

УДК 621.215

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$

© 2019 г. М. В. Голубков^{1,*}, Ю. И. Горина¹, В. В. Родин¹, Н. Н. Сентюрин¹,
В. А. Степанов¹, С. Г. Черноок^{1,2}

¹ Физический институт РАН, Москва, Россия

² Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, Россия

*E-mail: golubkov@lebedev.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

После доработки 22.08.2018 г.

Принята к публикации 23.08.2018 г.

Проведен сравнительный анализ результатов выращивания монокристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ двумя методами: методом роста из раствора-расплава в KCl и методом Бриджмена с использованием одинаковых методик исследования. Показано, что метод роста из раствора-расплава в KCl дает возможность получать высококачественные сверхпроводящие монокристаллы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. Сделана оценка коэффициента диффузии кислорода в $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. При росте кристаллов методом Бриджмена возможно образование устойчивой несверхпроводящей фазы, что указывает на необходимость уточнения фазовой диаграммы этого соединения.

DOI: 10.1134/S0023476119060055

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особый интерес проявляется к материалам с нетривиальными топологическими состояниями. В частности, к таким материалам относятся топологические сверхпроводники (ТС), которые представляют собой объемные сверхпроводники с топологически нетривиальной зонной структурой и бесщелевым поверхностным состоянием, имеющим необычные сверхпроводящие свойства [1]. Интерес к ТС связан с возможным наблюдением фермионов Майорана [2–4] в таких материалах, а также с возможным применением ТС в спинтронике [5]. На сегодняшний день существует несколько кандидатов на наличие топологической сверхпроводимости [3, 6–8], но существование ТС окончательно не доказано.

Одним из кандидатов на наличие топологической сверхпроводимости, как предсказано в [3], является халькогенид железа $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ при $x = 0.5$ и $y = 0.03–0.06$. В экспериментах ARPES (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy) в сверхпроводящих кристаллах $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ подтверждено наличие поверхностного состояния [9]. Для этого халькогенида железа возможно получение высококачественных монокристаллов, которые необходимы для магнетотранспортных и туннельных измерений, позволяющих устано-

вить топологическую природу сверхпроводимости.

Кристаллы для исследования сверхпроводящих свойств $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ получают в основном методом Бриджмена [10] и выращиванием из раствора-расплава галогенидов щелочных металлов [11, 12]. Задачей проведенного исследования был сравнительный анализ этих методов для получения высококачественных монокристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, предназначенных для магнетотранспортных и туннельных измерений [13], который проводился на одном и том же оборудовании с использованием одинаковых методик исследования. Были проведены рентгеноструктурные исследования выращенных кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, определение их состава и сверхпроводящих свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования морфологии и состава кристаллов использовали растровый электронный микроскоп JSM-5910-LV, оснащенный энергодисперсионным анализатором рентгеновского излучения производства Oxford Instruments с программным обеспечением INCA. Состав кристаллов определяли по усредненным данным микроанализа в точках, расположенных по всей поверхности кристалла. Погрешность составляла менее 1 ат. %.

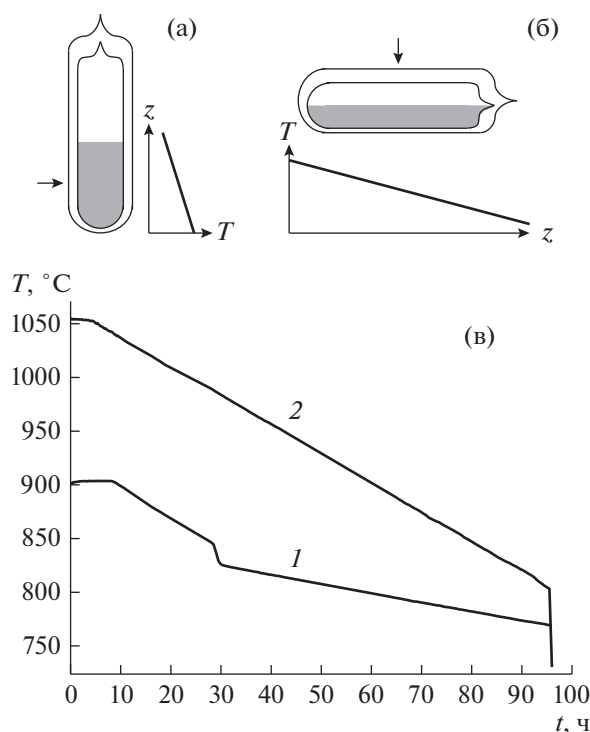


Рис. 1. Схемы метода роста кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ из раствора-расплава в KCl (а), метода Бриджмена (б), зависимости температуры T от времени t (в) для метода роста из раствора-расплава в KCl (1) и метода Бриджмена (2). На схемах а, б показаны распределения температур вдоль осей ампул z , стрелками отмечены места установки термопар для измерения температуры.

Структурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. В режиме θ - 2θ -сканирования контролировали наличие или отсутствие других фаз и определяли параметры кристаллической решетки. Блочное строение образцов изучали в режиме θ -сканирования при постоянном положении рентгеновского счетчика на рефлексах (002) и (004).

Характеристики перехода кристаллов в сверхпроводящее состояние изучали по температурным зависимостям магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на переменном токе с частотой 96 кГц. Температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c определяли по зависимостям $\chi(T)$ на уровне 5% от максимального сигнала. Долю сверхпроводящей фазы в образце вычисляли на основании максимального сигнала $\chi(T)$ с использованием калибровки по ниобиевой пластинке с учетом размагничивающего фактора образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ выращивали двумя методами с использованием направленной

кристаллизации расплава при медленном охлаждении в тепловом градиентном поле: методом роста из раствора-расплава в KCl и методом Бриджмена.

При росте кристаллов из раствора-расплава в KCl провели несколько процессов. В процессе Ан36 в качестве исходного вещества использовали высокочистый поликристаллический $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, который смешивали в атмосфере аргона с KCl в соотношении 1:10. В процессе Ан37 к поликристаллическому $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ был добавлен Te чистой 99.999% в количестве 30 ат. % на формульную единицу $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ для стабилизации роста сверхпроводящей фазы.

Подготовленную таким образом шихту запаивали в двойные кварцевые ампулы (рис. 1а) для предохранения шихты от окисления в случае растрескивания одной из них. Ампулы, откачанные до 10^{-4} мм рт. ст., помещали в вертикальную печь. Температурный ход процессов Ан36 и Ан37 совпадал (рис. 1в, кривая 1): ампулы нагревали до 900 °C и выдерживали 10 ч при этой температуре для гомогенизации расплава. Затем следовало медленное охлаждение расплава в два этапа: от 900 до 820 °C со скоростью 3 °C/ч и от 820 до 760 °C со скоростью 1 °C/ч. При температуре 760 °C печь выключали. Температурный градиент вдоль ампулы в зоне кристаллизации составлял 7.5 °C/см при $T = 800$ °C. Весь процесс длился около 100 ч. Полученные образцы отмывали от флюса горячей дистиллированной водой, они имели размер до 4 мм (рис. 2а).

В процессе Т1, проведенном по методу Бриджмена, исходные вещества Fe, Se, Te чистой 99.999% в соотношении 1:0.4:0.6 запаивали в двойные кварцевые ампулы (рис. 1б), откачанные до 10^{-4} мм рт. ст., которые затем помещали в двухзонную горизонтальную печь. Температурный ход процесса показан на рис. 1в, кривая 2: ампулы нагревали до 1050 °C, выдерживали 6 ч с покачиванием печи для достижения однородности расплава и охлаждали до 800 °C со скоростью 3 °C/ч. Температурный градиент вдоль ампулы нарастал от 0 °C/см в начале охлаждения до 7.5 °C/см при 800 °C. Далее печь выключали. Продолжительность процесса роста составила около 100 ч. В результате был получен слиток (рис. 2в), из которого выкалывали отдельные пластинчатые кристаллы размером до 3–4 мм в плоскости ab и до 200 мкм вдоль оси c (рис. 2б).

Кристаллы, выращенные в процессе Ан36, имели большой разброс по количеству железа ($-0.3 \leq y \leq 0.3$) и переменный состав по соотношению халькогенов Se : Te (0.4 : 0.6–0.6 : 0.4). Кристаллы были преимущественно двухфазные с очень небольшим количеством однофазных. Параметры кристаллических решеток в двухфазных образцах составляли $c_1 = 5.855\text{--}5.863$ Å (первая

