

УДК 621.315.592

**ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ
В СИСТЕМЕ $\text{FeSe}_{0.92}$ – $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$**

© 2013 г. Е. А. Степанцов, С. М. Казаков*, В. В. Беликов*, И. П. Макарова, Р. Арпайя**,
Р. Гуннарссон**, Ф. Ломбарди**

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: stepantsov@ns.crys.ras.ru

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия*

*** Технологический университет Чалмерса, Гетеборг, Швеция*

Поступила в редакцию 25.07.2012 г.

На поверхности кристаллов LaAlO_3 ориентации $(10\bar{1}2)$ лазерным импульсным осаждением выращены пленки сверхпроводников халькогенидов железа $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, а также твердых растворов, состоящих из данных компонентов в различных пропорциях. Пленки растворов получены лазерной абляцией одновременно от двух мишеней стехиометрического состава соответственно $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ на одну и ту же подложку. Рентгенодифракционное исследование структуры пленок показало, что они эпитаксиальны, а параметры их кристаллических решеток закономерно варьируются в зависимости от изменения количественного соотношения осаждаемых компонентов, которое осуществлялось относительным смещением интенсивности абляции от каждой мишени.

DOI: 10.7868/S0023476113050159

ВВЕДЕНИЕ

Рост исследований в области высокотемпературной сверхпроводимости обусловлен обнаружением нового класса высокотемпературных сверхпроводников, отличительной особенностью которых является наличие ферромагнитного железа в химической формуле [1–13]. Это свидетельствует о реализации нового механизма сверхпроводимости спин-волновой природы, что позволяет рассчитывать на успех в поиске ранее неизвестных проявлений сверхпроводимости. Однако сдерживающим фактором для развития исследований в данном направлении является то, что подавляющее большинство материалов этого класса содержит такие высокотоксичные элементы, как мышьяк и фосфор, что значительно ограничивает перспективы практического применения данных сверхпроводников. В последнее время обнаружены железосодержащие сверхпроводники без таких компонентов [9–13]. Это халькогениды железа, т.е. соединения железа с теллуrom, селеном и серой. Использование данных материалов для разработки устройств электроники обуславливает потребность их получения в виде тонких пленок. В [11–13] продемонстрированы первые успешные попытки их выращивания, однако количество таких материалов очень невелико. Это указывает на ограниченность набора сверхпроводниковых характеристик и делает актуальными получение и изучение эпитаксиальных пленок на основе упорядоченных

твердых растворов халькогенидов железа. В настоящей работе проведены исследования по выращиванию эпитаксиальных пленок таких материалов путем лазерного импульсного осаждения одновременно от двух мишеней разного химического состава, а именно $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ**

Подложки для проведения исследований изготавливались из выращенных методом Чохральского монокристаллов LaAlO_3 . При этом проводилась ориентировка кристаллов рентгеновским методом, а также их резка и стандартная химико-механическая полировка. В результате была изготовлена партия подложек размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ с поверхностью, параллельной кристаллографической плоскости $(10\bar{1}2)$. Пленки халькогенидов железа выращивались на данных подложках методом лазерного импульсного осаждения [14] с использованием ультрафиолетового излучения эксимерного импульсного лазера частотой 2 Гц с длиной волны 248 нм KrF . Облучению лазерными импульсами в одном процессе подвергались попеременно две вращающиеся вокруг своих осей мишени. Они представляли собой керамические таблетки диаметром 8 мм и толщиной 4 мм состава $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Таблетки были синтезированы в вакуумированной кварцевой ампуле из элементов, двукратный отжиг которых проводился при 700°C в течение 24 ч с промежуточным пе-

