

О характере сверхпроводимости и топологических свойствах SnAs

К. А. Дмитриева¹⁾, П. И. Безотосный¹⁾, В. М. Пудалов¹⁾

Центр им. В. Л. Гинзбурга, Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 2023 г.

После переработки 15 ноября 2023 г.

Принята к публикации 16 ноября 2023 г.

В работе описаны результаты измерений зонной структуры монокристаллов SnAs методом ARPES. Проведен подробный анализ изоэнергетических сечений, отвечающих как энергии Ферми и близким к ней, так и более глубоким уровням энергии. Экспериментальные данные ARPES согласуются с теоретически предсказанным видом поверхности Ферми SnAs. Установленный вид поверхности Ферми лежит в основе оценки параметра Гинзбурга–Ландау, из которой следует, что SnAs является сверхпроводником I рода. Кроме того, результаты ARPES измерений подтверждают наличие расщепления в спектре зонной структуры в Г-точке при энергиях связи электронов в диапазоне 0.6–1.2 эВ, связанного со спин-орбитальным взаимодействием.

DOI: 10.31857/S1234567823240084, EDN: nlycfe

Введение. Бинарное соединение SnAs является родительским для целого ряда пниктидов более сложного состава (EuSn_2As_2 , EuSn_2P_2 , EuFe_2As_2 , EuCd_2As_2 , и т.п.) с топологически нетривиальной зонной структурой и магнитным упорядочением; по этой причине оно активно изучается в последнее время [1–11]. Сверхпроводящие свойства SnAs были обнаружены в 1960-х гг. [12], но недавно их изучение получило новый импульс [1, 4, 6–9]. Вместе с тем, интерес представляют как сверхпроводящее состояние данного соединения, так и возможное нетривиальное топологическое. К дискуссионным вопросам, касающимся SnAs, относятся род сверхпроводимости в данном соединении [1, 6, 7] и наличие его нетривиальных топологических свойств, предсказанных в [7, 8, 13].

К аргументам в пользу реализации сверхпроводимости I рода в бинарном соединении SnAs относится характер температурных зависимостей его электронной теплоемкости при изменении величины магнитного поля [6]. Несмотря на то, что в литературе нередко характерный пик, появляющийся на температурных зависимостях электронной теплоемкости под действием внешнего магнитного поля, рассматривают как довод в пользу сверхпроводимости I рода [14–19], он может появляться и у сверхпроводников слабого II рода [20]. С другой стороны, на зависимостях магнитного момента SnAs от внешнего магнитного поля ($M(H)$) наблюдается гистерезис, характерный для сверхпроводников II рода [7]. Одни авто-

ры делают акцент на первом факте и относят SnAs к сверхпроводникам I рода [6], другие же обращают внимание на гистерезис и относят данное соединение к сверхпроводникам II рода [7, 8]. При этом стоит упомянуть, что гистерезис на зависимости $M(H)$ может быть связан не только с проникновением вихрей в сверхпроводники II рода, но и с промежуточным состоянием в сверхпроводниках I рода, что обуславливается, в частности, формой и структурой измеряемых образцов [14–19].

При наличии противоречивых данных о роде сверхпроводимости в SnAs, полученных экспериментальными методами, большую важность представляет оценка величины параметра Гинзбурга–Ландау κ . Подобные оценки были проведены в работах [1, 6] и дают близкие результаты: $\kappa = 0.05$ [1] и $\kappa = 0.07–0.4$ [6]. Данный результат свидетельствует о том, что SnAs следует относить к сверхпроводникам I рода. Однако, эти оценки сделаны на основании теоретически рассчитанной поверхности Ферми SnAs, которая требует экспериментального подтверждения. Следует также отметить, что полученные результаты для параметра Гинзбурга–Ландау сильно контрастируют с его оценками из магнитных измерений $\kappa = 2.71$ [7].

