

# FeTe 合金结构分析及其薄膜制备

张鲁山 于洪飞 郭永权<sup>†</sup>

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(2011 年 3 月 18 日收到; 2011 年 4 月 20 日收到修改稿)

利用固态反应法制备了名义成分为 FeTe 的合金, 采用 X 射线粉末衍射技术和 Rietveld 全谱拟合分析方法测定了其相组成和晶体结构. 研究表明, 主相为  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ , 空间群为  $P4/nmm$ , 点阵参数  $a = 3.8214(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2875(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ , Fe 原子占据  $2a$  和  $2c$  晶位, Te 原子占据  $2c$  晶位. 利用脉冲激光沉积技术制备的 FeTe 薄膜超导转变起始温度为 13.2 K, 零电阻温度为 9.8 K.

**关键词:** FeTe, Rietveld 结构精修, 超导薄膜

**PACS:** 61.05.cp, 73.61.At, 74.78.-w

## 1 引言

从 2006 年 Hosono 等<sup>[1]</sup>发现 LaOFeP 的超导电性至今, 铁基超导体体系的研究已经发展成 F 掺杂  $R\text{OFeAs}$ (1111 相,  $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$  等),  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ (122 相,  $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ),  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ (111 相), FeSe(11 相)4 个体系, 并成为目前超导领域研究热点<sup>[2]</sup>.

FeSe 体系由于结构最为简单, 为共边四面体沿  $c$  轴方向叠加, 且不含 As 元素, 故成为研究者探索 Fe 基超导体机理的理想材料. 吴茂琨等<sup>[3]</sup>率先发现四方相  $\text{FeSe}_{1-x}$  在 8 K 时超导, 随后, Mizuguchi 等<sup>[4]</sup>利用高压的方法把  $\text{FeSe}_{1-x}$  ( $x = 0.08$ ) 起始超导转变温度提高到 27 K. Subedi 等<sup>[5]</sup>对 FeSe, FeS 和 FeTe 三种物质进行了密度泛函计算, 结果表明 FeTe 具有更强的自旋涨落, 预测掺杂后的 FeTe 具有高于 FeSe 的超导转变温度. 而后 Fang 等<sup>[6]</sup>制备得到了  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$  多晶样品, 在常压下很宽的掺杂范围内都具有超导转变. 另外, 吴茂琨等<sup>[7]</sup>和 Mizuguchi 等<sup>[8]</sup>都实现了 Te 位置的 S 取代, 得到了具有超导转变的  $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0.5, 0.2$ ). 之后 Mizuguchi 等<sup>[9]</sup>又

尝试用 Co 和 Ni 部分替代 Fe, 结果超导转变被严重抑制. 得益于 FeSe 在高压下  $T_c$  显著提高的启示, 针对 FeTe 的高压实验纷纷进行, 但未发现超导电性<sup>[10,11]</sup>.

铁基超导体的发现为研究超导机理提供了一个全新的平台. 但是对其基本的物性目前还存在很多争议, 原因在于多数研究工作采用的是多晶块材, 只有少量工作采用了铁基单晶材料<sup>[12]</sup>. 薄膜作为一种重要的物质存在状态, 由于其特有的二维特征, 产生了诸如维度尺度效应、量子限制效应和表面界面效应等特点, 不仅具有重要科研价值, 在电子学和微波器件等方面也具有重要应用价值. 因此有必要制备高质量薄膜来研究铁基超导体的物性. 在铁基超导薄膜制备时, 由于较难控制元素配比和多种热力学相之间的竞争, 目前只在 11 相体系内获得了单相、外延、超导的薄膜<sup>[13]</sup>.

用 Te 部分替代 Se 或者高压可以提高超导转变温度到 15.2 和 37 K, 薄膜状态下的应力使 FeTe 发生超导转变, 这充分表明 FeSe 系化合物的超导性质对结构和载流子变化非常敏感. 本文应用 Rietveld 方法确定 FeTe 合金的晶体结构, 测定其电阻率 - 温度曲线, 使用脉冲激光沉积法制备 FeTe 超导

<sup>†</sup> E-mail: yqguo100@yahoo.com.cn

薄膜并测定其超导转变温度和磁性能.

## 2 实验

### 2.1 FeTe 合金制备

实验首先利用固态反应法制备名义成分为 FeTe 的合金. 起始原料为高纯 Fe 粉和 Te 块, 将两者磨碎后称量配料, 混合均匀后压成直径为 13 mm, 厚度约为 5 mm 的小片, 真空封装在石英管内 (真空度约  $10^{-3}$  Pa) 置于电炉内 700 °C 烧结 24 h 后随炉冷却, 之后将小片研磨粉碎后重新压片封管烧结, 降温时在 380 °C 保温 12 h 后自然冷却.