ретирированием и прессованием. Держатель мишеней в автоматическом режиме менял их положение таким образом, чтобы в положении, при котором проводилось облучение лазерными импульсами, находилась то одна мишень, то другая. При этом обеспечивалась возможность для каждого процесса выращивания пленки заранее устанавливать количество импульсов, проводимых по каждой мишени в течение одного периода. По окончании каждого периода данная формула облучения мишеней повторялась. Количество периодов также программировалось заранее, но так, чтобы суммарное количество импульсов в одном процессе выращивания пленки всегда было постоянным и равным 4000. В результате облучения в окрестности поверхности мишени образовывался плазменный факел. У его вершины размещалась подложка, приклеенная серебряной пастой к резистивному нагревателю. Температура подложки поддерживалась на уровне 380°C. Процесс проводился в вакууме при остаточном давлении 1.0×10^{-6} мБар. Охлаждение по окончании осаждения проводилось со скоростью 30°C в минуту в атмосфере аргона при давлении 400 мБар.

Структура выращенных пленок изучалась на четырехкружном рентгеновском дифрактометре (Philips X'Pert) с использованием рентгеновского излучения от трубки с медным анодом ($\lambda = 0.154$ нм) и отфильтрованным в монохроматоре $4 \times \text{Ge}(220)$, выполненном по схеме Бартельса. Использовались две методики рентгенодифракционного исследования. Первая методика представляла собой θ - 2θ -сканирование в положении, при котором плоскость падения и отражения рентгеновских лучей была перпендикулярна поверхности пленки.

Согласно второй методике, представлявшей собой φ -сканирование, рентгеновская трубка и детектор выставлялись поочередно в брэгговское положение по отношению к кристаллографической плоскости (112) пленки и ($2\bar{1}20$) подложки. Плоскости падения и отражения рентгеновских лучей придавался наклон 45° по отношению к поверхности образцов. При этом подложка поворачи-

Данные величин углов 2θ , соответствующих порядкам отражения (001), (002) и (003), пиков рентгеновских кривых θ - 2θ -сканирования, проведенных на пленках, выращенных лазерным импульсным осаждением от мишеней разного химического состава халькогенидов железа

Химическая формула осаждаемого материала мишени	(001)	(002)	(003)
$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	15.14	30.56	46.67
$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \times 2 - \text{FeSe}_{0.92} \times 1$	15.84	31.95	48.79
$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \times 1 - \text{FeSe}_{0.92} \times 1$	15.85	32.12	48.93
$\text{FeSe}_{0.92}$	16.14	32.31	49.82

чивалась вокруг нормали к ней на угол φ , изменяющийся от 0° до 360°.

В обеих методиках для повышения эффективности выявления в выращиваемых пленках включений посторонних ориентаций распыляемого материала или иных фаз рентгеновский пучок покрывал как минимум 50% поверхности исследуемых образцов, а длительность экспозиции на каждом шаге сканирования выбиралась максимальной из возможного и составляла 100 с.

На всех графиках данные по интенсивности рентгеновских отражений представлялись в логарифмических координатах с тем, чтобы сделать более выразительными слабые пики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 1б представлены результаты рентгеновского θ - 2θ -сканирования пленок $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, выращенных на подложках LaAlO_3 ориентации ($10\bar{1}2$) лазерным импульсным осаждением. В процессе получения пленок облучению подвергалась только одна мишень, соответственно $\text{FeSe}_{0.92}$ или $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. На обоих графиках помимо двух пиков от подложки отчетливо видны по три пика, соответствующие трем порядкам отражения от плоскости (001) кристаллических решеток пленок. Какие-либо пики, которые свидетельствовали бы о наличии включений других ориентаций собственного материала или посторонних фаз, отсутствуют.

