

УДК 538.9; 538.94

СИНТЕЗ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА NaSn_2As_2

В. А. Власенко, Б. И. Массалимов, К. С. Перваков,

Л. А. Моргун, И. В. Жувагин

В работе теоретически и экспериментально исследовались высококачественные монокристаллические образцы стехиометрического сверхпроводника состава NaSn_2As_2 . Транспортные свойства измерялись в диапазоне температур от 300 до 0.01 K с приложенным магнитным полем до 0.5 T. Анализ температурных зависимостей плотности критического тока ($J_c(T)$) и критического магнитного поля ($H_{c2}(T)$) позволил получить оценку параметра Гинзбурга–Ландау $\kappa \approx 35$, однозначно классифицируя NaSn_2As_2 как сверхпроводник II рода. Проведенный ab initio расчет сверхпроводящих свойств NaSn_2As_2 с использованием теории функционала плотности (DFT) подтвердил электрон-фононную природу сверхпроводимости.

Ключевые слова: сверхпроводимость, ван-дер-ваальсовы сверхпроводники, семейство 122.

Введение. Поиск и исследование новых сверхпроводящих материалов является ключевой задачей физики конденсированного состояния, позволяя получать данные о механизмах спаривания, реализуемых в сверхпроводниках, а также возможность их потенциального использования для практического применения. В последние годы [1–3] объектом исследований стали слоистые материалы, связанные силами Ван-дер-Ваальса (vdW). Такие материалы характеризуются пониженной размерностью и сильными электронными корреляциями [4]. Разделение слоев приводит к анизотропии электронных свойств и образованию экзотических состояний, включая волны зарядовой плотности [5] и топологически защищенные поверхностные состояния [6], что важно для использования в спинтронике.

Особый интерес представляет группа соединений со слоем SnAs, обладающих широким спектром физических свойств. Свойства в данном семействе регулируются выбором межслоевого катиона. Например, EuSn_2As_2 (Eu-122) проявляет антиферромагнитное упорядочение [7], а для CaSn_2As_2 [8] и SrSn_2As_2 (Sr-122) предсказаны состояния топологического изолятора [9], где данные фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) указывают на наличие дираковских поверхностных состояний. Сочетание сверхпроводимости, магнетизма и топологических свойств демонстрирует возможность управляемости фаз в данной системе. В этом ряду соединений NaSn_2As_2 рассматривается как новая vdW-сверхпроводящая система. Соединение обладает температурой сверхпроводящего перехода (T_c) порядка 1.3 К [10, 11], что сопоставимо с чистым алюминием, который часто используется как “реперный” сверхпроводящий материал.

В данной работе проведены систематические транспортные и магнитотранспортные исследования на микромостиках синтезированных монокристаллах NaSn_2As_2 . Проведен комплексный анализ температурных зависимостей критической плотности тока и верхнего критического поля. Для теоретического *ab initio* исследования сверхпроводящих свойств и подтверждения электрон-фононного механизма спаривания проведен расчет в рамках теории функционала плотности (DFT).

Синтез и характеристика. Монокристаллические образцы NaSn_2As_2 были синтезированы методом раствор в расплаве, аналогично методу, представленному в работе [12]. Для роста сначала был получен бинарный прекурсор SnAs из реакции стехиометрического количества олова (Sn, 99.99%) и мышьяка (As, 99.9999%) в кварцевой ампуле с остаточной атмосферой аргона порядка 0.2 атм. Далее из предварительно синтезированного прекурсора SnAs и натрия (Na, 99.95%) в молярном соотношении 2:1, которые были тщательно гомогенизированы и помещены в тигель из оксида алюминия, осуществлялся рост кристаллов. А именно, смесь в тигле была запаяна в кварцевой трубке под давлением аргона 0.15 бар и нагревалась в печи до 900 °С с выдержкой в течение 12 ч для полной гомогенизации расплава, с последующим медленным охлаждением со скоростью 2 °С/ч до 600 °С. При этой температуре проводился длительный отжиг в течение 36 ч. В завершение печь была отключена, и ампула охлаждалась до комнатной температуры естественным образом. Выращенные образцы монокристаллов обладали блестящей серебристой поверхностью и характерными размерами порядка $2 \times 1 \text{ мм}^2$.