Другим важным вопросом в исследованиях SnAs является потенциальное наличие нетривиальных топологических свойств у данного соединения [2, 7, 8, 13]. Важным доводом в данном вопросе является предсказанная теоретически схожесть электронной зонной структуры SnAs и изоструктурного кристаллического топологического изолятора SnTe [2]. В случае SnTe уровень Ферми сдвинут

¹⁾e-mail: dmitrievaka@lebedev.ru

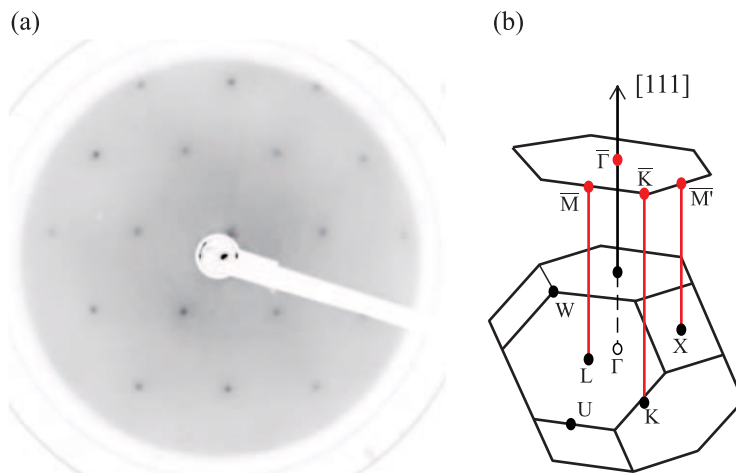


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Картина рефлексов ДМЭ на монокристаллах SnAs. Энергия электронов $E = 160$ эВ. (б) – Первая зона Бриллюэна для SnAs и ее проекция на плоскость (111)

вверх относительно SnAs на величину порядка 1 эВ. Это приводит к тому, что у SnTe инверсия зон в L-точке, связанная с топологически нетривиальными состояниями, наблюдается в районе уровня Ферми. В случае же SnAs инвертированные зоны в L-точке (As-4*p* и Sn-5*p*) располагаются выше энергии Ферми [2]. Стоит также отметить, что в работе [7] из расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) было найдено расщепление зонной структуры SnAs в Γ -точке при энергиях связи электронов от 0.6 до 1.2 эВ, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием (COB).

Настоящая работа посвящена анализу изоэнергетических сечений, полученных в результате ARPES измерений монокристаллов SnAs. В том числе, рассматриваются изоэнергетические сечения, отвечающие энергии Ферми и близким к ней энергиям. Описываются изоэнергетические срезы ARPES спектров для тех областей зонной структуры, для которых предсказано расщепление за счет COB. Проводится сравнение результатов ARPES измерений для SnAs с данными о зонной структуре для изоструктурного соединения SnTe.

Экспериментальная часть. Монокристаллы SnAs были синтезированы с использованием модифицированного метода Бриджмана. Более подробно процедура их роста и характеристики описана в работе [6]. Кристаллическая решетка SnAs соответствует NaCl-структуре с параметром решетки $a = 5.72483(8)$ Å.

Измерения ARPES спектров проводились на установке, снабженной полусферическим энергоанализатором Scienta R4000 и гелиевой газоразрядной лампой VUV 5K с линией излучения 21.2 эВ (HeI α). Энергетическое разрешение измерительной

системы составляет 17 мэВ, а разрешение по углу – 0.5°. Во время измерений в установке поддерживался сверхвысокий вакуум с давлением не более $1-2 \times 10^{-10}$ мбар. Поверхность монокристаллов SnAs очищалась путем травления ионами Ar с последующим прогревом при температуре 150 °C. Качество подготовленной поверхности проверялось с использованием дифракции медленных электронов (ДМЭ) (см. рис. 1а). Четкие рефлексы на картине ДМЭ свидетельствуют о восстановлении поверхности образцов при описанной выше подготовке. Симметрия полученной картины ДМЭ соответствует плоскости (111). Это согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии (XRD), демонстрирующими, что плоскость (111) является плоскостью спайки для монокристаллов SnAs и скол образцов происходит именно по ней. На рисунке 1б изображена первая зона Бриллюэна для SnAs, а также ее проекция на плоскость (111). Представленные в настоящей работе ARPES спектры изоэнергетических сечений отвечают данной проекции.