На рис. 1в и 1г приведены результаты рентгеновского θ - 2θ -сканирования пленок, выращенных на подложке LaAlO_3 ориентации ($10\bar{1}2$) методом лазерного импульсного осаждения в результате одновременного облучения двух мишеней состава $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. При этом в первом случае облучение проводилось в режиме 1 импульс от мишени $\text{FeSe}_{0.92}$, затем 1 импульс от мишени $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с повторением данной формулы облучения мишеней лазерными импульсами 2000 раз и общим количеством импульсов 4000. При выращивании второй пленки облучение проводилось в режиме 1 импульс от мишени $\text{FeSe}_{0.92}$, затем 2 импульса от мишени $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с повторением данной формулы облучения мишени лазерными импульсами 1333 раза и таким же общим количеством импульсов, как на всех пленках, а именно 4000. На обоих графиках видно, что помимо пиков подложки они, как и кривые на рис. 1а и 1в, содержат еще по три пика, которые по величине углов 2θ не на много отстоят от соответствующих пиков однокомпонентных пленок $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Для более точного сопоставления положения пиков на графиках всех пленок численные значения их углов 2θ для всех порядков отражения сведены в таблицу. Из нее видно, что величины углов 2θ , соответствующие рентгеновским кривым двухкомпонентных пленок, при