Из монокристалла на установке Helios NanoLab 660 изготавливался микромостик (рис. 1), на котором в дальнейшем проводились транспортные измерения (ток про-

пускался в ab -плоскости образца, магнитное поле было приложено перпендикулярно плоскости образца, $B \parallel c$). Последующие измерения вольт-амперных характеристик и температурных зависимостей удельного сопротивления проводились в криостате растворения Bluefors BF-250LD в режиме модуляции тока с использованием источника тока Keithley 6221, сопряженного с нановольтметром Keithley 2182a. При измерении $H_{c2}(T)$ магнитное поле было ориентировано перпендикулярно плоскости образца. Скорости охлаждения и нагрева составляли примерно 0.005 K/мин. Температурная зависимость сопротивления в диапазоне от 300 до 1.6 K измерялась на установке Cryogenic CFMS-16.

В предположении электрон-фононного типа спаривания были исследованы *ab initio* сверхпроводящие свойства NaSn_2As_2 . Электронная структура рассчитывалась в рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциалов в базисе плоских волн и обобщённого градиентного приближения без учёта спин-орбитального взаимодействия в пакете QUANTUM ESPRESSO [13]. Для всех элементов структуры использовались нормосохраняющие псевдопотенциалы [14]. Расчет электрон-фононного взаимодействия и функция Элиашберга проводились в рамках теории возмущений функционала плотности [15]. Сетка для электронных состояний составляла $12 \times 12 \times 12$ k -точек, а для фононных q -точек – $2 \times 2 \times 2$, соответственно.

Результаты. На рис. 1 представлена измеренная температурная зависимость удельного сопротивления в отсутствие внешнего магнитного поля в интервале температур 1.2–300 K. Образец монокристалла NaSn_2As_2 демонстрирует линейную зависимость сопротивления от температуры, что может указывать на сильное электрон-фононное взаимодействие в данной системе. Остаточное отношение сопротивлений (RRR), определяемое как $\rho(300 \text{ K})/\rho(4.2 \text{ K})$ составляет 2.7. На вставке рис. 1 показан результат измерения сверхпроводящего перехода в увеличенном масштабе с начальной температурой $T_c \sim 1.73 \text{ K}$ и достижением нулевого сопротивления при $\sim 1.6 \text{ K}$. В работе Y. Goto et al. [10] сверхпроводящий переход наблюдается при 1.3 K с достижением нулевого сопротивления при 1.1 K, а ширина перехода составляет 0.2 K против 0.13 K в настоящей работе. Кроме того, согласно работе E. J. Cheng et al. [11] критическая температура начала перехода в монокристаллическом образце NaSn_2As_2 составила 1.6 K, а температура падения сопротивления до нуля составила 1.48 K.

Для исследования поведения верхнего критического поля были проведены систематические исследования зависимостей $\rho(T, H)$ в магнитных полях до 0.5 Тл в интервале температур 0.01–1.5 K. На рис. 2 представлены полученные экспериментальные кривые

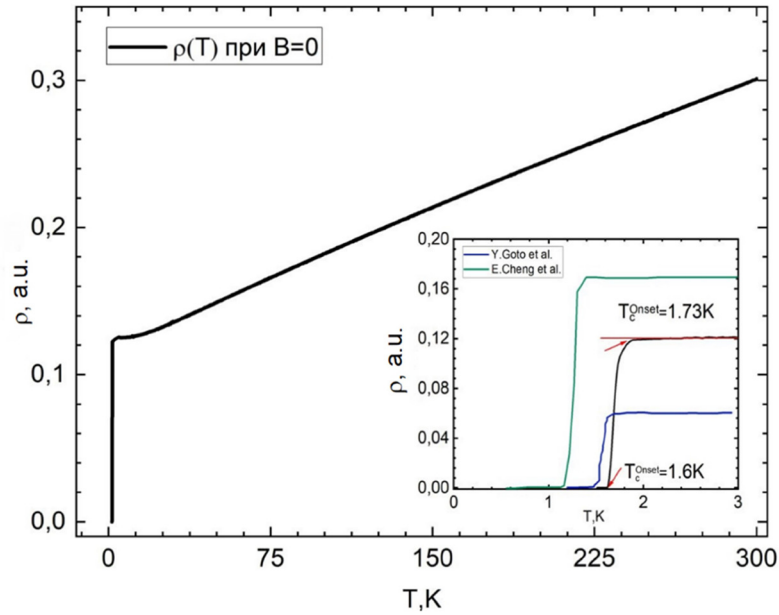


Рис. 1: Измеренная температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла NaSn_2As_2 . На вставке сверхпроводящий переход, для сравнения приведены данные из работ Y. Goto et al. [10] и E. J. Cheng et al. [11].

