

Рост монокристаллов нового топологически нетривиального соединения CaSn_2As_2

М.А. Фешина, А.С. Медведев, В.А. Власенко, А.И. Шилов, К.С. Перваков

ФГБУН «Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 53;

e-mail: mariafeshina@gmail.com

В работе выращены монокристаллы топологически нетривиального, согласно теоретическим предсказаниям, соединения CaSn_2As_2 кристаллизацией из раствора-расплава собственного компонента SnAs . Получены карты распределения элементов по поверхности кристалла, из которых рассчитано мольное соотношение элементов, и показано их равномерное распределение. Структура соединения решена в тригональной сингонии в пространственной группе $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a = 4,1503(13) \text{ \AA}$ и $c = 26,049(11) \text{ \AA}$.

Ключевые слова: топологически нетривиальные соединения, CaSn_2As_2 , рост кристаллов.

Введение

Согласно классической эффективной теории поля Ландау-Гинзбурга [1], все существующие фазы можно классифицировать согласно спонтанному нарушению симметрии, отражённому в уникальном параметре порядка. Однако в 1980 году, в результате открытия квантового эффекта Холла, было обнаружено новое особое состояние, которое привело к возникновению новой классификации на основе топологического порядка [2]. К одним из топологически нетривиальных материалов относят топологические изоляторы – соединения, которые, являясь в объёме изоляторами, способны пропускать электрический ток по своей поверхности. Возможность существования материалов с такими свойствами была сформулирована ещё в 1985 году [3], но оставалась теоретической вплоть до 2007 года, когда впервые было реализовано топологически нетривиальное состояние в системе HgTe , что стало первым экспериментальным подтверждением существования фазы топологического изолятора [4].

В настоящее время открыто и синтезировано множество соединений, которые проявляют топологически нетривиальные свойства. К ним относятся, например, группа халькогенидов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [5], $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [6], полуметалл Дирака Cd_3As_2 [7], полуметалл Вейля TaAs [8] и SrSn_2As_2 [9].

Последнее из вышеназванных соединений принадлежит к семейству слоистых соединений $A\text{Sn}_2\text{As}_2$ (где $A = \text{Na}, \text{Eu}, \text{Sr}$), содержащих слои SnAs . Физические свойства соединений данного семейства изменяются в зависимости от типа атома, находящегося между слоями SnAs : SrSn_2As_2 является топологическим изолятором [9], NaSn_2As_2 – сверхпроводником [10], EuSn_2As_2 – антиферромагнитным полуметаллом [11]. Эта особенность данного ряда соединений обуславливает интерес к получению и исследованию свойств других его представителей.

На сегодняшний день опубликована статья, которая посвящена расчетам зонной структуры соединений MgSn_2As_2 , CaSn_2As_2 , SrSn_2As_2 и BaSn_2As_2 [12]. В работе показано, что перечисленные соединения с учётом спин-орбитального взаимодействия являются топологическими изоляторами, а без его учёта – полуметаллами. Из указанного ряда соединений на данный момент успешно синтезирован только SrSn_2As_2 , из чего следует актуальность получения остальных представителей этого семейства. А именно, в настоящей работе успешно синтезирован монокристалл соединения CaSn_2As_2 .

Экспериментальная часть

Первым этапом подготовки шихты для роста монокристаллов CaSn_2As_2 являлся синтез прекурсора SnAs . Элементы Sn (99,99%) и As (99,999%) в виде дроби 3-5 мм в мольном соотношении 1:1 загружали в ампулу из кварцевого стекла, затем вакуумировали и отжигали при температуре 620 °С в течение 48 часов. Полученное соединение SnAs смешивали с металлическим Ca (99,999%) в виде стружки в мольном соотношении 2:1 и размалывали в вибрационной мельнице, после чего смесь прессовали в таблетки и отжигали в ампуле из кварцевого стекла в течение 168 часов при температуре 600 °С. Общая масса навески составила 20 г.

Кристаллы CaSn_2As_2 выращивали с использованием полученного ранее поликристаллического материала из раствора-расплава собственного компонента SnAs в мольном соотношении порошков CaSn_2As_2 и SnAs равным 1:2. Смешанные порошки загружали в корундовый тигель, который с помощью минеральной ваты уплотняли в кварцевую ампулу, после чего ампулу откачивали и запаивали. Рост осуществляли по программе из нескольких стадий: нагрев до температуры 1150 °С, выдержка при этой температуре в течении нескольких часов, медленное охлаждение до 900 °С со скоростью 2 °С/ч и затем охлаждение до комнатной температуры. Ампула была вскрыта в аргоновом боксе, в результате роста были обнаружены сростки кристаллов во флюсе. После механической очистки от флюса было обнаружено несколько монокристаллов с линейными размерами до 2 мм.

