

УДК 538.9; 538.94

## СИНТЕЗ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА $\text{NaSn}_2\text{As}_2$

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  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ . Транспортные свойства измерялись в диапазоне температур от 300 до 0.01 К с приложенным магнитным полем до 0.5 Т. 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  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  как сверхпроводник II рода. Проведенный *ab initio* расчет сверхпроводящих свойств  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  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 спинtronике.

---

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: vlasenkova@lebedev.ru.

Особый интерес представляет группа соединений со слоем SnAs, обладающих широким спектром физических свойств. Свойства в данном семействе регулируются выбором межслоевого катиона. Например, EuSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Eu-122) проявляет антиферромагнитное упорядочение [7], а для CaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [8] и SrSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. 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 характеризация.* Монокристаллические образцы NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> были синтезированы методом растворов 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 °C с выдержкой в течение 12 ч для полной гомогенизации расплава, с последующим медленным охлаждением со скоростью 2 °C/ч до 600 °C. 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 2×1 мм<sup>2</sup>.

Из монокристалла на установке Helios NanoLab 660 изготавливается 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 К/мин. Температурная зависимость сопротивления в диапазоне от 300 до 1.6 К измерялась на установке Cryogenic CFMS-16.

В предположении электрон-фононного типа спаривания были исследованы *ab initio* сверхпроводящие свойства  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ . 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 К. Образец монокристалла  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  демонстрирует линейную зависимость сопротивления от температуры, что может указывать на сильное электрон-фононное взаимодействие в данной системе. Остаточное отношение сопротивлений (RRR), определяемое как  $\rho(300 \text{ К})/\rho(4.2 \text{ К})$  составляет 2.7. На вставке рис. 1 показан результат измерения сверхпроводящего перехода в увеличенном масштабе с начальной температурой  $T_c \sim 1.73 \text{ К}$  и достижением нулевого сопротивления при  $\sim 1.6 \text{ К}$ . В работе Y. Goto et al. [10] сверхпроводящий переход наблюдается при 1.3 К с достижением нулевого сопротивления при 1.1 К, а ширина перехода составляет 0.2 К против 0.13 К в настоящей работе. Кроме того, согласно работе E. J. Cheng et al. [11] критическая температура начала перехода в монокристаллическом образце  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  составила 1.6 К, а температура падения сопротивления до нуля составила 1.48 К.

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 К. На рис. 2 представлены полученные экспериментальные кривые

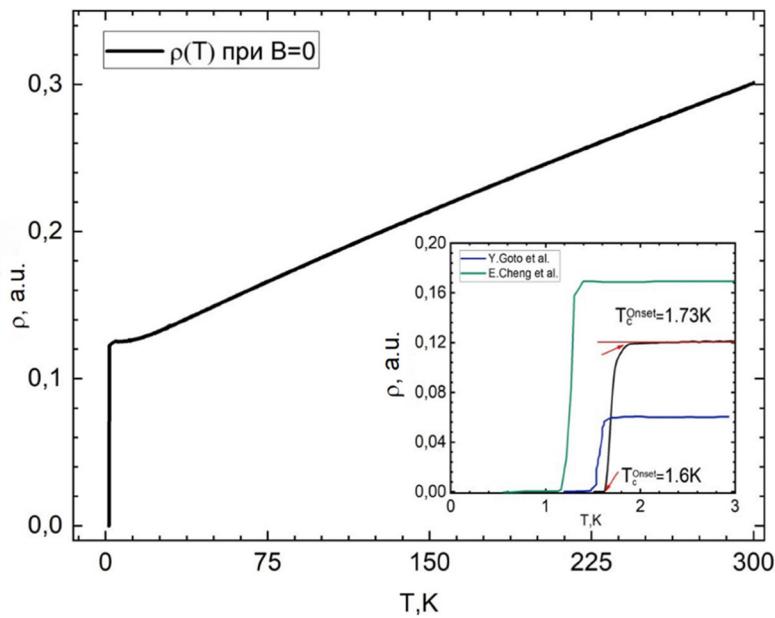
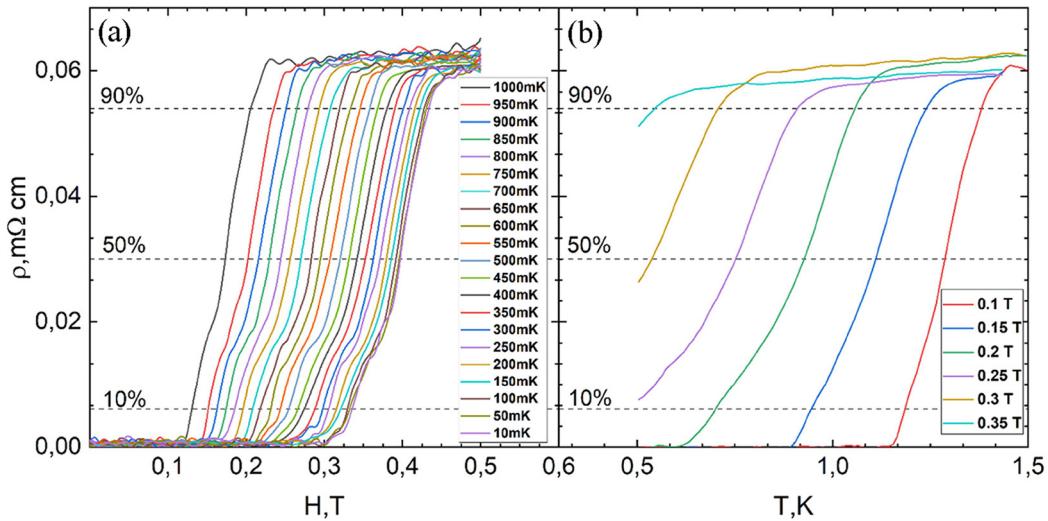


Рис. 1: Измеренная температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ . На вставке сверхпроводящий переход, для сравнения приведены данные из работ Y. Goto et al. [10] и E. J. Cheng et al. [11].

