

05.4

Получение поли- и монокристаллов сверхпроводящих монохалькогенидов железа при непродолжительных временах синтеза

© М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех, В.И. Бахарев, Н.Ф. Картенко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Международная лаборатория сильных магнитных полей
и низких температур, Вроцлав, Польша
E-mail: m.volkov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2009 г.

Методом отжига объемного железа в парах халькогена и методом взаимодействия порошкообразного железа с расплавом халькогена при непродолжительных временах синтеза получены поли- и монокристаллические образцы системы $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_{1-\delta}$. Параметры решеток и критические температуры сверхпроводящего перехода полученных соединений согласуются с опубликованными данными для образцов, полученных другими методами при продолжительных временах синтеза. Для блочных монокристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ зависимость второго критического поля от температуры вблизи T_c линейна с наклоном -4.9 T/K .

Логическим продолжением открытия сверхпроводимости (СП) в обширной группе материалов на основе сложных соединений железа, мышьяка, кислорода, фтора и редкоземельных элементов со слоистой структурой [1] явилось обнаружение сверхпроводящих (СП) свойств у более простых по составу соединений — моноселенида железа и твердых растворов на его основе с теллуrom или серой [2]. Критическая температура T_c β -фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$ равна 8.5 К, в твердых растворах $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ T_c увеличивается до $\sim 15 \text{ K}$ (при $x \sim 0.5$). Необычность сверхпроводящих свойств монохалькогенидов железа проявляется в резком росте критической температуры с давлением (до 27 К при 1.3 GPa для β -FeSe) и в больших значениях критических магнитных полей ($H_{c2}(0) \sim 70 \text{ T}$ для $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$).

СП-свойства в системах Fe–Se, Fe–Se–Te(S) обнаруживаются в β -фазе $\text{FeSe}_{1-\delta}$, имеющей значительную нестехиометрию по халькогену,

достигающую значений $\delta \sim 0.18$. Эта фаза имеет слоистую структуру тетрагональной модификации типа PbO [2]. Из диаграмм состояния системы Fe–Te следует, что β -фаза тетрагональной модификации является стабильной в интервале температур от комнатной до $\sim 844^\circ\text{C}$, тогда как в системе Fe–Se — от комнатной до $\sim 457^\circ\text{C}$ [3].

Для получения СП-образцов в системах Fe–Se, Fe–Se–Te(S) используются стандартные методы материаловедения: твердофазный синтез (керамическая технология) — для объемных поликристаллических материалов, кристаллизация из раствора в расплаве KCl — для небольших монокристаллов, метод лазерного распыления — для тонких пленок на ориентирующей подложке MgO. Для получения объемных материалов с воспроизводимыми свойствами используют продолжительные времена синтеза и последующего отжига — при керамической технологии общее время синтеза может достигать 7 дней и более, а при раствор-расплавном методе — около 3 дней. Вместе с тем анализ физико-химических свойств компонентов этих систем позволяет предложить менее продолжительные способы получения поли- и монокристаллов с воспроизводимыми СП-свойствами, минуя промежуточные стадии дробления, растирания, прессования. Рассмотрим два таких метода — метод отжига объемного железа в парах халькогена и метод взаимодействия порошкообразного железа с расплавом халькогена — и СП-свойства полученных этими методами образцов.

Низкие температуры плавления (220 и 450°C) и кипения (698 и 998°C) селена и теллура, и соответственно высокая упругость насыщенных паров, а также незначительная растворимость их в α -железе позволяют прогнозировать, что эффективным методом получения слоев СП β -фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$ может быть отжиг в парах халькогена образцов чистого железа или изделий из него, либо β -фазы твердых растворов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. Ранее в работе [4] было показано, что при нагревании железа в парах селена (температура 1000°C , время выдержки — 3 часа) на его поверхности образуется пленка FeSe, через которую диффундирует железо. Нарастание пленки селенидов идет не с внутренней стороны, граничащей с железом, а с внешней. Из-за низкой растворимости селена в железе формируется резкая граница железо–FeSe без промежуточных фаз. Механизм взаимодействия теллура с железом иной: образование теллурида железа происходит за счет диффузии теллура через слой теллуридов.

Получение слоев β -фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$ на поверхности железной полосы или стержня проводилось в кварцевых откачанных и запаянных ампулах. В качестве исходных материалов были использованы селен, теллур марки ОСЧ, железо как в виде порошка ОСЧ „карбонильное“, так и в виде объемных изделий (полоса, стержень и др.) из углеродистой стали (Ст 3). Ампулы располагались горизонтально таким образом, чтобы исключался непосредственный контакт расплава селена с железом. Было выбрано соотношение селена и железа с существенным избытком железа (1 : 7–1 : 10), температура 400–500°С и время выдержки 5–6 h. Указанного времени было достаточно для полного использования всей навески селена.