измерений электрического сопротивления в магнитном поле, приложенном перпендикулярно плоскости образца NaSn_2As_2 . Наблюдаемое плато нулевого сопротивления и резкий сверхпроводящий переход на зависимостях $\rho(T)$ и $\rho(H)$ указывают на достаточно высокое качество образца. Приложение внешнего магнитного поля значительно уширяет сверхпроводящий переход и полностью подавляет сверхпроводимость в поле порядка 0.4 Тл при $T = 0.01$ К. Верхнее критическое поле $H_{c2}(T)$ определялось по критерию 90% от сопротивления в нормальном состоянии.

Обобщая экспериментальные данные, была построена фазовая диаграмма. Полученные значения $H_{c2}(T)$ представлены на рис. 3. Хорошее соответствие между данными $\rho(T)$ и $\rho(H)$ свидетельствует о согласованности результатов, полученных разными методами измерений.

Сравнивая значения текущей работы с данными, полученными другими исследовательскими группами, можно отметить сходство формы зависимости, однако абсолютные величины в нашем случае несколько выше. Данный факт можно связать с различной концентрацией образовавшихся дефектов при росте образцов. Например, в работах К. Ishihara и Y. Goto [10, 17] наблюдается большая ширина сверхпроводящего перехода

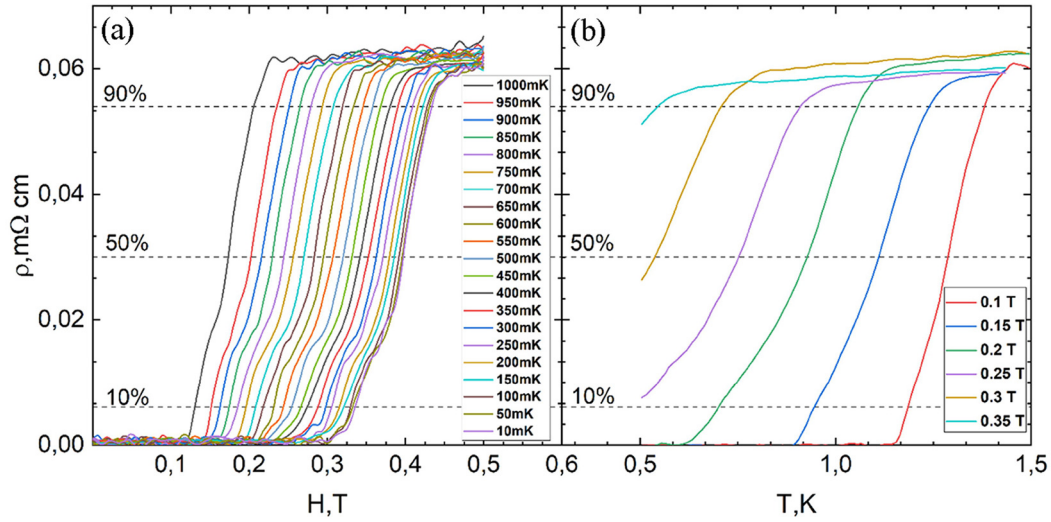


Рис. 2: Измеренные зависимости (a) $\rho(H)$ и (b) $\rho(T)$ при $H||c$.

и более низкое значение критической температуры, что качественно может указывать на более дефектную структуру.

