

05

Формирование сверхпроводящих покрытий $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ на поверхности железа

© В.А. Русаков, Б.А.-Т. Мелех, М.П. Волков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sevarus@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 20 декабря 2018 г.

Принята к публикации 23 июня 2019 г.

Для получения на поверхности железных подложек (полоса, лента) сверхпроводящих покрытий $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ использовались две методики: осаждение покрытий из паров халькогена и осаждение покрытий из расплава халькогенидов. Полученные покрытия имели структуру β -фазы соединения FeSe и критические параметры сверхпроводимости, близкие к параметрам объемных поликристаллов. Показано, что при осаждении покрытий обязательно использовать составы, включающие и Se и Te, а оптимальной подложкой является чистое железо. Измерены зависимости магнитных моментов полученных покрытий от магнитного поля, и сделана оценка плотности критических токов. При $T = 4$ К и полях более 4 Т критические токи покрытий порядка 10^3 А/см² для обоих типов покрытий слабо меняются при увеличении магнитного поля.

Ключевые слова: железосодержащие сверхпроводники, сверхпроводящие покрытия, халькогениды железа, критический ток, FeSeTe .

DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48663.439-18

Введение

Сверхпроводящее соединение $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ с момента своего открытия в 2008 г. рассматривается в качестве потенциального материала для создания сверхпроводящих проводов гелиевого интервала температур [1]. Основаниями для этого служат относительно простая структура соединения (тетрагональная структура типа PbO — β -фаза), стабильность при хранении на воздухе, отсутствие токсичных элементов в составе и очень большие критические магнитные поля (более 50 Т при 4.2 К), почти вдвое превышающие критические магнитные поля широко используемого соединения Nb_3Sn . Наблюдение больших критических токов со слабой зависимостью от магнитного поля на эпитаксиальных пленках $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ [2] показывает, что при надлежащем способе формирования покрытий можно ожидать получения сверхпроводящих проводов с параметрами, превышающими параметры Nb_3Sn .

Большинство работ по формированию покрытий из халькогенидов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ на поверхности чистого железа основано на отжиге железных трубок с введенными в их полость порошками халькогена или халькогенида (метод „порошок в трубе“ или РИТ-метод). Этим методом были получены покрытия на внутренней стороне железных трубок с критическими температурами T_c такими же, как в объемных материалах, но с небольшими критическими токами J_c (менее 10^3 А/см²), что связано с трудностями получения плотного центрального слоя [3]. При использовании технологии РИТ лучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве

порошка-прекурсора заранее сформированного соединения $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, а не элементарного халькогена [4].

Использование оболочки из железа может приводить к нежелательному избытку железа в образовавшемся покрытии $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, что, как считают некоторые авторы [5], негативно сказывается на параметрах сверхпроводящей фазы. В связи с этим в работе [6] исследовалось влияние оболочки из различных металлов на свойства покрытий в методе РИТ. Обнаружено, что наименьшее влияние на сверхпроводящую фазу оказывает оболочка из чистого Fe, что согласуется с результатами нашей работы [7], в которой было показано, что при соответствующем выборе режимов синтеза в объемном соединении с большим избытком железа не происходит существенного ухудшения сверхпроводящих свойств.

Другим используемым технологическим методом является образование покрытия на поверхности железа при осаждении халькогена или халькогенида из газовой фазы. В этом методе при непродолжительных временах синтеза были получены покрытия с критическими токами, не уступающими критическим токам покрытий по методу РИТ, а недостатком этого метода является слабая связь покрытия с железной основой [8]. В то же время для обоих методов образования покрытий существенную роль играют параметры обработки (температура, время синтеза и отжига, соотношение халькогенов и т.п.), и можно ожидать, что при оптимальном выборе этих параметров будет сформирована сверхпроводящая фаза $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, достаточно плотно связанная с железной основой.

В настоящей работе для получения сверхпроводящих покрытий использовались две методики: осаждение из

Таблица 1. Значения параметров решетки покрытий $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, полученных при осаждении из газовой фазы

Вид Fe	Пары	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Основная фаза слоя
Чистое железо	Se	3.775 (3.775)	5.513 (5.518)	тетрагональная: $\text{FeSe}_{1-\delta}(\text{FeSe}_{0.82})$
Чистое железо	Te	3.833 (3.826)	6.268 (6.253)	тетрагональная: $\text{FeTe}_{1-\delta}(\text{FeTe}_{0.82})$
Чистое железо	Te, Se	3.829 (3.818)	6.243 (6.192)	тетрагональная: $\text{Fe}(\text{TeSe})_{1-\delta}(\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82})$
Нержавеющая сталь	Se	3.629	5.873	гексагональная: $\sim 70\%$ типа FeSe гексагональная: $\sim 30\%$ типа CrSe
		3.670	6.06	

Примечание: В скобках указаны параметры решетки объемных образцов, полученных методами плавления и отжига.