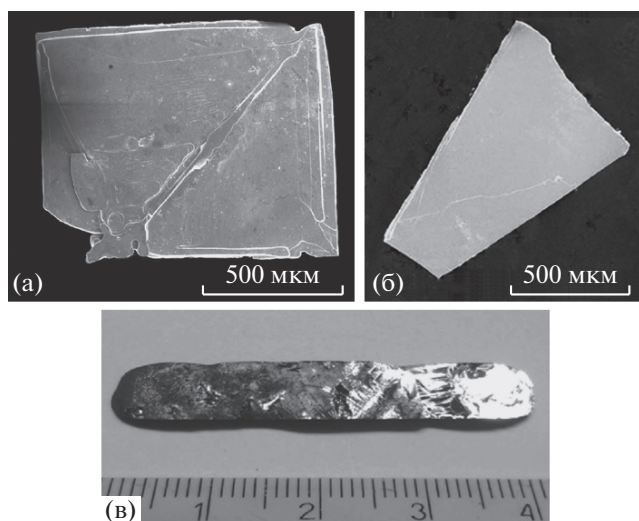


Рис. 2. Выращенные монокристаллы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ в процессе Ан37 методом роста из раствора-расплава в KCl (а), в процессе Т1 методом Бриджмена (б), слиток, полученный в процессе Т1 (в).

фаза), $c_2 = 5.752\text{--}5.800 \text{ \AA}$ (вторая фаза). Полуширина кривой качания этих образцов составляла $1.2^\circ\text{--}1.6^\circ$, что значительно шире, чем в образцах из процесса Ан37. Такое уширение можно объяснить различием параметров кристаллической решетки в блоках мозаики образцов процесса Ан36. Исходное соединение $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в процессе роста кристаллов распадается на различные по составу фазы, это согласуется с данными [14–17].

Добавление теллура в шихту в процессе Ан37 позволило стабилизировать рост в основном однофазных кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ и получить образцы с составами в интервале: $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{0.35}\text{Te}_{0.65}\text{--}\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ ($0.11 \leq y \leq 0.32$). Кристаллы, выколотые из слитка, полученного в процессе Т1 по методу Бриджмена, имели составы в интервале $\text{Fe}_{1.10}\text{Se}_{0.34}\text{Te}_{0.66}\text{--}\text{Fe}_{1.05}\text{Se}_{0.36}\text{Te}_{0.64}$.

Исследования структуры отдельных монокристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, выращенных в процессе Ан37 в растворе-расплаве в KCl, а также в процессе Т1 по методу Бриджмена, показали, что образцы преимущественно однофазные и имеют тетрагональную PbO-типа кристаллическую решетку с пр. гр. $P4/nmm$. На дифрактограмме, представленной на рис. 3, присутствуют только рефлексы серии (00 l), что соответствует отражению от базисной плоскости (001) этих пластинчатых кристаллов. Полуширина кривых качания (вставка на рис. 3), определенная по рефлексам (002) и (004), составляла менее 0.2° , что говорит о высоком кристаллическом совершенстве исследуемых образцов. Параметр решетки вдоль оси c , определенный по дифракционным отражениям (003), (004) и (005), для монокристаллов, выращенных в

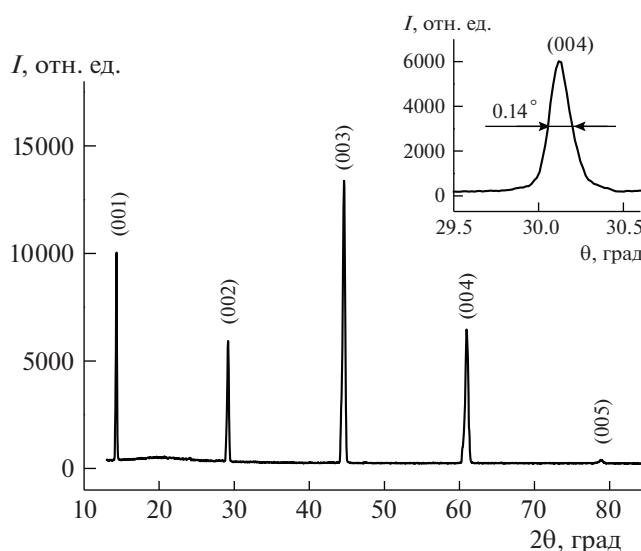


Рис. 3. Дифрактограмма одного из монокристаллов, выращенного в процессе Ан37 из раствора-расплава в KCl. На вставке кривая качания этого кристалла с полушириной 0.14° .

процессе Ан37 в растворе-расплаве в KCl, лежит в интервале значений $6.049\text{--}6.093 \text{ \AA}$, а для монокристаллов, выращенных в процессе Т1 по методу Бриджмена, в интервале $6.055\text{--}6.107 \text{ \AA}$, что соответствует составу этих образцов [18].