Получившийся темно-серый слой халькогенида легко скалывается с поверхности железа, что еще раз говорит об отсутствии промежуточных фаз на интерфейсе железо–халькогенид. Структура и фазовый состав полученных слоев анализировались с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α -излучение с Ni-фильтром). Слои почти полностью состояли из тетрагональной фазы со структурой PbO , т.е. β -фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$ с параметрами решетки $a = 3.772 \text{ \AA}$, $x = 5.513 \text{ \AA}$. Значения параметров решетки слоев близки к значениям, полученным для поликристаллов β -фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$ в работах, рассмотренных в обзоре [2], и слабо зависели от типа использованного железа.

Гальваномагнитные свойства полученных слоев измерялись стандартным 4-зондовым методом на переменном токе частотой 13 Hz. На рис. 1 приведена температурная зависимость сопротивления слоя, полученного при температуре синтеза 500°С, а на вставке — область сверхпроводящего перехода этого образца. В нормальном состоянии кривая $R(T)$ имеет пологий участок при высоких температурах, и существенное падение при понижении температуры ($R_{250}/R_{20} \sim 4$). Отметим, что в монокристаллических образцах β -фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$, исследованных в работе [2], также наблюдался выход на плато при $T > 250 \text{ K}$ и резкое уменьшение сопротивления с понижением температуры ($R_{250}/R_{20} \sim 6$). Переход слоев в сверхпроводящее состояние происходит в интервале температур от 16 до 10 K со значением $T_c(R = 0.5R_n) \sim 12 \text{ K}$, где R_n — сопротивление в нормальном состоянии перед переходом (см. вставку к рис. 1). Такое большое размытие перехода наблюдалось и в монокристаллах работы [2] (интервал перехода 8–14 K) и может быть связано с градиентом концентрации

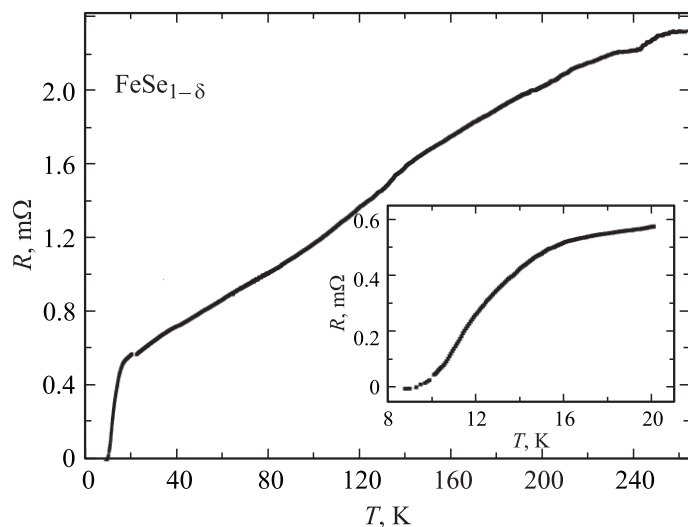


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления поликристаллических слоев $FeSe_{1-\delta}$. На вставке — температурная область сверхпроводящего перехода.

халькогена по образцу в случае как слоев на массивном железе, так и монокристаллов раствор-расплавного метода.

Для получения образцов β -фазы твердых растворов $Fe(Se_xTe_{1-x})_{0.82}$, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$, использовался также метод взаимодействия порошкообразного железа с расплавом халькогена. Эти эксперименты проводились в кварцевых откачанных и запаянных ампулах, расположенных вертикально, при ступенчатом нагреве $600-650^\circ C$ и времени $5-6$ h, что обеспечивало взаимодействие навески порошкообразного (карбонильного) железа с расплавом селена, теллура и селен-теллура. Заключительный отжиг образцов указанных составов проводился при температуре $\sim 750^\circ C$, охлаждение расплава в режиме „выключенной печи“ привело к получению слитков для всех составов, кроме $x = 1.0$. Образование слитков свидетельствует об образовании расплавов при выбранных температурах отжига. Ранее на возможность образования расплавов при этой температуре в системе $Fe(Se, Te)$ было указано в работе. [4]. Полученные слитки представляют собой сросшиеся пластинчатые серебристо-серые кристаллы (см. вставку на рис. 2).

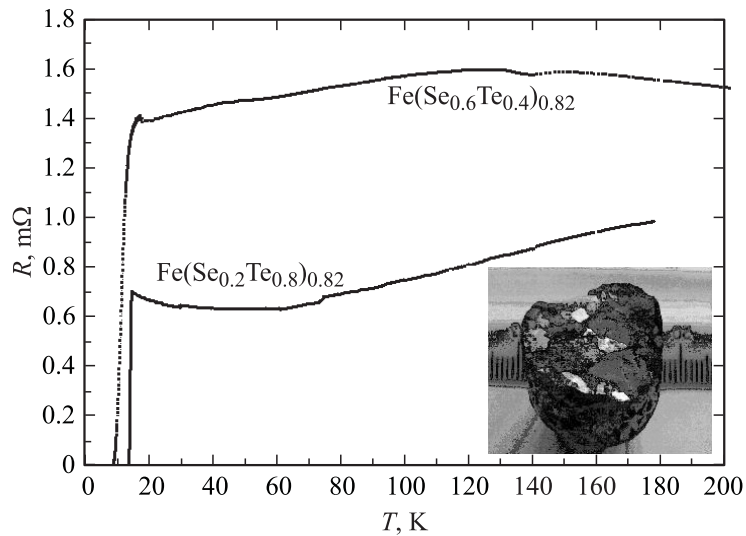


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления для блочных кристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_{0.82}$ и $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$. На вставке — фото слитка $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$.