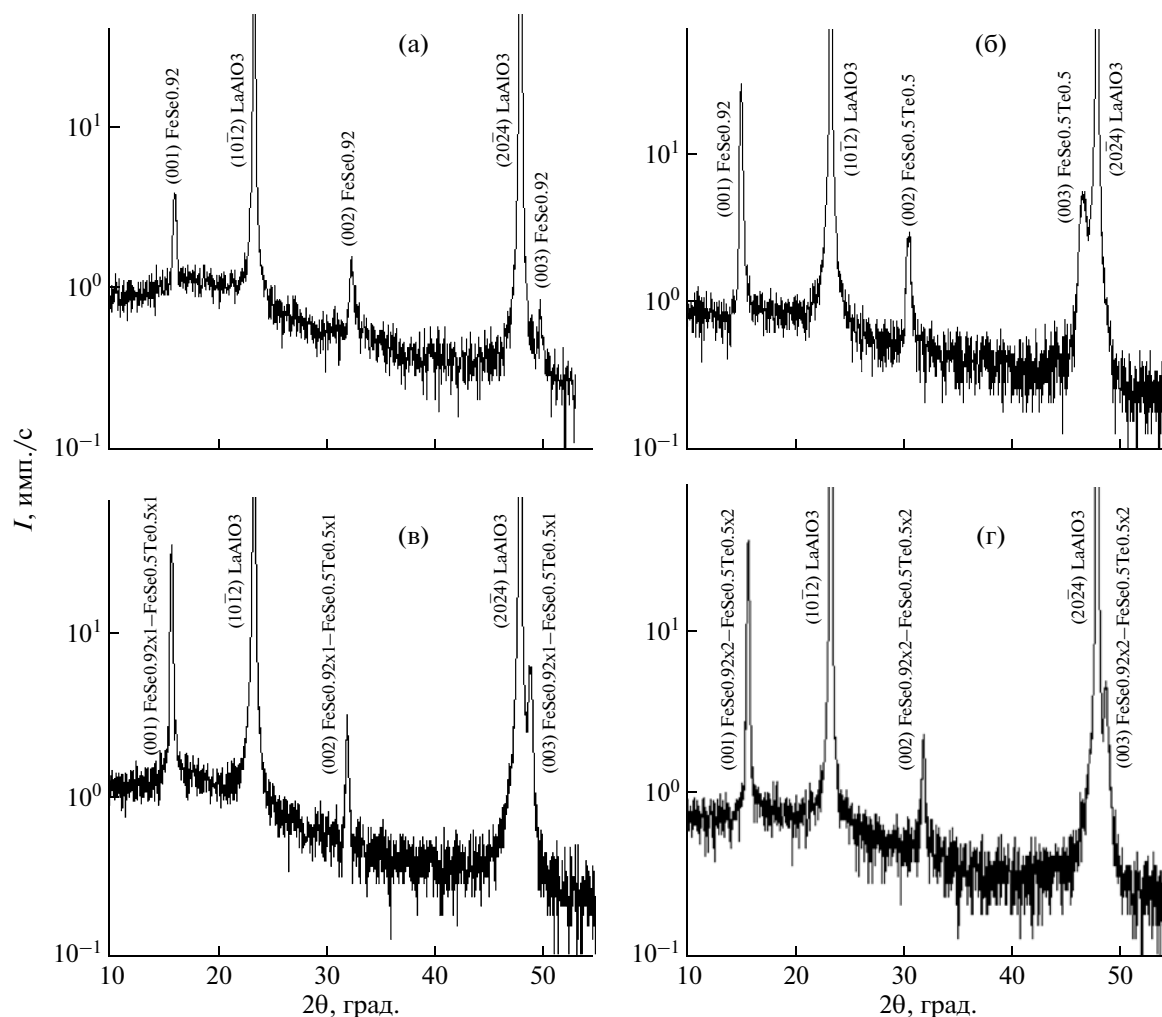


Рис. 1. Результаты рентгеновского θ - 2θ -сканирования выращенной на подложке LaAlO_3 ориентации $(10\bar{1}2)$ лазерным импульсным осаждением: а – пленки $\text{FeSe}_{0.92}$ в результате облучения мишени $\text{FeSe}_{0.92}$; б – пленки $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в результате облучения мишени $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$; в – пленки $\text{FeSe}_{0.92} \times 1 - \text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \times 1$ в результате облучения в режиме 1 импульс от мишени $\text{FeSe}_{0.92}$, затем 1 импульс от мишени $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с повторением данной формулы облучения 2000 раз; г – пленки $\text{FeSe}_{0.92} \times 1 - \text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \times 2$ в режиме 1 импульс от мишени $\text{FeSe}_{0.92}$, затем 2 импульса от мишени $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с повторением данной формулы облучения 1333 раза.

сопоставлении пиков одного и того же порядка отражения занимают промежуточное положение между углами 2θ , относящимися к пленкам $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. При этом с увеличением доли одного компонента в составе двухкомпонентной пленки величины углов 2θ приближаются к значениям соответствующих углов 2θ рентгеновских кривых однокомпонентной пленки этого компонента.

В результате рентгеновского φ -сканирования образца с пленкой $\text{FeSe}_{0.92}$ (рис. 2) установлено, что кривая, соответствующая пленке, на графике она расположена сверху, и расположенная под ней кривая, относящаяся к подложке, содержат по четыре пика, отстоящие друг от друга на 90° . При этом пики пленки смещены относительно пиков подложки на 45° . Наличие на кривой под-

ложки четырех пиков обусловлено тем, что кристаллическая решетка ромбоэдрического материала LaAlO_3 отличается от кубической очень незначительно. Ее квазикуб искажен только на 0.1° , а плоскости поверхности подложки, которая в ромбоэдрической установке параллельна $(10\bar{1}2)$, в квазикубическом рассмотрении соответствует плоскость (001) . Так, зафиксированным на кривой отражениям от плоскостей $(2\bar{1}20)$, $(\bar{1}220)$, $(\bar{1}104)$ и $(10\bar{1}4)$ в ромбоэдрической установке соответствуют плоскости типа (110) квазикубического приближения, которых в силу симметрии в кубическом кристалле четыре.

Тот факт, что четыре плоскости типа (112) в кристаллической решетке тетрагонального материала пленки $\text{FeSe}_{0.92}$ обуславливают не более че-