На рис. 4 видно, что сверхпроводимость кристаллов, полученных в процессе роста Ан37, была разной. Имелась группа кристаллов с высокой $T_c \sim 12\text{--}13 \text{ K}$ и объемом сверхпроводящей фазы практически 100%, что соответствует данным [18] для этого состава. Остальные кристаллы обладали плохой сверхпроводимостью: $T_c \sim 8\text{--}10 \text{ K}$, имели широкие переходы и объем сверхпроводящей фазы до 20%. Известно, что сверхпроводимость таких кристаллов может быть улучшена с помощью отжига при температуре $200\text{--}400^\circ\text{C}$ в вакууме [19] и кислороде [20–22]. Отжиг в вакууме при 400°C в течение 40 ч не изменил сверхпроводящих свойств исследуемых кристаллов, а отжиг в избытке кислорода в течение 2 ч при 400°C существенно улучшил параметры сверхпроводящего перехода: T_c выросла до 14 K, ширина перехода сократилась до 1.5 K, объем сверхпроводящей фазы вырос до 75% (пунктирная кривая на рис. 4).

Принимая во внимание время отжига и размеры полученных кристаллов, можно сделать оценку величины коэффициента диффузии кислорода в $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, при 400°C он составляет $3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Такой высокий коэффициент диффузии при умеренной температуре отжига свидетельствует в пользу диффузии кислорода между слоями Se/Te кристаллической решетки $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. Если принять энергию активации

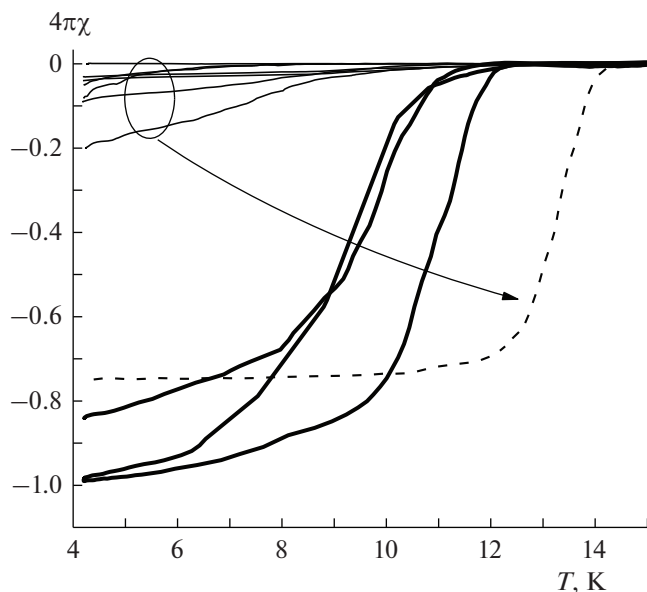


Рис. 4. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры для десяти кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ из процесса Ан37. Жирные линии — зависимости для трех кристаллов, обладающих объемной долей сверхпроводимости выше 80% при $T = 4.2$ К. Пунктирная — магнитная восприимчивость кристалла, подвергнутого отжигу в атмосфере кислорода при давлении 0.1 атм. при 400°C в течение 2 ч. Стрелка показывает направление изменения магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ при отжиге в кислороде.

диффузии равной 0.7 эВ, то время диффузии кислорода при комнатной температуре составит ~ 1 год, что хорошо согласуется со временем старения образцов FeSe на воздухе [23].

Кристаллы, выколотые из слитка, выращенного в процессе Т1 по методу Бриджмена, практически несверхпроводящие, для них характерны объем сверхпроводящей фазы около 1% и широкий переход (кривая 1 рис. 5). При этом кристаллы, полученные в процессе Т1, имели состав и параметры кристаллической решетки, соответствующие сверхпроводящей тетрагональной фазе РbО-типа [18]. Получение несверхпроводящих кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ выращиванием по методу Бриджмена известно из [19–22].

В [21, 22] показано, что изначально несверхпроводящие кристаллы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ после отжига в кислороде имели 100%-ную сверхпроводимость. Однако исследуемые кристаллы из процесса Т1, полученные по методу Бриджмена, ни отжигом в вакууме, ни отжигом в кислороде не удалось перевести в полностью сверхпроводящее состояние. При отжиге кристалла $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ в кислороде при 400°C (кривая 2 рис. 5) переход сузился, и T_c достигла 15 К, но объем сверхпроводящей фазы увеличился только до 5%.

