

## Исследование электронной зонной структуры сверхпроводника SnAs методом ARPES

П. И. Безотосный<sup>1)</sup>, К. А. Дмитриева<sup>+</sup>, С. Ю. Гаврилкин<sup>+</sup>, К. С. Перваков<sup>+</sup>, А. Ю. Цветков<sup>+</sup>,  
В. П. Мартовицкий<sup>+</sup>, А. Г. Рыбкин<sup>×</sup>, О. Ю. Вилков<sup>×</sup>, В. М. Пудалов<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

<sup>×</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 сентября 2017 г.

Исследована дисперсия электронных состояний сверхпроводника SnAs с решеточной структурой NaCl методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). В целом, полученные спектры качественно согласуются с расчетными данными. Тем не менее, обнаружено отличие, связанное с расщеплением одной из зон в направлениях  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$  и  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$ . Предполагается, что данное расщепление может быть вызвано спин-орбитальным взаимодействием электронов или переменной валентностью Sn в соединении.

DOI: 10.7868/S0370274X17200061

В настоящее время активно проводятся исследования бинарных соединений типа Sn(As, P, Te), которые являются родственными Вейлевским и Дираковским полуметаллам или кристаллическим топологическим изоляторам, при этом некоторые из них являются сверхпроводниками. Данные материалы перспективны также с точки зрения поиска топологической сверхпроводимости. Кроме того, в легированном индием SnTe [1–3] наблюдается необычный механизм Куперовского спаривания.

Наиболее интересными представителями данного семейства являются SnAs и InTe со структурой решетки типа NaCl. Несмотря на их простую структуру, эти соединения обладают анизотропными свойствами [4, 5].

Сверхпроводящие свойства SnAs [6, 7], электронная зонная структура и фоновый спектр могут сильно изменяться под воздействием давления. Предсказано [7], что при внешнем давлении 37 ГПа соединение испытывает структурный фазовый переход из решеточной структуры NaCl в CsCl-структуру со значительным ростом критической температуры  $T_c$  с 3.4 до 12.2 К, резким увеличением плотности электронных состояний и константы электрон-фононного взаимодействия. В экспериментах небольшое увеличение  $T_c$  с 3.49 К было обнаружено при легировании селеном  $\text{SnAs}_{1-x}\text{Se}_x$

( $x = 0 - 0.13$ ) [8], с максимальной  $T_c = 4.49$  К для  $x = 0.10$ .

Расчет зонной структуры SnAs проводился ранее [7, 9] с использованием метода функционала плотности. Экспериментальная проверка зонных расчетов до сих пор не была проведена. В данной статье представлены результаты измерений электронной зонной структуры SnAs с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [10] и проведено сравнение полученных данных с расчетным спектром.

Образцы SnAs были синтезированы из чистых элементов – олова (Sn) и мышьяка (As) чистотой 99.99 % и 99.9999 % соответственно. Запаянную кварцевую ампулу с элементами, взятыми в стехиометрическом соотношении 1:1, медленно нагревали до 600 °С, выдерживали 48 ч для формирования фазы, затем нагревали до 800 °С и выдерживали 24 часа для гомогенизации расплава. Рост кристалла был проведен модифицированным методом Бриджмена при скорости охлаждения расплава 1 °С/ч. Выращенный кристалл был отожжен при температуре 550 °С в течение 24 ч для удаления дефектов роста.

Рентгеноструктурные исследования полученного образца были проведены методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600. На рис. 1 приведена экспериментальная дифрактограмма, на которой присутствуют только рефлексы, относящиеся к фазе SnAs; рефлексов других фаз не обнаружено.