### 2.2 FeTe 薄膜制备

实验采用的 XeCl 激光器工作时锁定输出功率为 200 mJ, 脉冲频率为 4 Hz, 激光经过两面玻璃镜片反射后经凸透镜汇聚到 FeTe 合金靶材上. 腔室工作真空度约为  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 沉积温度为 500—580 °C. 基片选用 (001) 取向 SrTiO<sub>3</sub>(STO), 经酒精超声清洗后利用金属压条固定在开孔的不锈钢基片台上. 沉积完成后充入  $0.8 \times 10^5$  Pa 的高纯氩气, 降温至 290 °C 保温 40 min 之后自然冷却至室温.

### 2.3 晶体结构分析

将烧结完成的 FeTe 合金研磨成粉、FeTe 薄膜不经处理分别进行 X 射线衍射分析. 采用日本理学 X 射线衍射仪, Cu 靶, 扫描范围:  $2\theta$  为 10° 到 120°; 管电压 40 kV, 管电流 200 mA; 步进扫描步长为 0.02°, 每步停留 1 s. 用 TREOR 程序将结果指标化后使用 Rietveld 峰形拟合修正的方法进行结构精修.

### 2.4 电磁测量

使用标准四点法测量了 FeTe 靶材和薄膜的电阻率 - 温度 ( $\rho$ - $T$ ) 曲线, 使用超导量子磁强计 (SQUID) 在 1 T 外加磁场下测量 FeTe 靶材的磁热 ( $M$ - $T$ ) 曲线, 在垂直薄膜施加 500 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 的外磁场条件下测量薄膜的磁热曲线.

## 3 结果和讨论

### 3.1 FeTe 合金

#### 3.1.1 晶体结构和相分析

Rietveld 结构精修是利用计算机程序将实验测量数据与理论计算值进行逐点比较拟合, 通过不断调整背底参数、峰形参数、点阵参数、织构参数、结构参数、原子位置和温度因子等参数最终达到计算值与实验值相符. 一般拟合过程采用最小二乘法, 使残差值  $S$  达到最小值.

$$S = \sum_i w_i [y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{cal}}]^2, \quad (1)$$

其中  $w_i$  为权重因子.

采用 Voigt 函数作为峰形函数,

$$G_{i,k} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\beta_g} \text{Re} \left\{ \Omega \left[ 0, \frac{\beta_c^2}{\beta_g^2 \pi} \right] \right\} \text{Re} \left\{ \Omega \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_g} |2\theta_i - 2\theta_k|, \frac{\beta_c^2}{\beta_g^2 \pi} \right] \right\}, \quad (2)$$

其中  $G_{i,k}$  为衍射谱中第  $k$  个衍射峰上第  $i$  点处的强度;  $\beta_c$  和  $\beta_g$  为 Voigt 函数中洛伦兹组分和高斯组分的积分宽度;  $\Omega$  为复合误差函数; Re 为函数中的实数部分 [14].

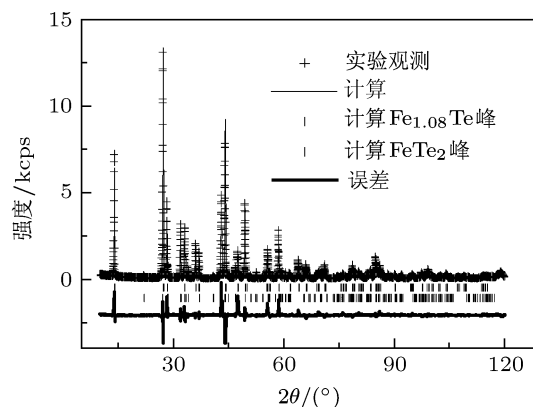


图1 FeTe 靶材 Rietveld 精修结果

图 1 是烧结完成后 FeTe 合金的 Rietveld 精修图谱, 图中竖线分别代表两相衍射峰位, 十字叉号代表实验的测量数据, 实线为精修拟合结果, 底部曲线代表两者之间的差值. 精修的可信度因子分别为剩余因子  $R_p = 14.2\%$ , 加权剩余因子  $R_{wp} = 18.7\%$ .

Rietveld 精修结果表明, 样品主相为  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ , 含有少量的  $\text{FeTe}_2$  相.  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$  每个晶胞中有 2 个结构单元, 即  $Z = 2$ . 在一个晶胞中, Fe 有两种不同的晶体占位, 分别为  $2a$ (100%占有率) 和  $2c$  晶位 (仅 8%占有率), Te 占据  $2c$  晶位. 表 1 列出了样品具体的 Rietveld 精修的结构参数、原子占位、 $R$  因子等数据.