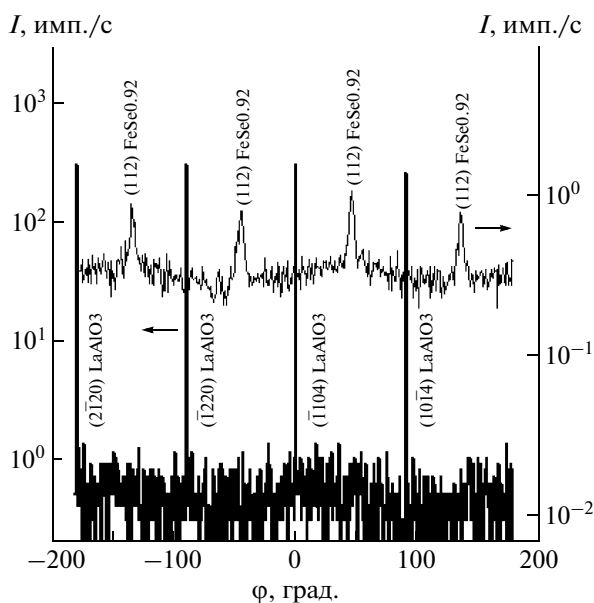


Рис. 2. График ϕ -сканирования пленки $\text{FeSe}_{0.92}$, выращенной на подложке LaAlO_3 ориентации $(10\bar{1}2)$, по кристаллографическим плоскостям типа (112) пленки (1) и плоскостям типа $(2\bar{1}20)$ подложки (2).

тырех пиков отражения на графике, свидетельствует о том, что пленка в плоскости ее поверхности является монокристаллической. Кроме того, факт смещения пиков пленки относительно пиков подложки на 45° свидетельствует об однозначном сопряжении их кристаллических решеток. На образцах с пленкой $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, а также с двухкомпонентными пленками соответственно $\text{FeSe}_{0.92} \times 1 - \text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \times 1$ и $\text{FeSe}_{0.92} \times 1 - \text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \times 2$ наблюдалась точно такая же картина.

Из приведенных данных следует, что двухкомпонентные пленки, как и соответствующие им однокомпонентные аналоги, характеризуются монокристаллической структурой. При этом параметры кристаллических решеток двухкомпонентных систем плавно изменяются с изменением количественного соотношения образующих их компонентов. Кроме того, можно утверждать, что пленки не содержат включений других ориентаций собственного материала или посторонних фаз, кристаллические решетки которых включают отражающие плоскости, расположенные параллельно поверхности. Это означает, что материалы пленок, выращенных от двух мишеней халькогенидов железа, представляют собой упорядоченные твердые растворы веществ, из которых сформированы данные мишени.

Таким образом, выращивание пленок лазерным импульсным осаждением одновременно от двух мишеней разного химического состава халькогенидов железа позволяет получать эпитаксиальные пленки упорядоченных твердых растворов распыляемых компонентов. При этом отно-

сительное изменение интенсивности распыления мишени приводит к закономерному изменению химического состава и параметров кристаллической решетки материала этих пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что на поверхности кристаллов LaAlO_3 ориентации $(10\bar{1}2)$ лазерным импульсным осаждением можно выращивать эпитаксиальные пленки не только таких сверхпроводников халькогенидов железа, как $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, но и упорядоченных твердых растворов, состоящих из данных компонентов в различных пропорциях. Получение пленок упорядоченных твердых растворов достигается лазерной абляцией одновременно от двух керамических мишеней стехиометрического состава соответственно $\text{FeSe}_{0.92}$ и $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ на одну и ту же подложку. Изменение параметров кристаллических решеток таких пленок осуществляется варьированием соотношения интенсивности абляции от каждой мишени.

Работа выполнена при финансовой поддержке шведских агентств VR и SI, Минобрнауки России в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (грант № 8035), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00681-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 184512.
2. Bondino F., Magnano E., Booth C.H. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 014529.
3. Jin R., Pan M.H., He X.B. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2010. V. 23. P. 054005.
4. Uhoja W., Tsoi G., Vohra Y.K. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 292202.
5. Cheney C.P., Bondino F., Callcott T.A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 104518.
6. Ning F.L., Ahilan K., Imai T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 037001.
7. McGuire M.A., Singh D.J., Sefat A.S. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2326.
8. Ning F.L., Ahilan K., Imai T. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. V. 77. P. 103705.
9. Sales B.C., Sefat A.S., McGuire M.A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 094521.
10. Bud'ko S.L., Canfield P.C. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 134523.
11. Mook H.A., Lumsden M.D., Christianson A.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 187002.
12. Imai Y., Akiike T., Tanaka R. et al. // Physica C. 2010. V. 470. P. 1038.
13. Han Y., Li W.Y., Cao L.X. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 017003.
14. Brorsson G., Olsson E., Ivanov Z.G. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 12. P. 7958.