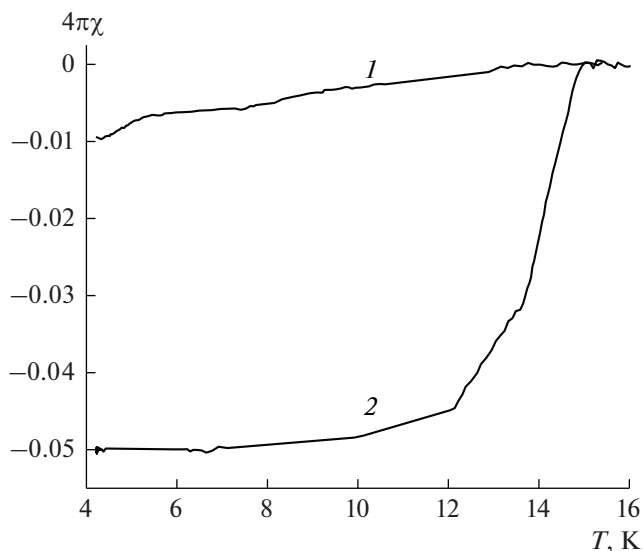


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для монокристалла $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ из процесса Т1 сразу после роста (1) и после отжига в атмосфере кислорода при давлении 0.1 атм. при 400°C в течение 2 ч (2).

Получение несверхпроводящей тетрагональной фазы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ с составом и параметрами решетки, соответствующими сверхпроводящей фазе [18], говорит о необходимости уточнения фазовой диаграммы этого соединения в ходе дальнейших исследований. Скорее всего сверхпроводимость в соединении $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ определяется как составом кристаллов, так и местом в кристаллической решетке, которое занимает избыток Fe [13, 24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование особенностей двух методов выращивания кристаллов соединения $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$: роста из раствора-расплава в KCl и Бриджмена с использованием одинаковых методик исследования. Показано, что метод роста кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ из раствора-расплава в KCl обеспечивает получение сверхпроводящих кристаллов высокого качества без дополнительных отжигов по сравнению с методом Бриджмена. Это объясняется более низкой температурой роста кристаллов, обеспечиваемой раствором в KCl.

На основании данных по отжигам проведена оценка коэффициента диффузии кислорода в соединении $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$.

При росте кристаллов по методу Бриджмена возможно получение несверхпроводящей фазы $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, которую последующие отжижки не переводят в сверхпроводящее состояние и кото-

рая не обсуждается в литературе, что требует уточнения фазовой диаграммы этого соединения.

Авторы выражают благодарность С.И. Веденеву за постановку задачи и полезные обсуждения в ходе ее выполнения и Н.П. Шабановой за помощь при выращивании кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН “Актуальные проблемы физики низких температур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qi X.-L., Zhang S.-C.* // *Rev. Mod. Phys.* 2011. V. 83. P. 1057.
2. *Fu L., Kane C.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 096407.
3. *Xu G., Lian B., Tang P. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 047001.
4. *Manoharan H.C.* // *Nat. Nanotech.* 2010. V. 5. P. 477.
5. *Liu X., Li X., Deng D.-L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 014511.
6. *Hor Y.S., Williams A.J., Checkelsky J.G. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 057001.
7. *Kriener M., Segawa K., Ren Z. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 127004.
8. *Polley C.M., Jovic V., Su T.-Y. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 075132.
9. *Wang Z., Zhang P., Xu G. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 115119.
10. *Wen J., Xu G., Gu G. et al.* // *Rep. Prog. Phys.* 2011. V. 74. P. 124503.
11. *Chareev D.A.* // *Crystallography Reports.* 2016. V. 61. № 3. P. 506.
12. *Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V. et al.* // *Crystallography Reports.* 2016. V. 61. P. 682.
13. *Веденев С.И., Голубков М.В., Горина Ю.И. и др.* // *Журн. эксперим. и теор. физики.* 2018. V. 154. № 4. С. 844.
14. *Speller S.C., Britton T.B., Hughes G. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 192504.
15. *Sales B.C., Sefat A.S., McGuire M.A. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 094521.
16. *Serafin A., Coldea A.I., Ganin A.Y. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 104514.
17. *Noji T., Suzuki T., Abe H. et al.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010. V. 79. P. 084711.
18. *Fang M.H., Pham H.M., Qian B. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 224503.
19. *Taen T., Tsuchiya Y., Nakajima Y., Tamegai T.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 092502.
20. *Kawasaki Y., Deguchi K., Demura S. et al.* // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. P. 1135.
21. *Sun Y., Taen T., Tsuchiya Y. et al.* // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. V. 26. № 1. P. 015015.
22. *Sun Y., Tsuchiya Y., Taen T. et al.* // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 4585.
23. *Горина Ю.И., Калюжная Г.А., Голубков М.В. и др.* // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. № 2. С. 318.
24. *Liu T.J., Ke X., Qian B. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 174509.