газовой фазы при отжиге объемного железа в парах халькогена, и осаждение покрытий из расплава халькогенидов, и исследованы их структура, электрические и магнитные свойства. Предварительные результаты работы опубликованы в [9].

Эксперимент

Халькогены селен и теллур имеют невысокие температуры плавления (220 и 450°C) и кипения (698 и 998°C), высокую упругость насыщенных паров, и отжиг в парах халькогена образцов чистого железа может быть эффективным методом получения слоев сверхпроводящей β -фазы $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$.

В качестве исходных элементов для получения покрытия из газовой фазы использовались полоски железа (чистое железо, нержавеющая сталь, и железо, покрытое цинком) и халькоген (Se, Te, или Se–Te) в весовом соотношении $(7-10) : 1$. Железные заготовки помещались в кварцевые ампулы вместе с халькогеном, но в положение, исключающее непосредственный контакт железа и халькогена (Se–Te) или халькогенида (Fe–Se–Te). Ампулы откачивались и запаивались, после чего помещались в нагревательную печь. Для системы Fe–Se для полного переноса всей навески халькогена достаточно было ~ 5 h отжига при температуре 450°C , а для систем Fe–Te и Fe–Te–Se достаточно $10-12$ h при температуре $700-750^\circ\text{C}$.

Для получения покрытий из расплава использовались заготовки из чистого железа, в полость которых помещался халькогенид, и образец нагревался до образования расплава ($700-750^\circ\text{C}$). Покрытие образовывалось при смачивании и растекании расплава по поверхности заготовки.

Для анализа покрытие скалывалось с заготовки для исследования структуры, электрических и магнитных свойств. Структура определялась рентгеновскими методами на установке ДРОН-2 (CuK_α -излучение с Ni фильтром). Электрические и магнитные измерения проводились на установке PPMS-14 в интервале температур $300 - 2$ K и магнитных полей до 14 T.

Результаты и их обсуждение

Покрытия, полученные на чистом железе из паровой фазы, состояли из тетрагональной β -фазы для всех случаев (табл. 1). Для покрытия $\text{FeSe}_{1-\delta}$ параметры решетки β -фазы близки к значениям для объемных материалов, полученных нами по методике работы [7]. Для покрытия, содержащего теллур, параметры решетки больше, чем значения для полученных нами объемных материалов при всех соотношениях халькогенов, что свидетельствует, вероятно, о большей концентрации структурных дефектов в покрытиях.

Для нержавеющей стали и железа, покрытого цинком, израсходования навески халькогена не происходит и при существенно больших временах отжига (> 10 h), т.е. образования слоя халькогенида железа затруднено, что подтверждается также результатами рентгеновского анализа (табл. 1) и электрическими измерениями, показывающими для таких подложек растянутый переход в сверхпроводящее состояние, не заканчивающийся при $T = 4$ K. Исходя из этих результатов, последующие опыты по нанесению покрытий проводились с использованием только чистого железа в качестве подложек.

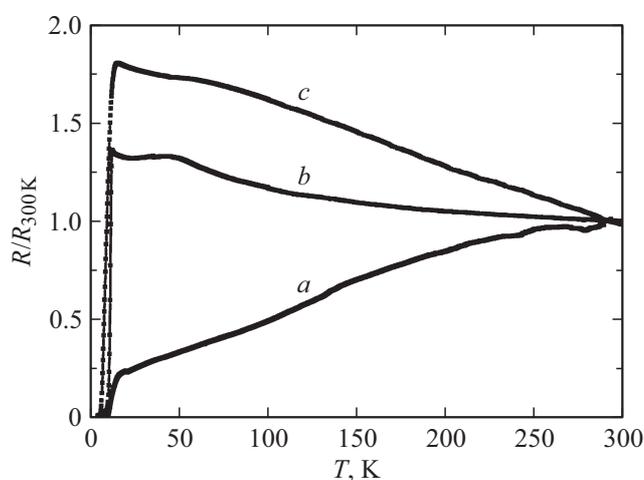


Рис. 1. Зависимости сопротивления от температуры: a — $\text{FeSe}_{1-\delta}$, b — $\text{Fe} + (\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})$ и c — $\text{Fe} + (\text{Te}_{0.85} + \text{Se}_{0.15})$, полученные методом осаждения из газовой фазы.