<sup>1)</sup>e-mail: bezpi@sci.lebedev.ru

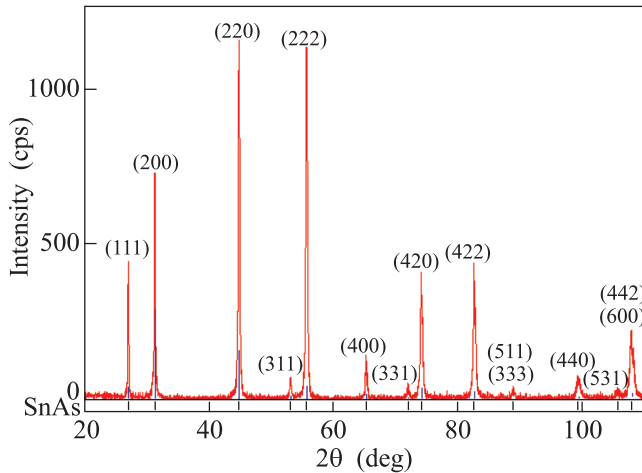


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограмма образца SnAs. По оси абсцисс отложен угол  $2\theta$  в градусах, по оси ординат – интенсивность регистрируемого излучения

Элементный анализ образца был выполнен методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью приставки INCA X-act (Oxford Instruments) к электронному сканирующему микроскопу с полевым катодом JEOL 7001F; измеренный спектр показан на рис. 2. На спектре присутствуют только линии, отно-

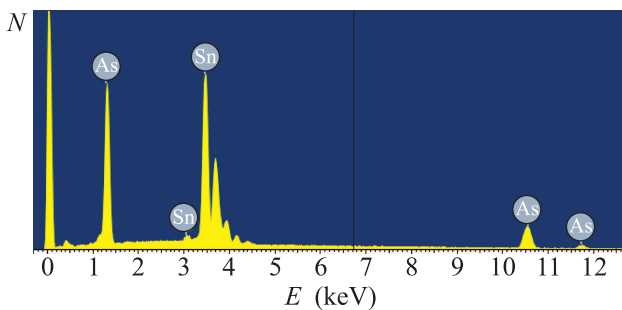


Рис. 2. (Цветной онлайн) Энергодисперсионный спектр образца SnAs, по оси абсцисс – энергия излучения в кэВ, по оси ординат – количество импульсов

сящиеся к атомам олова и мышьяка.

Спектры электронной зонной структуры были получены методом ARPES с использованием полусферического энергоанализатора VG Scienta R4000 с энергетическим разрешением 17 мэВ и угловым разрешением  $0.5^\circ$ . В качестве источника излучения использовалась ультрафиолетовая гелиевая газоразрядная лампа VUV 5k. Измерения выполняли при комнатной температуре. Давление в камере не превышало  $(1 - 2) \cdot 10^{-10}$  мбар. Перед измерением зонной структуры поверхность образцов была подвергнута травлению в пучке ионов аргона и последую-

щему прогреву при температуре  $150^\circ\text{C}$  в условиях сверхвысокого вакуума. Измерения осуществляли в несколько циклов и на различных образцах, при этом все полученные спектры хорошо согласуются друг с другом.

На рис. 3 представлены измеренные дисперсии электронных состояний в направлениях  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$  и  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$ .

