2} = 3.5$  К, а також критичне магнітне поле до 1.45 Тл (рис. 3).

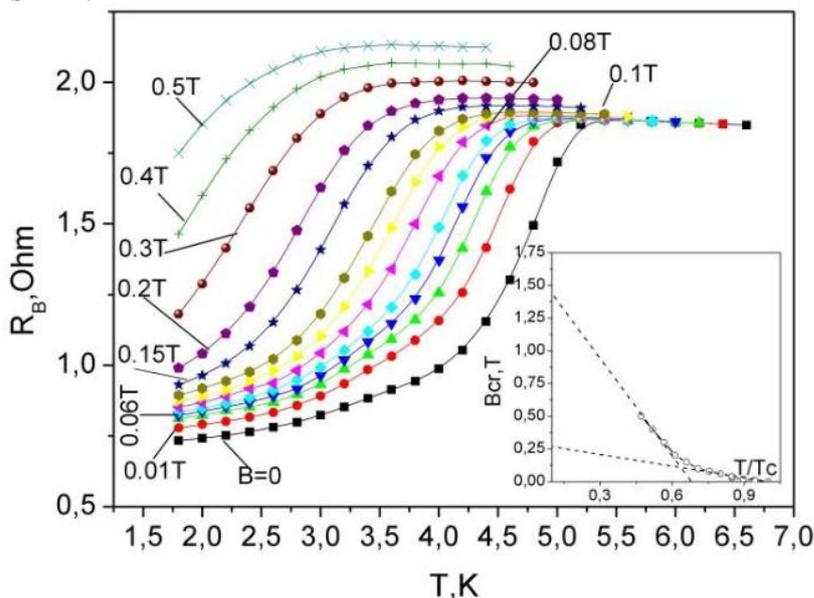


Рисунок 3 – Залежність опору від температури для ниткоподібного кристала  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  у температурному діапазоні 1.6–7 К при фіксованих магнітних полях. Вставка : Критична індукція магнітного поля для надпровідного стану в ниткоподібних кристалах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [16]

На відміну від робіт [13] та [14], де надпровідний стан є переважно інтерфейсним і реалізується в обмеженому наночарі або на межі контакту, в нашому випадку йдеться про об'ємну монокристалічну фазу з нетрадиційними характеристиками: відношення  $\Delta_0/k_B T_c \approx 2.0$  значно перевищує межу класичної BCS-теорії (1.76), а параметри  $A/\gamma^2$  і  $T_c/TF$  свідчать про вплив сильних електронних кореляцій. Кількісне порівняння критичних параметрів також підкреслює відмінність реалізованих надпровідних станів. У ниткоподібних кристалах  $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ми фіксуємо критичні магнітні поля до 1.45 Тл, що суттєво перевищує значення, отримані у [13] ( $\sim 0.25$  Тл) та у [14] (в межах 0.1–0.3 Тл, залежно від геометрії контакту та типу з'єднання). Така різниця свідчить про вищу жорсткість надпровідного стану в об'ємних фазах порівняно з інтерфейсними або контактними реалізаціями. Крім того, наявність двоступеневого переходу в наших зразках із  $T_{c1} = 5.3$  К і  $T_{c2} = 3.5$  К також не має аналогів серед згаданих робіт, де спостерігаються одностадійні переходи з нижчими температурами. Це може вказувати на більш складну природу надпровідної фази в наших зразках, що, ймовірно, зумовлена структурною неоднорідністю, наявністю кількох фаз або відмінним механізмом утворення куперівських пар. Крім того, варто відзначити стабільність надпровідного стану в наших зразках за повторних температурних циклів, що свідчить про його об'ємний характер, на відміну від чутливих до дефектів інтерфейсних структур. Спостережене співвідношення  $\Delta_0/k_B T_c$  значно перевищує межу слабозв'язаної надпровідності, що підтверджує участь сильних електронних кореляцій. Така поведінка є характерною для нетрадиційних надпровідників і вирізняє  $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  серед більшості легованих або контактано-індукованих систем. Отримані дані узгоджуються з сучасними теоретичними моделями, які передбачають можливість реалізації топологічної надпровідності у  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -подібних матеріалах за умов внутрішнього легування.