Таблица 2. Температуры начала и конца сверхпроводящего перехода покрытий, полученных методами осаждения из газовой фазы, из расплава и объемных образцов, полученных методами плавления и отжига

Образец	T_c , К начало	T_c , К конец	ΔT_c , К
Покрытия из газовой фазы			
Fe + (Te _{0.85} + Se _{0.15})	14.3	5.5	8.8
Fe + Se	13.7	6	7.7
Fe + (Te _{0.5} + Se _{0.5})	12.2	9.48	2.72
Fe + Zn + Se	14.1	< 4	> 10
Покрытия из расплава			
Fe + Se _{0.2} Te _{0.8}	14.8	6	8.8
Fe + Se _{0.9} Te _{0.1}	13.7	9	4.7
Fe(Se _{0.5} Te _{0.5}) _{0.82}	14.1	10.3	3.8
Объемный поликристалл			
Fe(Se _{0.5} Te _{0.5}) _{0.82}	14.2	13.2	1
Fe(Se _{0.2} Te _{0.8}) _{0.82}	13.7	12.6	1.1

Измерения зависимостей сопротивления от температуры покрытий, полученных осаждением из газовой фазы, показали наличие сверхпроводящего перехода для всех использованных соотношений халькогенов. При использовании только селена полученные на чистом железе толстые серебристые слои β -фазы $FeSe_{1-\delta}$ имели металлический ход сопротивления с температурой и растянутый сверхпроводящий переход (рис. 1). Большая ширина перехода может свидетельствовать о наличии напряжений в полученном слое, что отражается также в сворачивании слоев небольшой толщины в трубочки при отделении их от подложки.

При одновременном использовании двух халькогенов (Se и Te) наблюдается слабая зависимость сопротивления слоев от температуры. На рис. 1 представлены $R(T)/R_{300K}$ для образцов $FeSe_{1-\delta}$ (a), Fe + (Te_{0.5} + Se_{0.5}) (b) и Fe + (Te_{0.85} + Se_{0.15}) (c), полученных методом осаждения из паровой фазы, а температуры начала и конца сверхпроводящего перехода представлены в табл. 2.

Отметим, что полученные слои лучше сцеплены с поверхностью железа, чем в случае использования одного селена. Различие в образовании поверхностного слоя при отжиге в парах селена и теллура связано с различным механизмом роста халькогенидов [10]. При образовании селенида нарастание слоя идет с внешней стороны, куда через уже образовавшийся слой селенида диффундирует железо из объема, на границе железа и селенида образуются пустоты, и слой селенида оказывается слабо связан с основным объемом железа. Об-

разование теллуридного слоя происходит при диффузии теллура через слой теллурида в сторону железа, и в этом случае нет резкой границы железо–теллурид, и слой теллурида крепко связан с железом.

Покрытия, полученные из расплавов халькогенидов, получались на поверхности заготовок (лодочек) из чистого железа, при этом наблюдалась хорошая смачиваемость и прочное сцепление покрытия с поверхностью железа.

Зависимость $R(T)$ для покрытий, полученных методом расплава халькогена на поверхности изделий из чистого железа, приведены на рис. 2. Металлический ход сопротивления наблюдается только для образцов с большим содержанием селена (рис. 1, кривая d, рис. 2, кривая d). Особенности $R(T)$ около 40–50 К соответствуют антиферромагнитному переходу в Fe–Te [11].

Температуры начала и конца сверхпроводящего перехода для всех исследованных образцов приведены в табл. 2. Видно, что сверхпроводящий переход для покрытий как из паровой фазы, так и из расплава сильнее растянут по температуре, чем у объемных образцов. Наиболее высокие температуры начала и конца сверхпроводящего перехода для покрытий, полученных расплавленным методом (14.1 и 10.3 К), немного превышают лучшие результаты для покрытий из газовой фазы (12.2 и 9.48 К).