Результаты и их обсуждение.

Поверхность Ферми и энергии, близкие к E_F . На рисунке 2 представлены изоэнергетические сечения спектров ARPES, измеренных на монокристаллах SnAs. Поверхности для энергий связи электронов $E_b = 0.0, 0.2$ и 0.4 эВ (нулевое значение отвечает энергии Ферми, E_F) сопоставляются с теоретическими расчетами поверхности Ферми. В свою очередь, изоэнергетические сечения для $E_b = 0.6, 0.8, 1.0$ и 1.2 эВ рассматриваются далее с целью выявления особенностей зонной структуры, обусловленных COB. Для удобства, на рис. 2 некоторые участки изоэнергетических сечений отмечены цветными линиями. Для этих же целей экспериментальные спектры

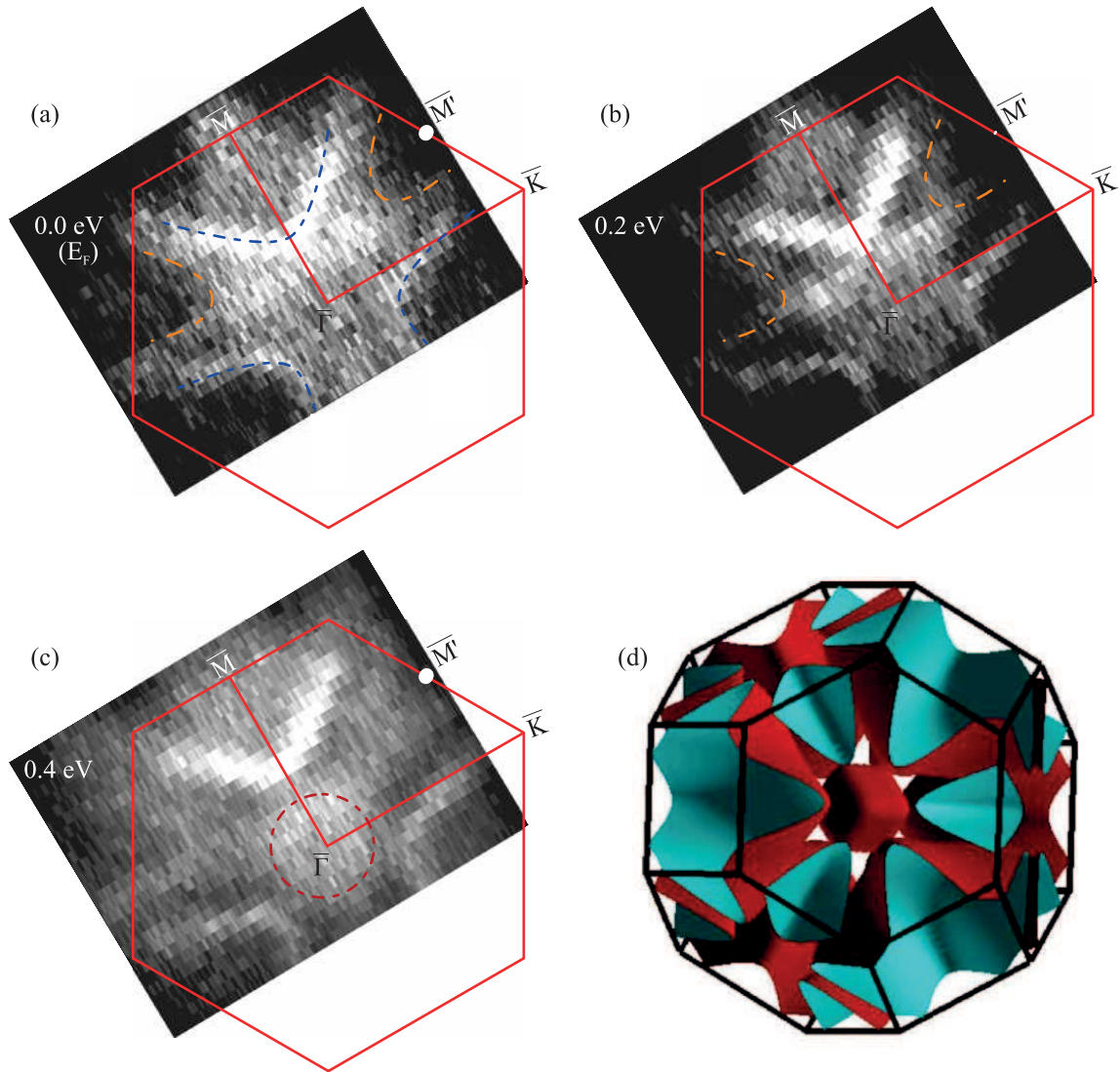


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a)–(c) – Изоэнергетические сечения ARPES спектров, полученных на монокристаллах SnAs и (d) – рассчитанная поверхность Ферми данного соединения из работы [21]. Сечения соответствуют энергиям связи электронов $E_b = 0.0, 0.2$ и 0.4 эВ (указаны на соответствующих рисунках)

помещены внутрь шестиугольника, который является проекцией зоны Бриллюэна на плоскость (111). На рисунках 2a–c показаны высокосимметричные направления $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{M}'$.

Проекция поверхности Ферми, полученная методом ARPES (см. рис. 2a) для E_b 0.0 эВ (соответствует E_F), представляет собой три ярко выраженных дуги (отмечены синими штриховыми линиями) и две менее яркие дуги (отмечены оранжевыми линиями). Из сравнения с теоретическими расчетами поверхности Ферми [2, 6, 7, 21] видно, что в данной проекции всего должно быть 6 дуг (см. рис. 2d, где показан вид смоделированной поверхности Ферми [21] со стороны шестиугольной грани зоны Бриллюэна). Видно, что

шестая дуга, которая ожидается исходя из соображений симметрии, выходит за область ARPES измерений. Стоит отметить, что в отличие от расчетных данных, на экспериментальных спектрах на рис. 2a и b в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ наблюдается дополнительное пятно рядом с одной из дуг вблизи $\bar{M}$ -точки. Исходя из рассчитанной поверхности Ферми [21], такой особенности не следовало ожидать. Однако в зонных расчетах для плоскости (111), учитывающих границу образца и проведенных для направления $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$, возникают относящиеся к поверхности дополнительные зоны, которые пересекают уровень Ферми [6]. Именно они формируют данную особенность на экспериментально измеренных спектрах.