Загалом, порівняння показує, що хоча всі три дослідження підтверджують можливість реалізації надпровідності в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  без необхідності прикладати високий тиск або використовувати складне легування, конкретні властивості надпровідного стану значною мірою визначаються морфологією структури, вибором металу-контакту (зокрема, Nb) та методом його нанесення. Наша робота демонструє, що інтеграція Pd у об'ємну ґратку дозволяє досягти значно вищих критичних параметрів і стабільніших властивостей, ніж у випадках інтерфейсної надпровідності. Водночас схожість у поведінці, така як наявність крихкого надпровідного режиму при низьких температурах, підтверджує універсальні властивості  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  як середовища для нетривіальної надпровідності. Відмінності ж у структурі та умовах синтезу дають змогу глибше зрозуміти роль міжатомної взаємодії, розмірних ефектів і електронного середовища у формуванні надпровідного стану.

**Висновки.** У даній роботі узагальнено сучасні підходи до індукції надпровідного стану в наноструктурах на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , зокрема через гетероструктурування з  $\text{NbSe}_2$ , легування Sr, інтеркаляцію Ag, формування інтерфейсних фаз із Pd та контактну модифікацію за допомогою FIB-технологій. Проаналізовано, як морфологія зразка, метод синтезу та природа металевого контакту впливають на критичні параметри надпровідності, тип парування електронів та стабільність надпровідного стану.

Особливу увагу приділено порівнянню власних результатів, отриманих на ниткоподібних кристалах  $\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , з літературними даними. Показано, що інтеграція Pd безпосередньо в ґратку  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  призводить до формування об'ємної стабільної фази з високими критичними параметрами та ознаками нетрадиційної надпровідності. На відміну від інтерфейсних або контактноїндуктованих систем, така фаза демонструє підвищену жорсткість надпровідного стану та стійкість до повторних температурних циклів.

Отримані результати не лише узгоджуються з сучасними уявленнями про топологічну надпровідність, але й підкреслюють потенціал об'ємно легованих структур як платформи для стабільної реалізації нетривіальної надпровідності. У цьому контексті робота сприяє глибшому розумінню механізмів формування надпровідного стану в топологічних матеріалах та може слугувати основою для подальших досліджень у напрямку розробки квантових надпровідних елементів.

#### Інформаційні джерела

1. Yi H: Crossover from Ising-to Rashba-type superconductivity in epitaxial  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{monolayer NbSe}_2$  heterostructures / Hu LH, Wang Y, Xiao R, Cai J, Hickey DR, Dong C, Zhao YF, Zhou LJ, Zhang R, Richardella AR. // *Nature Materials*. 2022 Dec; Vol. 21, Iss. 12. P. 1366-72. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01386-z>
2. Boschini F: Time-resolved ARPES studies of quantum materials. / Zonno M, Damascelli A // *Reviews of Modern Physics*. 2024 Jan 1; 96(1):015003. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.96.015003>
3. Li W.: Recent progresses in two-dimensional Ising superconductivity / Huang J, Li X, Zhao S, Lu J, Han ZV, Wang H. // *Materials Today Physics*. 2021 Nov 1; 21:100504. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100504>
4. Gastiasoro MN.: Theory of superconductivity mediated by Rashba coupling in incipient ferroelectrics. / Temperini ME, Barone P, Lorenzana J. // *Physical Review B*. 2022 Jun 1;105(22):224503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.224503>
5. Li M.: Superconductivity and electron-phonon interaction in  $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  under pressure. / Fang Y, Kenney-Benson C, Wang L. // *New Journal of Physics*. 2021 Aug 9;23(8):083011. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac14cf>
6. Luo R.: Deep learning for Raman spectroscopy: A review. / Popp J, Bocklitz T. // *Analytica*. 2022 Jul 19;3(3) P. 287-301. <https://doi.org/10.3390/analytica3030020>
7. Bardeen J: Theory of superconductivity. / Cooper LN, Schrieffer JR. // *Physical review*. 1957 Dec 1;108(5) P. 1175. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
8. Fan K.: Superconductivity at Pd/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Interfaces Due to Self-Formed PdBiSe Interlayers. / Hua Z, Gu S, Zhu P // *Materials*. 2024 Nov 8;17(22):5460. <https://doi.org/10.3390/ma17225460>
9. Zhang S.: Precise analysis of nanoparticle size distribution in TEM image. / Wang C. // *Methods and protocols*. 2023 Jul 3;6(4) P. 63. <https://doi.org/10.3390/mps6040063>
10. Gracia-Abad R.: FIB-fabrication of superconducting devices based on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  junctions. / Sangiao S, Balakrishnan G, De Teresa JM. // *Scientific Reports*. 2024 Oct 16;14(1):24294. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-75576-x>
11. Li P.: Recent advances in focused ion beam nanofabrication for nanostructures and devices: Fundamentals and applications. / Chen S, Dai H, Yang Z, Chen Z, Wang Y, Chen Y, Peng W, Shan W, Duan H. // *Nanoscale*. 2021;13(3):1529-65. <https://doi.org/10.1039/D0NR07539F>
12. Koley S.: Superconductivity induced by Ag intercalation in Dirac semimetal  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . / Basu S. // *Computational Materials Science*. 2022 Jul 1;210:110989. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110989>
13. Kevy SM.: Structural and electronic inhomogeneity of superconducting Nb-doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . / Lund HE, Wollesen L, Dalgaard KJ, Hsu YT, Wiedmann S, Bianchi M, Holt AJ, Curcio D. // *Physical Review B*. 2021 Feb 15;103(8):085107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.085107>