Поликристаллическая часть слитка состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ однофазна, имеет тетрагональную структуру с параметрами $a = 3.822\text{Å}$, $c = 6.190\text{Å}$. Образовавшиеся в глубине и на поверхности слитка пластинчатые кристаллы имеют также тетрагональную структуру (типа PbO), обладают хорошей спайностью по $[001]$. При этом пластинки с зеркальной плоскостью спайности дают нормальную лауэграмму тетрагонального кристалла, снятую вдоль направления $[001]$ — оси четвертого порядка (рис. 3). Лауэграмма демонстрирует высокое качество структуры кристалла. По данным рентгенофазового анализа слиток состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_{0.82}$ состоит из двух тетрагональных фаз: основной — с параметрами $a = 3.801\text{Å}$, $c = 5.955\text{Å}$ и фазы ($\sim 20\%$ по объему) с параметрами $a = 3.781\text{Å}$, $c = 5.659\text{Å}$.

Температурная зависимость сопротивления блочных кристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_{0.82}$ и $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ представлена на рис. 2. Для кристалла $\text{Fe}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_{0.82}$ наблюдается слабый максимум в районе 120 К и небольшой пик сопротивления перед сверхпроводящим переходом.

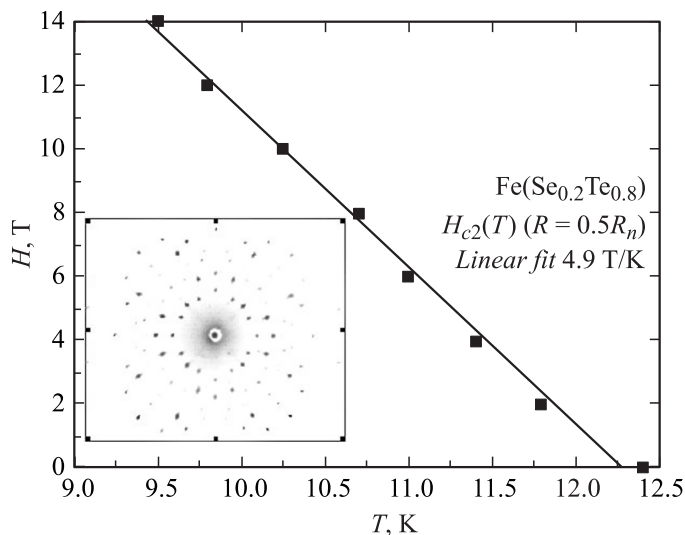


Рис. 3. Зависимость второго критического поля от температуры для блочного кристалла $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$. На вставке — лауэграмма монокристалла, выколотого из блочного кристалла $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$.

Для кристалла $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ линейная температурная зависимость при высоких температурах переходит в слабовогнутую кривую с минимумом при ~ 40 К. Такие особенности температурной зависимости сопротивления в нормальном состоянии являются, по-видимому, характерными для кристаллов с определенным соотношением Se/Te. Так, в работе [2] при исследовании пленочных образцов системы Fe(Se, Te) наблюдались похожие особенности $R(T)$ в нормальном состоянии для соответствующих величин отношения Se/Te. Зависимость вида кривой $R(T)$ в нормальном состоянии от состава напоминает поведение купратных высокотемпературных сверхпроводников, в которых вид $R(T)$ существенным образом определяется концентрацией кислорода и соответственно концентрацией носителей заряда.

Для кристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ были измерены зависимости $R(T)$ в поперечном магнитном поле величиной до 14 Т. В нормальном состоянии влияние магнитного поля не обнаружено, а сверхпроводящий

переход сдвигается в область низких температур и слегка расширяется. На рис. 3 приведена зависимость второго критического поля H_{c2} от температуры, где H_{c2} определялось как поле, при котором $R = 1/2R_n$. Эта зависимость линейна с наклоном -4.9 Т/К. В работе [2] для образцов Fe(SeTe) близкого состава было получено большее значение -10 Т/К, однако в той работе H_{c2} определялось как поле, при котором $R = 0.9R_n$, что приводило к завышенным значениям H_{c2} .

Список литературы

- [1] *Hideo Hosono* // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. V. 77. Suppl. C. P. 1–8.
- [2] *Wu M.K., Hsu F.C., Yeh K.W.* et al. // Physica C. 2009. V. 469. P. 340–349.
- [3] *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*: Справ. изд. / Ред. О. Кубашевски. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. С. 133–135, 145–147.
- [4] *Заславский А.Я., Горох А.В., Гольдштейн Я.Е., Шенк Р.И.* // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5. № 2. С. 243–245.