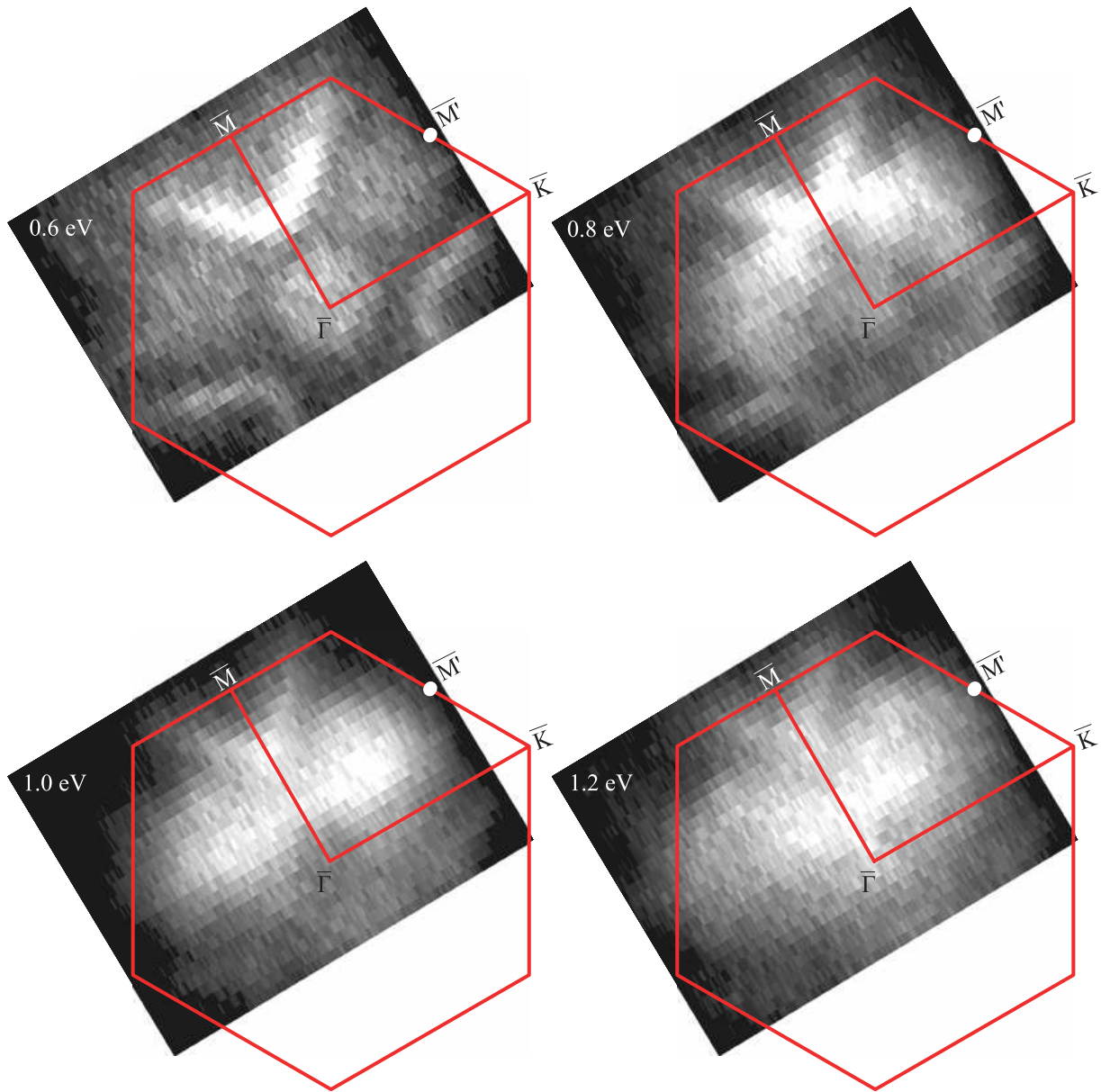


Рис. 3. (Цветной онлайн) Изоэнергетические сечения ARPES спектров, полученных на монокристаллах SnAs. Сечения соответствуют энергиям связи электронов $E_b = 0.6, 0.8, 1.0$ и 1.2 эВ (указаны на соответствующих рисунках)

Обратимся к состояниям немного ниже уровня Ферми. Сечение при $E_b = 0.2$ эВ (рис. 2b) практически не отличается от сечения при $E_b = 0.0$ эВ (рис. 2a). Тем не менее, две дуги, которые были отмечены на предыдущем изоэнергетическом срезе оранжевым цветом, видны здесь отчетливее (тоже отмечены оранжевым цветом). На изоэнергетическом сечении $E_b = 0.4$ эВ (рис. 2c), дополнительно к дугам, которые видны на поверхностях $E_b = 0.0$ и 0.2 эВ, здесь также видно яркое пятно в окрестности $\bar{\Gamma}$ -точки (отмечено бордовым цветом). На рассчитанной поверхности Ферми в центре зоны Бриллюэна

действительно есть элемент, который, возможно, отвечает этому пятну (на рис. 2d).

