Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 8, с. 493 – 495 © 2017 г. 25 октября

Исследование электронной зонной структуры сверхпроводника SnAs методом ARPES

П. И. Безотосный[+1)], *К. А. Дмитриева*[+*], *С. Ю. Гаврилкин*[+], *К. С. Перваков*[+], *А. Ю. Цветков*[+], *В. П. Мартовицкий*[+], *А. Г. Рыбкин*[×], *О. Ю. Вилков*[×], *В. М. Пудалов*[+]

[+] *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*] *Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

[×] *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 фононный 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 K, резким увеличением плотности электронных состояний и константы электрон-фононного взаимодействия. В экспериментах небольшое увеличение T_c с 3.49 K было обнаружено при легировании селеном $SnAs_{1-x}Se_x$ ($x = 0 - 0.13$) [8], с максимальной $T_c = 4.49$ K 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 °C, выдерживали 48 ч для формирования фазы, затем нагревали до 800 °C и выдерживали 24 часа для гомогенизации расплава. Рост кристалла был проведен модифицированным методом Бриджмена при скорости охлаждения расплава 1 °C/ч. Выращенный кристалл был отожжен при температуре 550 °C 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.

[1)]e-mail: bezpi@sci.lebedev.ru

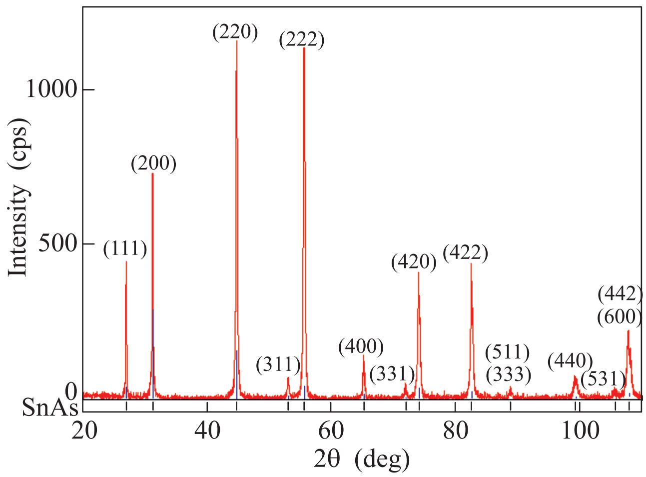

Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограмма образца SnAs. По оси абсцисс отложен угол 2Θ в градусах, по оси ординат – интенсивность регистрируемого излучения

Элементный анализ образца был выполнен методом энергодисперсионной спектрометрии 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-

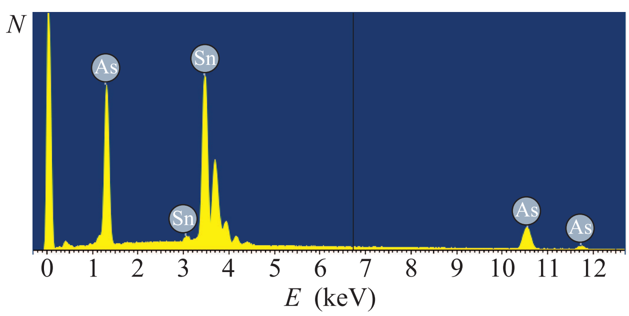

Рис. 2. (Цветной онлайн) Энергодисперсионный спектр образца SnAs, по оси абсцисс – энергия излучения в кэВ, по оси ординат – количество импульсов

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°. 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 последующему прогреву при температуре 150 °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 $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}'$.

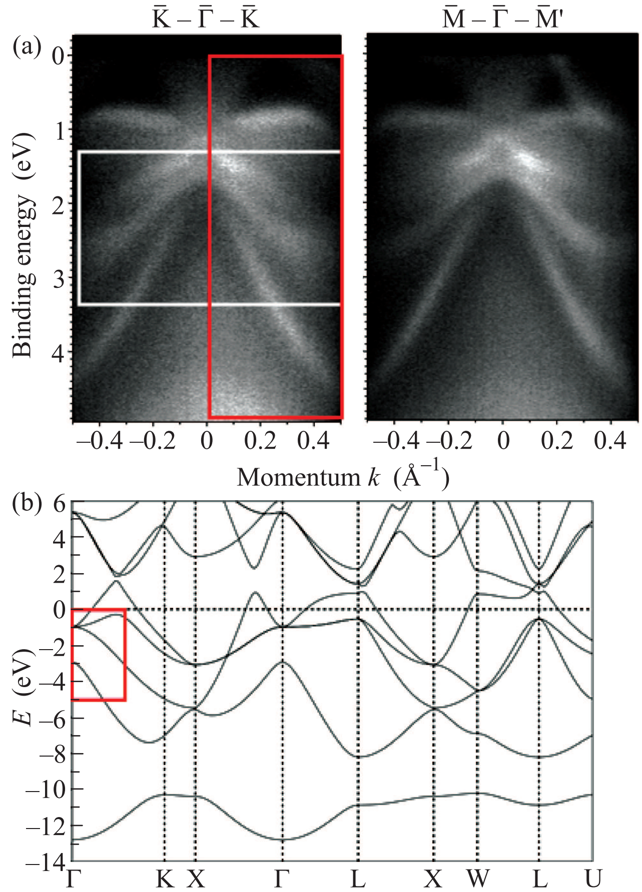

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Дисперсии электронных состояний в SnAs, измеренные в направлениях $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ и $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}'$ при энергии фотонов 21.2 эВ. (b) – Результаты расчетов электронной зонной структуры SnAs из работы [9]. Красная рамка, вытянутая по оси энергий, 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 Γ-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 Г-точке при энергии ≈ 1 эВ [9]. На экспериментальных спектрах наблюдается шесть зон, так как одна из зон (на рис. 3а выделена белым горизонтально расположенным прямоугольником) расщеплена на три. Кроме того, для расщепленного уровня не наблюдается вырождения даже в Г-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 характеризации кристаллов SnAs поддержана РНФ (проект # 16-42-01100). Рост образцов, характеризация, 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 Reddya, V. Kanchanaa, T. E. Millichampb, 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).