表 1  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$  的 Rietveld 精修结果

$\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ 的晶体结构参数	
空间群	$P4/nmm$
晶胞参数/ $\text{\AA}$	$a = 3.8214(3)$
	$c = 6.2875(3)$
晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	91.8170
密度 (计算值)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8.0926
$Z$	2
$R$ 因子	$R_B = 14.24\%$
	$R_F = 8.61\%$
Fe( $2a$ )	(0.750, 0.250, 0.000)
Fe( $2c$ )	(0.250, 0.250, 0.704)
Te( $2c$ )	(0.250, 0.250, 0.280)

根据精修结果, 使用 Crystal Maker 软件绘制得到的  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$  晶体结构如图 2 所示.

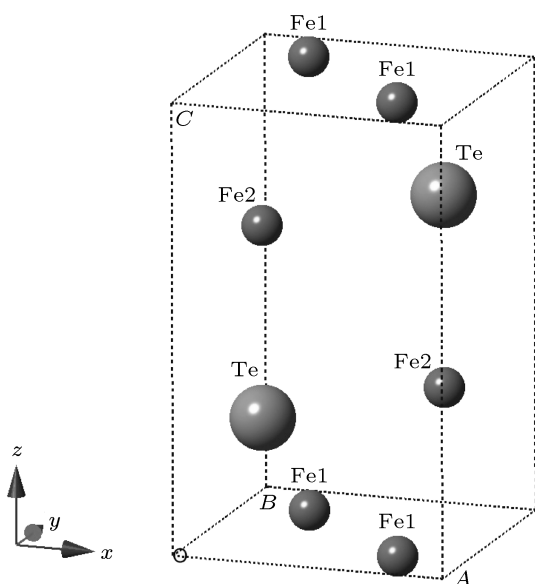


图 2  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$  晶体结构 (Fe2 位置占有率为 8%)

### 3.1.2 超导转变

$\text{FeTe}$  合金的电阻率 - 温度曲线如图 3 所示, 降温至 2 K 未发现超导转变. 图 4 所示磁热曲线也证

实  $\text{FeTe}$  靶材无超导转变现象发生.

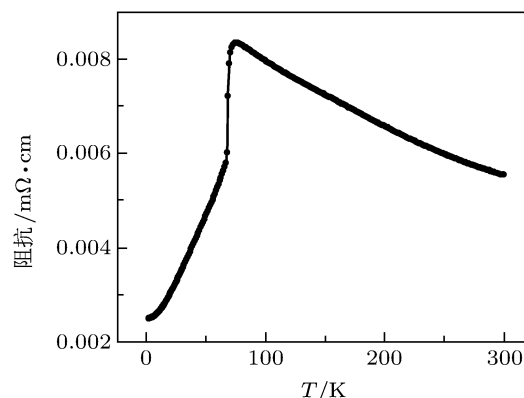


图 3  $\text{FeTe}$  合金电阻率 - 温度曲线

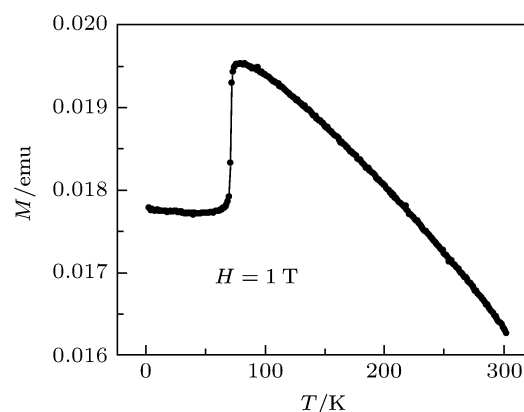


图 4  $\text{FeTe}$  合金  $M-T$  曲线

## 3.2 $\text{FeTe}$ 薄膜

图 5 所示为单相、外延  $\text{FeTe}$  薄膜的 X 射线衍射谱. 电阻率 - 温度测量表明其超导起始转变温度为 13.2 K, 零电阻温度为 9.3 K, 如图 6. 超导转变现

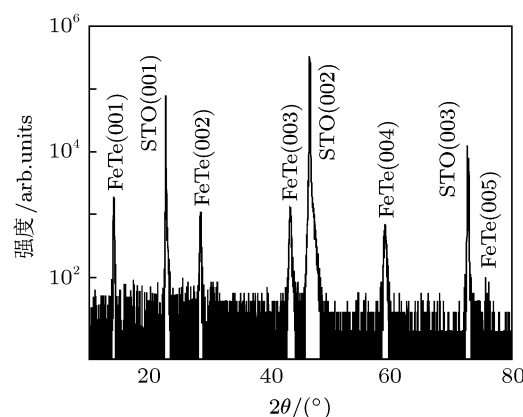


图 5  $\text{FeTe}$  薄膜 X 射线衍射谱 采用对数坐标

象的发生可能与薄膜特有的二维特性以及薄膜与基片晶格失配带来的应力影响有关.