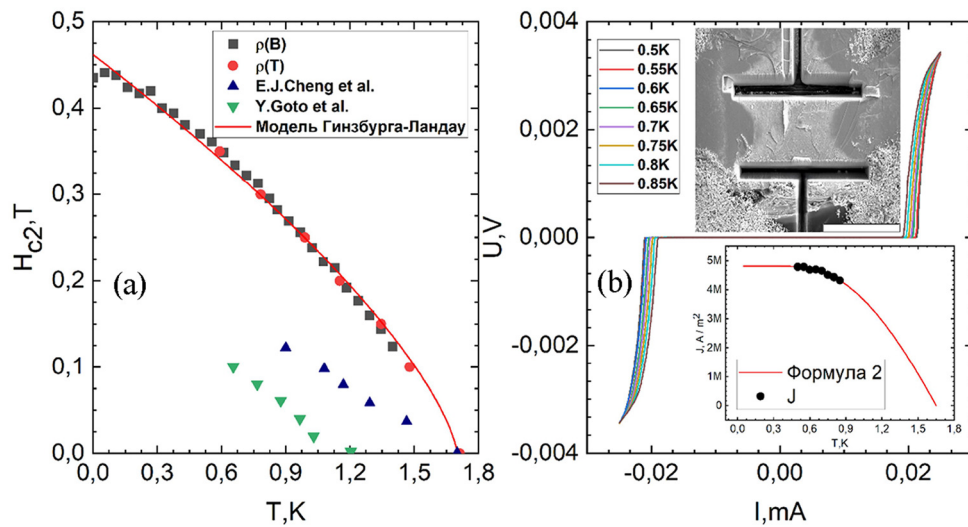


Рис. 3: (a) Фазовая диаграмма NaSn_2As_2 . Красная линия соответствует аппроксимации по модели Гинзбурга–Ландау. Треугольниками обозначены данные из работ [10, 11] (b). Измеренные вольт-амперные характеристики с температурным шагом 0.05 K. Вставка: мост, вырезанный с использованием направленного ионного луча. Масштабная линейка 100 μm . Аппроксимация температурной зависимости плотности критического тока с использованием формулы (2).

Для аппроксимации полученной температурной зависимости критического поля и оценки длины когерентности ξ использовалась модель Гинзбурга–Ландау:

$$H_{c2} = H_{c2}(0) \frac{\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)}{\left(1 + \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)}, \quad \xi = \sqrt{\frac{\varphi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}^2}}. \quad (1)$$

Согласно формуле (1), где φ_0 – квант магнитного потока, μ_0 – магнитная постоянная, значение $H_{c2}(0) \approx 0.44$ Тл, а длина когерентности $\xi \approx 26$ нм, соответственно. Значения $H_{c2}(0)$, полученные в работах [10, 11], составляют порядка 0.2 Тл.

Для определения типа сверхпроводимости в соединении NaSn_2As_2 была проведена оценка параметра Гинзбурга–Ландау $\kappa = \xi/\lambda$, используя аппроксимацию данных температурной зависимости плотности критического тока (J_c). Температурная зависимость J_c получена из измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на микромостике с характерными размерами $200 \times 70 \times 60$ мкм, который был вырезан из монокристалла NaSn_2As_2 , как показано на рис. 3(б). Согласно методу, предложенному в работе [16], из анализа J_c лондоновскую глубину проникновения λ . Для образцов конечного размера с прямоугольным поперечным сечением зависимость плотности критического тока определяется следующим образом:

$$J_c = \frac{\varphi_0}{4\pi\mu_0} \frac{\ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) + 0.5}{\lambda^3} \left(\frac{\lambda}{a} \tanh\left(\frac{a}{\lambda}\right) + \frac{\lambda}{b} \tanh\left(\frac{b}{\lambda}\right) \right), \quad (2)$$

где $2a$ – ширина, а $2b$ – толщина поперечного сечения изучаемого образца. В соответствии с данной моделью оценка глубины магнитного проникновения при нулевой температуре дает $\lambda(0) \approx 960 \pm 10$ нм, что хорошо соответствует значениям, полученным из оптических измерений λ в работе [17].

Учитывая величину длины когерентности, полученную из $H_{c2}(0)$, параметр Гинзбурга–Ландау составляет $\kappa(0) \sim 35 - 37$, что соответствует сверхпроводнику II рода. Кроме того, величина критического поля приближается к значению примерно 0.5 Тл, что также свидетельствует в пользу сверхпроводимости II рода [18, 19].