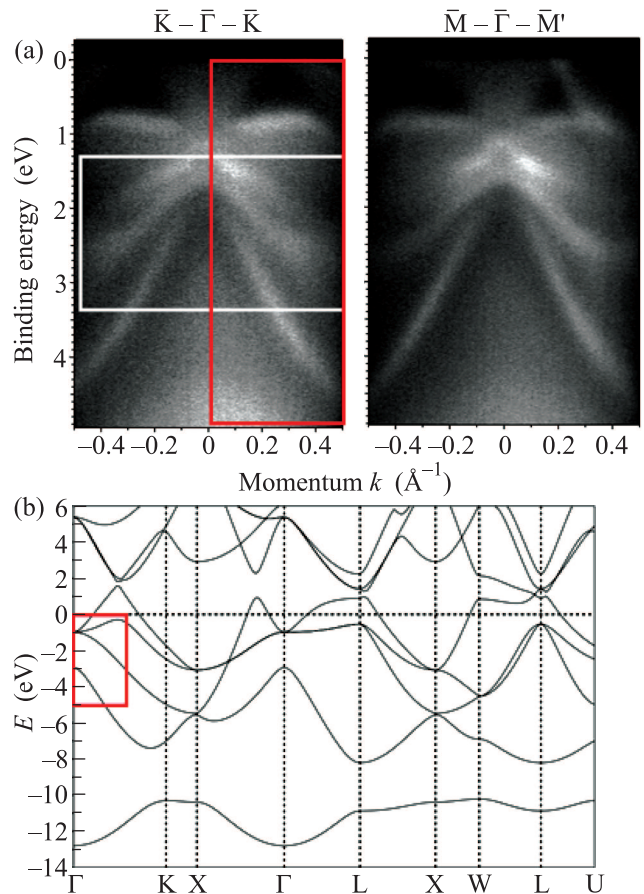


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Дисперсии электронных состояний в SnAs, измеренные в направлениях  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$  и  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$  при энергии фотонов 21.2 эВ. (b) – Результаты расчетов электронной зонной структуры SnAs из работы [9]. Красная рамка, вытянутая по оси энергий, показывает область проведения ARPES измерений

В ARPES-спектрах видно, что по крайней мере одна из зон пересекает энергию Ферми ( $E_F$ ), что подтверждает металлический тип проводимости данного соединения, наблюдавшийся как нами, так и в более ранних работах [8, 9]. Вблизи  $\Gamma$ -точки дисперсия электронных состояний носит параболический характер. Теоретические расчеты предсказывают наличие четырех зон в исследуемом диапазоне энергий

в направлении  $\Gamma - K$ , три из которых имеют вырождение в  $\Gamma$ -точке при энергии  $\approx 1$  эВ [9]. На экспериментальных спектрах наблюдается шесть зон, так как одна из зон (на рис. За выделена белым горизонтально расположенным прямоугольником) расщеплена на три. Кроме того, для расщепленного уровня не наблюдается вырождения даже в  $\Gamma$ -точке. Наличие и расположение по энергии остальных зон, теоретически предсказанных в [9], качественно подтверждается на эксперименте.

В дополнение к измерениям в направлении  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ , было проведено измерение в направлении  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$ . Полученные дисперсии электронных состояний в обоих направлениях качественно согласуются, в том числе, видно расщепление одной из зон на три.

Основные результаты данной работы могут быть сформулированы следующим образом. Впервые проведены измерения электронной зонной структуры сверхпроводящего соединения SnAs методом ARPES в двух направлениях:  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$  и  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$ . Полученные спектры качественно согласуются с расчетными данными. Тем не менее, обнаружено расщепление одной из зон, которое отсутствует в расчетах. Можно предположить, что данное расщепление может быть связано со спин-орбитальным взаимодействием электронов или с переменной валентностью Sn в соединении. Другая потенциальная причина расхождения расчетного и измеренного спектров может быть связана с возможной реконструкцией зонной структуры вблизи поверхности кристалла. В направлении  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$  дисперсия электронных состояний качественно совпадает с полученным спектром в направлении  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ .

Работа в части синтеза и характеристики кристаллов SnAs поддержана РНФ (проект # 16-42-01100). Рост образцов, характеристика, магнитные и структурные измерения проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН. Измерения ARPES выполнены в Ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

1. A. S. Erickson, J. H. Chu, M. F. Toney, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **79**, 024520 (2009).
2. G. Balakrishnan, L. Bawden, S. Cavendish, and M. R. Lees, *Phys. Rev. B* **87**, 140507 (2013).
3. M. Novak, S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **88**, 140502 (2013).
4. F. Hulliger and G. W. Hull, *Solid State Commun.* **8**, 1379 (1970).
5. H. M. Tutuncu, S. Bagci, G. P. Srivastava, and A. Akbulut, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 455704 (2012).
6. S. Geller and G. W. Hull, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **13**, 127 (1964).
7. P. V. Sreenivasa Reddy, V. Kanchana, T. E. Millichamp, G. Vaitheeswaranc, and S. B. Dugdaleb, *Physica B* **505**, 33 (2017).
8. J. He, X. Zhang, X. Lai, and F. Huang, *J. Solid State Chemistry* **252**, 106 (2017).
9. H. M. Tutuncu and G. P. Srivastava, *Solid State Commun.* **221**, 24 (2015).
10. К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма, *Введение в физику поверхности*, Наука, М. (2006).