Температурные зависимости магнитного момента полученных покрытий также демонстрируют наличие сверхпроводящего перехода при низкой температуре (рис. 3). В то же время образцы имеют довольно большой магнитный момент при всех температурах, который, по-видимому, связан с сильными магнитными свойствами примесных фаз, Fe_xTe [11], Fe_3O_4 [12], Fe_7Se_8 [1]. Кроме того, сопутствующие магнитные фазы могут формироваться в виде очень мелких суперпарамагнитных частиц, которые плохо регистрируются при

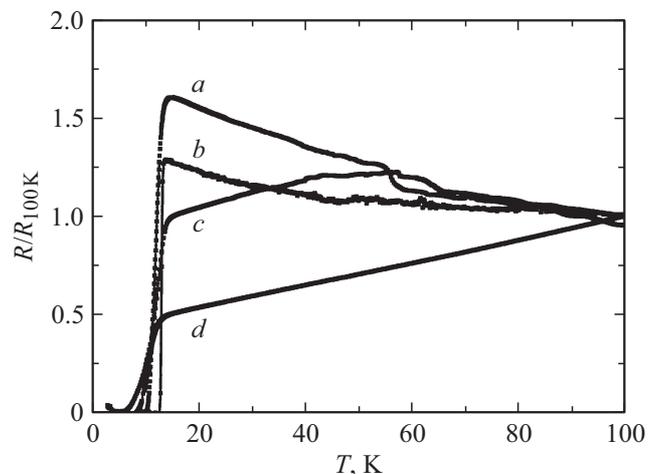


Рис. 2. Зависимость $R(T)$ для покрытий: a — $Fe(Se_{0.5}Te_{0.5})_{0.82}$, c — $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$, d — Fe + Se_{0.9}Te_{0.1}, полученных методом расплава халькогена на поверхности изделий из чистого железа и для объемного кристалла $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$ (b).

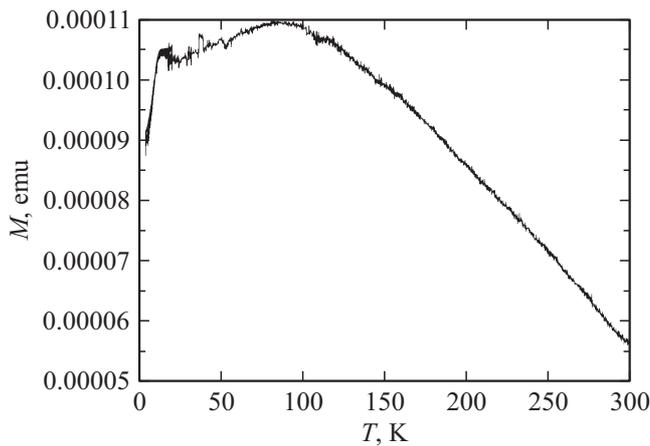


Рис. 3. Температурная зависимость магнитного момента для образца $\text{Fe}+\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$, $H = 10$ Ое, полученного на поверхности чистого железа из расплава.

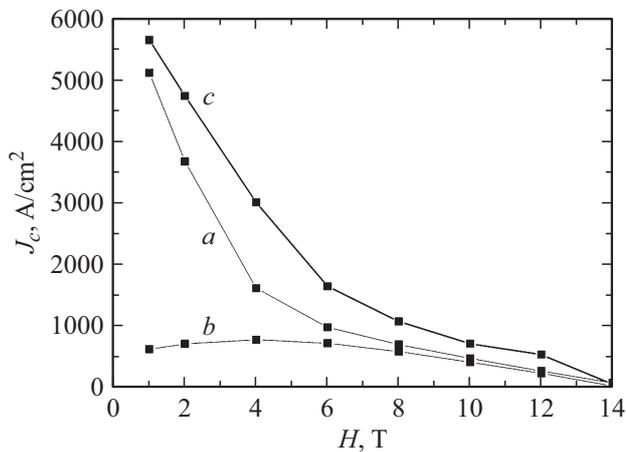


Рис. 4. Зависимости критического тока от магнитного поля при $T = 4$ К, оцененные из измерений намагниченности по модели Бина, для образцов: *a* — $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$, полученных методом расплава, *b* — методом осаждения из паровой фазы $\text{Fe}(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})$ и *c* — объемного поликристалла $\text{Fe}(\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7})_{0.82}$, полученного методом плавления и отжига.

стандартном рентгеновском анализе, но дают большой вклад в измеряемый момент образца.