Для исследования природы сверхпроводимости в NaSn_2As_2 был проведен *ab initio* расчет в приближении электрон-фононного механизма сверхпроводящего спаривания в рамках модели Элиашберга [20]. На рис. 4 представлена функция Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$ и параметр электрон-фононной связи $\lambda_{\text{e-ph}}$

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N_q N_F} \sum_{qv} \frac{\gamma_{qv}}{\omega_{qv}} \delta(\omega - \omega_{qv}), \quad (3)$$

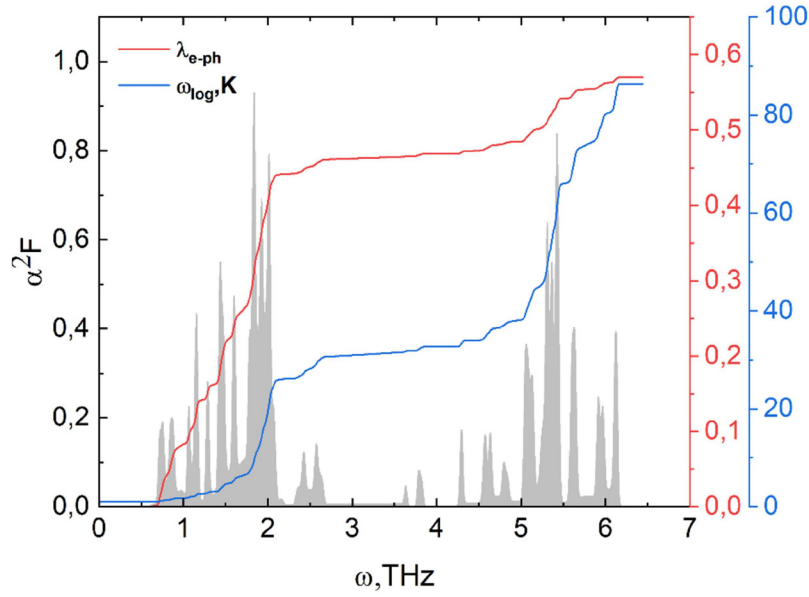


Рис. 4: Функция Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$ (серая), электрон-фононная константа связи λ_{e-ph} , логарифмически усредненная частота ω_{\log} для $NaSn_2As_2$.

где N_F и N_q – плотности состояний (DOS) на один спин на уровне Ферми и с импульсом q , соответственно, γ_{qv} – ширина фононной линии (полная ширина на половине максимума). Анализ спектральной функции Элиашберга показывает, что увеличение параметра λ в основном обусловлено вкладом акустических фононов. Видно, что оптические и акустические фононы разделены по частоте, схожее поведение наблюдалось в работе [21]. Полученная интегральная величина – параметр электрон-фононного взаимодействия λ_{e-ph} составляет 0.587. Данная величина характерна для низкотемпературных сверхпроводников с классическим электрон-фононным типом спаривания, например, Al с $\lambda_{e-ph} \sim 0.44$ и $T_c \sim 1.2$ K, Pd с $\lambda_{e-ph} \sim 0.5$ и $T_c \sim 5.4$ K [22].

Используя значение логарифмически усредненной частоты (ω_{\log}), равной 86.375 K, рассчитанной по формуле (4), и кулоновский псевдопотенциал $\mu^* = 0.1$, по уравнению (5) [23] были рассчитаны критическая температура сверхпроводящего перехода T_c и константа Зоммерфельда γ . Их значение составило 1.85 K и $16.22 \text{ мДж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-2}$, соответственно, а величина критического поля 0.401 Тл. Полученные сверхпроводящие параметры были сопоставлены с экспериментальными значениями.

$$\omega_{\log} = \exp \left[\frac{2}{\lambda_{e-ph}} \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \log(\omega) d\omega \right], \quad (4)$$

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda_{e-ph})}{\lambda_{e-ph}(1 - 0.62\mu^*) - \mu^*} \right],$$

$$\frac{\gamma' T_c^2}{H_{c2}^2(0)} = 0.168 \left[1 - 12.2 \left(\frac{T_c}{\omega_{\log}} \right)^2 \ln \left(\frac{\omega_{\log}}{3T_c} \right) \right], \quad (5)$$

где $\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 n(\varepsilon_F)(1 + \lambda_{e-ph})$. Сравнивая значения критических параметров, полученных с помощью экспериментальных методов ($T_c = 1.73$ К, $H_{c2} = 0.44$ Тл) и с использованием теории функционала плотности и модели Элиашберга ($T_c = 1.85$ К, $H_{c2} = 0.401$ Тл), можно сделать вывод о преобладании электрон-фононного механизма спаривания в системе NaSn_2As_2 .