измерений электрического сопротивления в магнитном поле, приложенном перпендикулярно плоскости образца  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ . 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 K. Ishihara и Y. Goto [10, 17] наблюдается большая ширина сверхпроводящего перехода

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

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

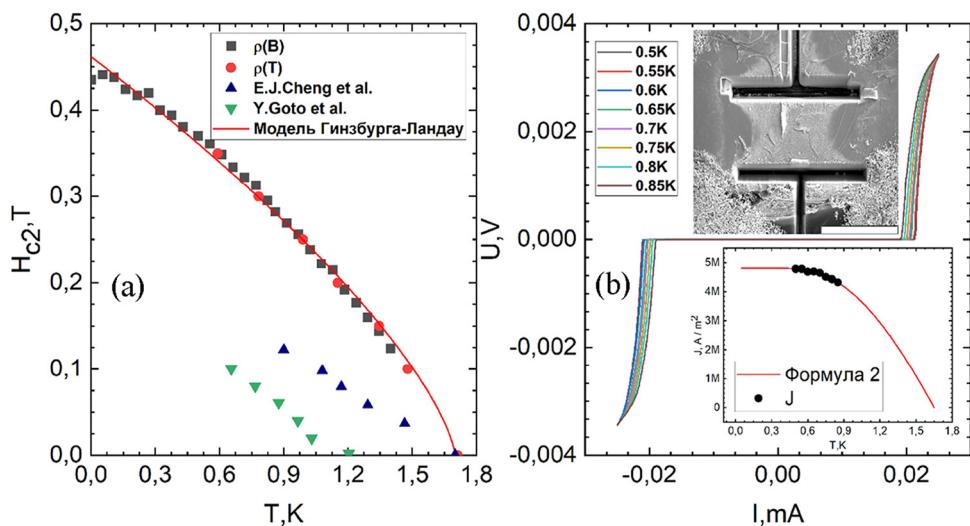


Рис. 3: (a) Фазовая диаграмма  $NaSn_2As_2$ . Красная линия соответствует аппроксимации по модели Гинзбурга–Ландау. Треугольниками обозначены данные из работ [10, 11]. (b). Измеренные вольт-амперные характеристики с температурным шагом  $0.05K$ . Вставка: мост, вырезанный с использованием направленного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

Для аппроксимации полученной температурной зависимости критического поля и оценки длины когерентности  $\xi$  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  $\varphi_0$  – квант магнитного потока,  $\mu_0$  – 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  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  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  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ , как показано на рис. 3(b). Согласно методу, предложенному в работе [16], из анализа  $J_c$  лондоновскую глубину проникновения  $\lambda$ . 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  $\lambda$  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  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  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  $\lambda_{\text{e-ph}}$

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

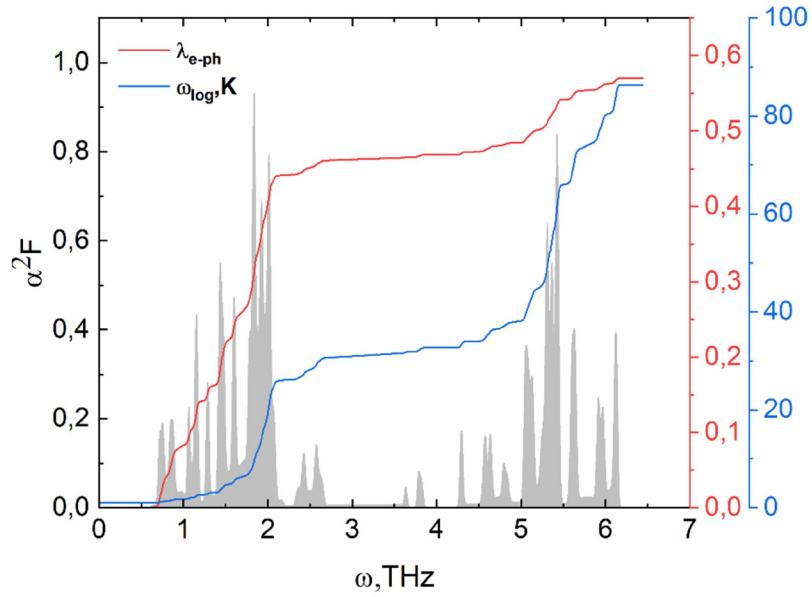


Рис. 4: Функция Элиашберга  $\alpha^2 F(\omega)$  (серая), электрон-фононная константа связи  $\lambda_{e-ph}$ , логарифмически усредненная частота  $\omega_{log}$  для  $NaSn_2As_2$ .

где  $N_F$  и  $N_q$  – плотности состояний (DOS) на один спин на уровне Ферми и с импульсом  $q$ , соответственно,  $\gamma_{qv}$  – ширина фононной линии (полная ширина на половине максимума). Анализ спектральной функции Элиашберга показывает, что увеличение параметра  $\lambda$  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  $\lambda_{e-ph}$  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 ( $\omega_{log}$ ), 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  $\gamma$ . Их значение составило 1.85 K и  $16.22 \text{ мДж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-2}$ , соответственно, а величина критического поля 0.401 Тл. Полученные сверхпроводящие параметры были сопоставлены с экспериментальными значениями.

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

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

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

где  $\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 n(\varepsilon_F)(1 + \lambda_{\text{e-ph}})$ . 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  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ .

*Выводы.* Проведенные систематические транспортные исследования на монокристаллическом образце  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  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.

## ЛИТЕРАТУРА

- [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/abdbc.
- [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.