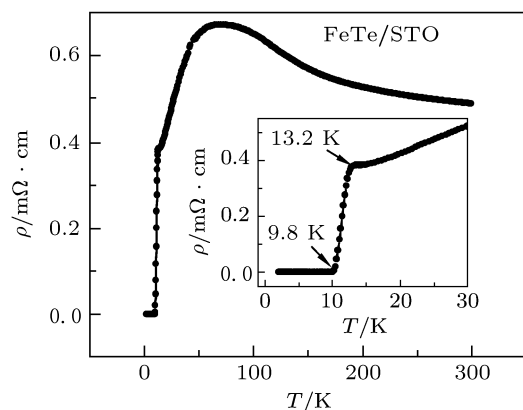


图6 FeTe 薄膜  $\rho$ - $T$  曲线 内插图是为超导转变附近放大图

## 4 结论

FeTe 合金结构分析和薄膜制备实验显示:

1) 按照 1  $\text{Fe}$ : 1  $\text{Te}$  比例混合, 经真空烧结得到 FeTe 靶材主相为  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ , 含有少量的  $\text{FeTe}_2$  相, 主相空间群为  $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ , 点阵常数  $a = 3.8214(3)\text{\AA}$ ,  $c = 6.2875(3)\text{\AA}$ , Fe 原子占据  $2a$  和  $2c$  晶位, Te 原子占据  $2c$  晶位;

2) FeTe 合金在块材状态下无超导转变;

3) 使用上述靶材利用脉冲激光沉积技术可以制备得到单相、外延的 FeTe 薄膜. 该薄膜具有超导转变, 起始转变温度和零电阻温度分别为 13.2 和 9.3 K.

- [1] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012
- [2] Ishida K, Nakai Y, Hosono H 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 062001
- [3] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105** 1422
- [4] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 152505
- [5] Subedi A, Zhang L, Singh D J, Du M H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134514
- [6] Fang M H, Pham H M, Qian B, Liu T J, Vehstedt E K, Liu Y, Spinu L, Mao Z Q 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224503
- [7] Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, Chen T K, Hsu F C, Wu P M, Lee Y C, Chu Y Y, Chen C L, Luo J Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Europhys. Lett.* **84** 37002
- [8] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012503
- [9] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2009 *Physica C* **469** 1027
- [10] Okada H, Takahashi H, Mizuguchi Y, Takano Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 083709
- [11] Patel U, Hua J, Yu S H, Avci S, Xiao Z L, Claus H, Schlueter J, Vlasko-Vlasov V V, Welp U, Kwok W K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 082508
- [12] Han Y, Li W Y, Cao L X, Zhang S, Xu B, Zhao B R 2009 *J. Phys. Condes. Matter* **21** 235702
- [13] Yu H F, Zhang L S, Wu X H, Guo Y Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107306 (in Chinese) [于洪飞, 张鲁山, 吴小会, 郭永权 2010 物理学报 **60** 107306]

# Structural analysis of FeTe alloy and its superconducting film preparation

Zhang Lu-Shan Yu Hong-Fei Guo Yong-Quan<sup>†</sup>

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 18 March 2011; revised manuscript received 20 April 2011)

## Abstract

The vacuum sintered alloy with nominal composition of FeTe was analyzed using powder X-ray diffraction and refined with Rietveld method. It is shown that FeTe alloy crystallizes a tetragonal structure with space group of  $P4nmm$  and its lattice constant is  $a = 3.8214(3)\text{\AA}$ ,  $c = 6.2875(3)\text{\AA}$ ,  $Z = 2$ . Fe at  $2a$  and  $2c$  positions and Te at  $2c$  positions. FeTe films prepared by pulsed laser deposition showed superconducting transition with starting transition temperature  $T_{c,\text{onset}}$  of 13.2 K and  $T_{c,0}$  of 9.8 K.

**Keywords:** FeTe, Rietveld refinement, superconducting films

**PACS:** 61.05.cp, 73.61.At, 74.78.-w

---

<sup>†</sup> E-mail: yqguo100@yahoo.com.cn