14. Kevy SM.: Large variation in superconducting transition temperature in the  $\text{NbxBi}_{2-x}\text{Se}_3$  system. / Wollesen L, Dalgaard KJ, Hsu YT, Wiedmann S, Bremholm M. // Physical Review Materials. 2024 May;8(5):054801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.054801>
15. Bobkova IV.: Magnetolectric effects in Josephson junctions. / Bobkov AM // Journal of Physics: Condensed Matter. 2022 Jun 30;34(35):353001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac7994>
16. Druzhinin AA.: Unconventional superconductivity in  $\text{PdxBi}_2\text{Se}_3$  whiskers. / Ostrovskii IP, Khoverko YM, Mykytiuk MP. // Physics and Chemistry of Solid State. 2023 Sep 26;24(3) P. 558-63. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.558-563>

**Mykytiuk M.P., Ostrovskii I.P.**

Lviv Polytechnic National University

#### **FEATURES OF SUPERCONDUCTIVITY IN $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ NANOSTRUCTURES: EXPERIMENTAL STUDY AND COMPARISON WITH LITERATURE DATA**

*This paper presents a review of current approaches to realizing the superconducting state in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanostructures — a topological material with promising applications in quantum logic devices. Key mechanisms of superconductivity induction are discussed, including epitaxial heterostructuring with  $\text{NbSe}_2$ , Ag intercalation, Sr doping, formation of Pd-based interface phases, and contact modification via focused ion beam (FIB) techniques. Based on experimental comparisons, the evolution of critical parameters ( $T_c$ ,  $B_{c2}$ ), morphology, and electron pairing type is analyzed depending on the method used. Special attention is given to the authors' own results on  $\text{PdxBi}_2\text{Se}_3$  whiskers, where a two-step superconducting transition was observed at  $T_{c1} = 5.3$  K and  $T_{c2} = 3.5$  K, along with upper critical magnetic fields reaching 1.45 T. It is shown that the integration of Pd into the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  lattice leads to the formation of a bulk, stable phase with features of unconventional superconductivity and strong electronic correlations. A comparison with contemporary studies allows us to generalize the influence of morphology, synthesis method, and metal contact type on the properties of the superconducting state, and highlights the uniqueness of the approach implemented in this work. Accordingly, this study analyzes the nature of the superconducting state in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanostructures by comparing the authors' own experimental findings with recent literature data. This approach not only validates the obtained results but also reveals the characteristic features of superconductivity emerging under different conditions - including doping, interfacial contact, intercalation, or applied pressure.*

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanostructures, superconductivity, unconventional superconductors, topological materials, critical temperature, electron–phonon interaction, magnetotransport.

---

Дата першого надходження  
статті до видання  
05.09.2025 р

Дата прийняття статті  
до друку  
25.10.2025 р.

Дата  
оприлюднення  
25.12.2025 р.