Поверхность монокристаллов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL). В результате были обнаружены террасы скола, которые свидетельствуют о слоистой структуре соединения (рис. 1 (A)).

Для проведения спектрального микроанализа использовали энергетический дисперсионный спектрометр (ЭДС) Inca X-Act. В результате были получены карты распределения элементов по поверхности (рис. 1(B)-1(D)). На полученных картах обнаружены только элементы, входящие в состав искомого соединения. С учётом морфологии поверхности распределение элементов равномерное.

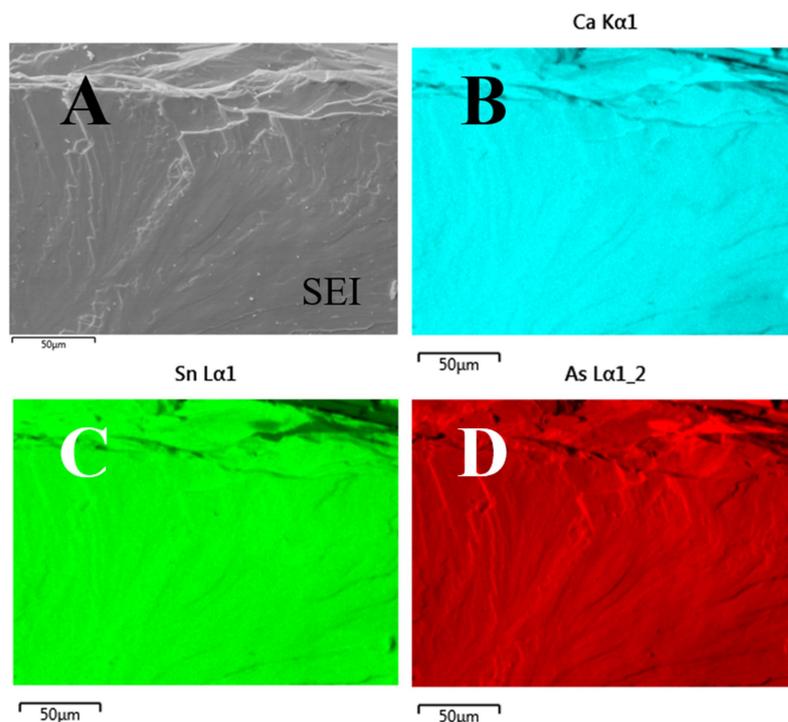


Рис. 1. (A) - изображение монокристалла, полученное на сканирующем электронном микроскопе в режиме детектирования вторичных электронов, и карты распределения элементов по поверхности образца: (B) – для Ca; (C) – для Sn; (D) – для As.

Из усредненного спектра карты рассчитали мольное соотношение элементов, которое составило $Ca_{0,97(2)}Sn_{1,99(4)}As_{2,04(4)}$, что в пределах погрешности измерения соответствует искомому составу.

После экспозиции на воздухе в течение 2 часов визуальных изменений не было обнаружено.

Для определения структуры образца был проведен рентгеноструктурный анализ выращенных монокристаллов при помощи монокристалльного дифрактометра Tongda TD-5000 с использованием молибденового излучения ($\lambda K_{\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$). Для установления кристаллической структуры были получены картины дифракции для образца монокристалла

размером $0,1 \times 0,1 \times 0,05$ мм³ во всей сфере Эвальда. Картины дифракции в направлениях [001], [010] и [100] приведены на рис. 2(A)-(C). На приведенных картинах дифракции присутствуют только рефлексы, соответствующие искомой фазе.

Структура соединения CaSn_2As_2 была решена с помощью программ CrysAlis и SHELX-2015 в тригональной сингонии в пространственной группе $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a = 4,1503(13)$ Å и $c = 26,049(11)$ Å, $R = 6,18$ %, $wR = 14,23$ % (рис. 2(D)). Полученное соединение изоструктурно другим соединениям этого семейства [9-11], что свидетельствует об успешном получении искомого соединения.