Таким образом, результаты измерений изоэнергетических поверхностей, отвечающих энергии Ферми и близким к ней энергиям, подтверждают теоретически рассчитанную поверхность Ферми для SnAs. Это дает основание использования микроскопических оценок длины когерентности ξ и лондоновской глубины проникновения λ . Из этих оценок в работах [1, 6] определялось значение параметра Гинзбурга–Ландау $\kappa = 0.05–0.4$, свидетельствующее о том, что SnAs является сверхпроводником I рода.

Расхождения в оценках параметра Гинзбурга–Ландау с теми, которые сделаны из магнитных измерений [7], могут быть связаны с тем, что из кристалла SnAs с ГЦК решеткой трудно изготовить образцы требуемой формы в виде эллипсоидов, так как материал является твердым и колется только по плоскости (111). Использование образцов иной формы может оказывать существенное влияние на результаты магнитных измерений.

Уровни энергии ниже E_F и расщепление за счет СОВ. В работе [7] отмечалось, что в рассчитанных спектрах в Γ -точке, в диапазоне энергий связи 0.6–1.2 эВ может наблюдаться сильное расщепление зон за счет спин-орбитального взаимодействия. С целью проверки этого, на рис. 3 представлены изоэнергетические сечения для указанного диапазона энергий. Видно, что при энергиях связи $E_b = 0.6$ и 0.8 эВ в $\bar{\Gamma}$ -точке наблюдается пятно, которое исчезает при 1 эВ и далее заполненная зона снова появляется при $E_b = 1.2$ эВ. Наличие щели ~ 0.2 эВ под уровнем Ферми в спектре в $\bar{\Gamma}$ -точке согласуется с результатами зонных расчетов [7], проведенных с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Интересно провести сравнение изоэнергетических поверхностей SnTe [22] с данными для SnAs. Согласно теоретическим данным, их зонные структуры схожи, за исключением того, что уровни Ферми сдвинуты друг относительно друга примерно на 1 эВ. Другими словами, трехмерная изоэнергетическая поверхность для SnTe, соответствующая энергии связи 1 эВ [22], весьма похожа на рассчитанную поверхность Ферми для SnAs. Из наших результатов (рис. 2 и 3) и сравнения их с рассчитанными изоэнергетическими поверхностями для SnTe [22], можно сделать вывод, что изоэнергетические поверхности обоих соединений действительно похожи, с учетом сдвига на 1 эВ. В случае SnTe на поверхности Ферми возникают топологически нетривиальные состояния [22], тогда как для SnAs эти состояния предполагаются в L-точке в районе 1 эВ выше уровня Ферми [2, 7] и связаны с инверсией зон As-4p и Sn-5p. Однако, для экспериментальной проверки этого требуется проведение измерений на поверхности кристалла, отличной от (111), и использования метода ARPES с разрешением по времени.

Заключение. В данной работе проведен анализ изоэнергетических сечений ARPES спектров, измеренных на монокристаллах SnAs (в том числе сечение, отвечающее энергии Ферми). Измерения проведены для плоскости скола (111). Данный анализ подтверждает вид теоретически рассчитанной поверхности Ферми. Это, в свою очередь, дает ос-

нование для микроскопической оценки параметра Гинзбурга–Ландау κ , базирующейся на виде рассчитанной поверхности Ферми; из таких оценок следует что SnAs является сверхпроводником I рода. Наши данные также подтверждают расщепление низколежащих уровней в точке Γ за счет спин-орбитального взаимодействия.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 21-52-12043.