Измеренные зависимости магнитного момента от магнитного поля позволяют провести оценку плотности критического тока в полученных покрытиях. Для такой оценки использовался анализ зависимостей $M(H)$ по модели критического состояния Бина [13], в которой критический ток сверхпроводника равен $J_c(H) = 20\Delta M(H)/a(1 - a/3b)$, где a , b — поперечные размеры образца, а $\Delta M(H)$ — величина гистерезиса магнитного момента от поля. По этой формуле были оценены плотности критического тока для покрытий обоих способов получения. На рис. 4 приведены зависимости $J_c(H)$ для образцов, полученных методом расплава и методом осаждения из паровой фазы, а также для

объемных поликристаллов, полученных нами методами плавления и отжига [9]. Видно, что критические токи сверхпроводящих покрытий, образованных на поверхности железа обоими методами, уступают критическим токам для поликристаллических объемных образцов [9]. Для объемных образцов плотность тока при $T = 4$ К и $H = 4$ Т $2500\text{--}4000$ А/см², а для покрытий от 800 до 1500 А/см². В то же время отметим, что в больших полях критические токи двух типов покрытий слабо меняются с полем и практически совпадают.

Заключение

Сверхпроводящие покрытия $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ были получены на поверхности железных изделий двумя методами — при образовании покрытий из паровой фазы и при осаждении из расплава халькогенида. Критические температуры полученных покрытий $T_c (R = 0)$ лежали в интервале от 6 до 10.3 К, максимальную температуру имело покрытие, полученное из расплава халькогенида состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$. Все полученные покрытия имеют высокие критические магнитные поля, так, при $T = 4$ К H_{C2} более 14 Т.

При использовании подложек различного состава было обнаружено, что наличие примесей в железе ухудшает свойства полученных покрытий. Например, при использовании оцинкованного железа и нержавеющей стали полученные покрытия были с плохо сформированной структурой β -фазы и пониженными сверхпроводящими параметрами. Оптимальной подложкой для получения покрытий является чистое железо.

При осаждении покрытий обязательно надо использовать составы, включающие и Se, и Te. Только в этом случае можно обеспечить и хорошее сцепление покрытий с железом, и удовлетворительные сверхпроводящие свойства.

Оценка критических токов покрытий из измерений магнитного момента и модели Бина показывает, что критические токи полученных покрытий меньше, чем J_c объемных поликристаллов. В больших полях критические токи двух типов покрытий слабо меняются с полем и практически совпадают.

Таким образом, на данном этапе исследований оба метода получения покрытий представляются достаточно перспективными для дальнейшей оптимизации.

Финансирование

В.А. Русаков получил финансовую поддержку грантом „УМНИК“, договор № 10811ГУ2.2016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen et al.* // PNAS. 2008. Vol. 105. N 38. P. 14262–14264.
- [2] *Weidong Si, Su Jung Han, Xiaoya Shi et al.* // Nature Communications. 2013. Vol. 4. N 1347.
- [3] *Yanwei Ma.* // Supercond. Sci. Technol. 2012. Vol. 25. N 113001. 24 p.
- [4] *Shengnan Zhang, Jianqing Feng, Xiaobo Ma, Jixing Liu, Chengshan Li, Pingxiang Zhang* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. Vol. 28. P. 8366–8371. DOI 10.1007/s10854-017-6553-y
- [5] *McQueen T.M., Huang Q., Ksenofontov V. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 014522.
- [6] *Palombo M., Malagoli A., Pani M., Bernini C., Manfrinetti P., Palenzona A., Putti M.* // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 213903.
- [7] *Волков М.П., Мелех Б.А.-Т., Картенко Н.Ф., Прокофьев Д.Д.* // II Нац. конф. по прикладной сверхпроводимости. НКПС-2013. М. 2013. Сб. тезисов. с. 117.
- [8] *Zhaoshun Gao, Yanpeng Qi, Lei Wang, Dongliang Wang et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2011. Vol. 4. P. 065022.
- [9] *Волков М.П., Мелех Б.А.-Т., Бахарев В.И., Картенко Н.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 6. С. 8–15.
- [10] *Заславский А.Я., Горох А.В., Гольдштейн Я.Е., Шенк Р.И.* // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5. № 2. С. 243–245.
- [11] *Dona Cherian, Röler, Koz C., Tsirlin A.A. et al.* // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115. P. 123912.
- [12] *Mu-Tung Chang, Li-Jen Chou, Chin-Hua Hsieh, Yu-Lun Chueh, Zhong Lin Wang et al.* // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 2290–2294.
- [13] *Bean C.P.* // Rev. Mod. Phys. 1964. Vol. 36. P. 31.