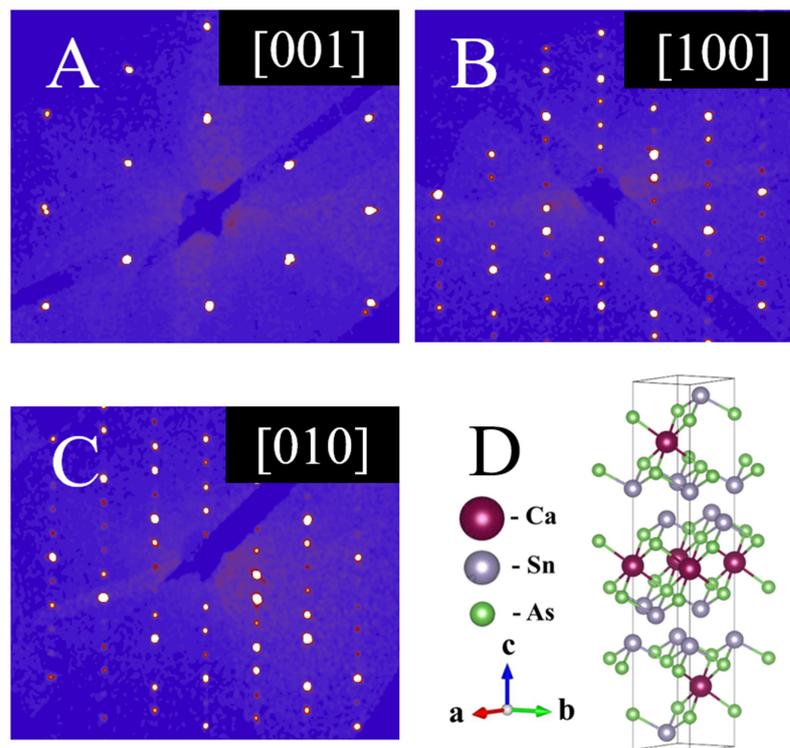


Рис. 2. Картины дифракции монокристалла в различных направлениях: (A) – [001]; (B) – [100]; (C) – [010] и кристаллическая структура CaSn_2As_2 (D).

Дополнительно была получена картина линий Кикучи (рис. 3) с помощью метода дифракции отраженных электронов. Согласно проведенным исследованиям, была обнаружена одна фаза, соответствующая искомому соединению CaSn_2As_2 , нулевые решения возникли из-за дефектов поверхности. Это также подтверждает, что полученный образец является однофазным и соответствующим структуре CaSn_2As_2 .

- [5] H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface, *Nature Phys* Vol. 5, No. 6, pp. 438-442 (2009). DOI: 10.1038/nphys1270.
- [6] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se, *Phys. Rev. B* Vol. 82, No. 24, p. 241306 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.241306.
- [7] M. Neupane, S. Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T. R. Chang, H. T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou and M. Z. Hasan. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd₃As₂, *Nat. Commun.* Vol. 5, No. 1, p. 3786 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4786.
- [8] B. Q. Lv, H. M. Weng, B. B. Fu, X. P. Wang, H. Miao, J. Ma, P. Richard, X. C. Huang, L. X. Zhao, G. F. Chen, Z. Fang, X. Dai, T. Qian, H. Ding. Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs, *Phys. Rev. X* Vol. 5, No. 3, p. 031013 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031013.
- [9] L. Y. Rong, J. Z. Ma, S. M. Nie, Z. P. Lin, Z. L. Li, B. B. Fu, L. Y. Kong, X. Z. Zhang, Y. B. Huang, H. M. Weng, T. Qian, H. Ding, R. Z. Tai. Electronic structure of SrSn₂As₂ near the topological critical point, *Sci Rep* Vol. 7, No. 1, p. 6133 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-05386-x.
- [10] Y. Goto, A. Yamada, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Mizuguchi. SnAs-based layered superconductor NaSn₂As₂, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 86, No. 12, p. 123701 (2017). DOI: 10.7566/JPSJ.86.123701
- [11] I. A. Golovchanskiy, E. I. Maltsev, I. V. Shchetinin, V. A. Vlasenko, P. S. Dzhumaev, K. S. Pervakov, O. V. Emelyanova, A. Yu. Tsvetkov, N. N. Abramov, V. M. Pudalov, V. S. Stolyarov. Magnetic resonances in EuSn₂As₂ single crystal, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 562, p. 169713 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169713.
- [12] K. Inzani, A. Faghaninia, S. M. Griffin. Prediction of tunable spin-orbit gapped materials for dark matter detection, *Phys. Rev. Research* Vol. 3, No. 1, p. 013069 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.013069.

Поступила в редакцию 23 октября 2025 г.

После доработки 12 декабря 2025 г.

Принята к публикации 12 декабря 2025 г.