1. Y. Wang, H. Sato, Y. Toda, S. Ueda, H. Hiramatsu, and H. Hosono, *Chem. Mater.* **26**, 7209 (2014).
2. I. Hase, K. Yasutomi, T. Yanagisawa, K. Odagiri, and T. Nishio, *Phys. C Supercond. its Appl.* **527**, 85 (2016).
3. J. Wang, T. Ying, J. Deng, C. Pei, T. Yu, X. Chen, Y. Wan, M. Yang, W. Dai, D. Yang, Y. Li, S. Li, S. Iimura, S. Du, H. Hosono, Y. Qi, and J. G. Guo, *Angew. Chemie* **135**, e202216086 (2023).
4. H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava, *Solid State Commun.* **221**, 24 (2015).
5. П. И. Безотосный, К. А. Дмитриева, С. Ю. Гаврилкин, К. С. Перваков, А. Ю. Цветков, В. П. Мартовичский, А. Г. Рыбкин, О. Ю. Вилков, В. М. Пудалов, *Письма в ЖЭТФ* **106**(8), 493 (2017) [P. I. Bezotosnyi, K. A. Dmitrieva, S. Yu. Gavrilkin, K. S. Pervakov, A. Yu. Tsvetkov, V. P. Martovitski, A. G. Rybkin, O. Yu. Vilkov, and V. M. Pudalov, *JETP Lett.* **106**, 514 (2017)].
6. P. I. Bezotosnyi, K. A. Dmitrieva, A. V. Sadakov, K. S. Pervakov, A. V. Muratov, A. S. Usoltsev, A. Y. Tsvetkov, S. Y. Gavrilkin, N. S. Pavlov, A. A. Slobodchikov, O. Y. Vilkov, A. G. Rybkin, I. A. Nekrasov, and V. M. Pudalov, *Phys. Rev. B* **100**, 184514 (2019).
7. M. M. Sharma, N. K. Karn, P. Sharma, G. Gurjar, S. Patnaik, and V. P. S. Awana, *Solid State Commun.* **340**, 114531 (2021).
8. M. M. Sharma and V. P. S. Awana, *J. Phys. Condens. Matter* **34**, 255702 (2022).
9. S. Howlader, N. S. Mehta, M. M. Sharma, V. P. S. Awana, and G. Sheet, *J. Supercond. Nov. Magn.* **35**, 1839 (2022).
10. V. T. T. Vi, C. Q. Nguyen, B. D. Hoi, H. V. Phuc, C. V. Nguyen, and N. N. Hieu, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **55**, 505302 (2022).
11. P. H. Nha, C. Q. Nguyen, and C. V. Nguyen, *Phys. B Condens. Matter* **671**, 415392 (2023).
12. S. Geller and G. W. Hull, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 127 (1964).
13. M. M. Sharma, P. Sharma, N. K. Karn, and V. P. S. Awana, *Supercond. Sci. Technol.* **35**, 83003 (2022).
14. L. L. Zhao, S. Lausberg, H. Kim, M. A. Tanatar, M. Brando, R. Prozorov, and E. Morosan, *Phys. Rev. B* **85**, 214526 (2012).

15. S. Yonezawa and Y. Maeno, Phys. Rev. B **72**, 180504 (2005).
16. S. Sun, K. Liu, and H. Lei, J. Phys. Condens. Matter **28**, 85701 (2016).
17. Y. Yamaguchi, S. Waki, and K. Mitsugi, J. Phys. Soc. Japan **56**, 419 (1987).
18. V. K. Anand, A. D. Hillier, D. T. Adroja, A. M. Strydom, H. Michor, K. A. McEwen, and B. D. Rainford, Phys. Rev. B **83**, 64522 (2011).
19. V. H. Tran, Z. Bukowski, P. Wisniewski, L. M. Tran, and A. J. Zaleski, J. Phys. Condens. Matter **25**, 155701 (2013).
20. В. В. Шмидт, *Введение в физику сверхпроводников*, изд. 2-е, испр. и доп., МЦНМО, М. (2000), 402 с. [V. V. Schmidt and P. Müller, *The physics of superconductors: Introduction to fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, Berlin (1997)].
21. P. V. S. Reddy, V. Kanchana, T. E. Millichamp, G. Vaitheeswaran, and S. B. Dugdale, Phys. B Condens. Matter **505**, 33 (2017).
22. P. B. Littlewood, B. Mihaila, R. K. Schulze, D. J. Safarik, J. E. Gubernatis, A. Bostwick, E. Rotenberg, C. P. Opeil, T. Durakiewicz, J. L. Smith, and J. C. Lashley, Phys. Rev. Lett. **105**, 86404 (2010).