Выводы. Проведенные систематические транспортные исследования на монокристаллическом образце NaSn_2As_2 указывают на сверхпроводимость II рода ($\kappa \approx 35$) в данном соединении с электрон-фононным механизмом спаривания. Экспериментально определенные критические параметры, такие как критическая температура $T_c \approx 1.73$ К и верхнее критическое поле $H_{c2}(T) \approx 0.4$ Тл, согласуются с результатами *ab initio* расчётов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. Geim, K. Novoselov, Nature Mater **6**, 183 (2007). DOI: 10.1038/nmat1849.
- [2] X. Xi, L. Zhao, Z. Wang, et al., Nature Nanotech **10**, 765 (2015). DOI: 10.1038/nnano.2015.143.
- [3] Y. Li, Z. Chen, J. Wang, et al., npj 2D Mater Appl **7**, 39 (2023). DOI: 10.1038/s41699-023-00404-1.
- [4] L. Ke, M. I. Katsnelson, npj Comput Mater **7**, 4 (2021). DOI: 10.1038/s41524-020-00469-2.
- [5] S. H. Lee, D. Cho, Nat. Commun. **14**, 5735 (2023). DOI: 10.1038/s41467-023-41500-6.
- [6] K. Shirali, W. A. Shelton, I. Vekhter, Journal of Physics: Condensed Matter **33**(3), 035702 (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/abdbbc.
- [7] H. Li, W. Gao, Z. Chen, et al., Physical Review B **104**(5), (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.054435.
- [8] Inzani, A. Faghaninia, S. M. Griffin, Physical Review Research **3**(1), (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.013069.

- [9] L.-Y. Rong, J.-Z. Ma, S.-M. Nie, et al., Scientific Reports **7**(1), (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-05386-x.
- [10] Y. Goto, A. Yamada, T. D. Matsuda, et al., Journal of the Physical Society of Japan **86**(12), 123701 (2017). DOI: 10.7566/JPSJ.86.123701.
- [11] E. J. Cheng, J. M. Ni, F. Q. Meng, et al., EPL **123**(4), 47004 (2018). DOI: 10.1209/0295-5075/123/47004.
- [12] T. Yumoto, S. Kishida, H. Tokutaka, et al., Advances in Superconductivity **VII**, (2015). DOI: 10.1007/978-4-431-68535-7_182.
- [13] P. Giannozzi, S. Baroni, et al., Journal of Physics: Condensed Matter **21**(39), 395502 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [14] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Physical Review Letters **43**(20), 1494 (1979). DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [15] A. Sanna, C. Pellegrini, E. Gross, Physical Review Letters **125**(5), (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.057001.
- [16] E. Talantsev, J. Tallon, Nat. Commun. **6**, 7820 (2015). DOI: 10.1038/ncomms8820.
- [17] K. Ishihara, T. Takenaka, Y. Miao, et al., Physical Review B **98**(2), (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.020503.
- [18] S. J. Williamson, Physical Review B **2**(9), 3545 (1970). DOI: 10.1103/physrevb.2.3545.
- [19] J. Kirschenbaum, Physical Review B **12**(9), 3690 (1975). DOI: 10.1103/physrevb.12.3690.
- [20] F. Marsiglio, Annals of Physics **417**, 168102 (2020). DOI: 10.1016/j.aop.2020.168102.
- [21] S. Bagci, H. M. Tutuncu, S. Duman, G. P. Srivastava, Physical Review B **85**(8), (2012). DOI: 10.1103/physrevb.85.085437.
- [22] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, Physical Review B **54**(23), 16487 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.16487.
- [23] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**(2), 331 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.167.331.

Поступила в редакцию 22 декабря 2025 г.

После доработки 25 декабря 2025 г.

Принята к публикации 12 января 2026 г.