

**EFEECTO DEL ESPESOR EN LAS PROPIEDADES
SUPERCONDUCTORAS Y ESTRUCTURALES DE
PELÍCULAS DELGADAS DE $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$**

**THICKNESS DEPENDENCE ON
SUPERCONDUCTING AND STRUCTURAL
PROPERTIES OF THIN $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ FILMS**

Oscar Rodríguez

Grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales, Departamento de Física y
Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

(Recibido: 07/2012. Aceptado: 09/2012)

Resumen

En este trabajo se investiga la influencia del espesor de la capa de $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ en las propiedades cristalinas y superconductoras de las películas depositadas sobre una capa buffer de hierro (Fe) en sustratos de $MgAl_2O_4$, por el método de deposición por láser pulsado (PLD). El espesor de las capas superconductoras producidas son $55nm$ y $134nm$. La película con menor espesor presenta mejores propiedades de textura (crecimiento orientado) y una menor rugosidad superficial (RMS); verificadas por difracción de rayos X y AFM respectivamente. Esta misma película presenta una transición marcada al estado superconductor y una mayor temperatura crítica a diferencia de la película de mayor espesor. Se discute el efecto del espesor en las tensiones de la red superconductora.

Palabras clave: Superconductores a base de cobre, películas delgadas, calcogenuros de hierro.

Abstract

In the present work the influence of the layer thickness of $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ on the crystalline and superconducting properties of films deposited on iron (Fe) buffered $MgAl_2O_4$ substrates by pulsed laser deposition (PLD) is investigated. The superconducting layer thicknesses of the films prepared are $55nm$ and $134nm$. The film with thinner superconducting layer shows better texture properties (oriented growth) and lower surface roughness (RMS); verified by X ray diffraction and AFM respectively. This film shows a sharp transition to the superconducting state and a higher critical temperature in contradiction to the thicker one. The thickness effect on superconducting lattice strain is discussed.

Keywords: Iron based superconductors, thin films, iron chalcogenides.

Introducción

Desde el descubrimiento del fenómeno superconductor en compuestos a base de hierro [1, 2], han sido diversos los intentos por producir películas delgadas de estos materiales y estudiar sus propiedades superconductoras, en especial del compuesto $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ (Fe11)[3–8]. Como resultado, se ha encontrado que dichas propiedades son sensibles a las tensiones de la red superconductoras debidas a las diferencias de los parámetros de red a entre esta y los sustratos (*mismatch*). Estudios anteriores han encontrado además, que el uso de una capa buffer de hierro sobre MgO puede generar películas con mejores propiedades texturales y superconductoras [9]. La función de esta capa es actuar como un absorbente de tensiones y prevenir la difusión de especies oxigenadas desde el sustrato hacia la capa superconductoras, que puedan influir en la composición de esta última [10]. Combinando estos dos efectos, en el presente trabajo se muestra el crecimiento de películas delgadas de $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ crecidas sobre hierro como capa buffer y usando espinela ($MgAl_2O_4$) como sustrato. Además se explora el efecto del espesor de la capa de $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ en

las propiedades texturales y superconductoras de las películas producidas.

Experimental

Las películas delgadas superconductoras de Fe11 fueron producidas por el método de deposición por laser pulsado (PLD), en condiciones de ultra alto vacío (presión base de $10^{-8} - 10^{-9}$ mbar), usando un laser exciplex de KrF ($\lambda=248$ nm, duración del pulso= 25 ns) para el proceso de ablación. El crecimiento de las películas fue monitoreado *in situ* por difracción de electrones de alta energía (RHEED).

Las películas fueron producidas sobre sustratos de $MgAl_2O_4$ (100) (CrysTec 10×10 mm², 1 mm de espesor, $a/2=0,404$ nm). El blanco utilizado para la producción de la capa buffer fue hierro (Fe_{100}). Para la capa superconductora se usó un blanco sinterizado de $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ (IFW-Dresden).

Las películas superconductoras de Fe11 fueron producidas de acuerdo con el método previamente reportado [9]:

1. Deposición de la capa buffer a temperatura ambiente. Fe_{100} : 15000 pulsos laser sobre el blanco de Fe_{100} ; (frecuencia de repetición del pulso= 5 Hz).
2. Calentamiento del sustrato hasta 480°C por 15 minutos.
3. Enfriamiento del sustrato hasta la temperatura de crecimiento: 300°C .
4. Deposición de la capa de (Fe11) (5000 (~ 55 nm) y 15000 (~ 134 nm) pulsos; frecuencia de repetición del pulso= 5 Hz).

El diagrama del proceso de crecimiento se aprecia en la figura 1. La pureza y el crecimiento epitaxial de las películas fue confirmada por difracción de rayos X en una configuración Bragg Bretano ($\theta-2\theta$; radiación CoK_α con $\lambda = 1,7889\text{\AA}$). Las orientaciones dentro del plano del $MgAl_2O_4$, hierro y Fe11 fueron investigadas usando los planos (220), (110) y (101) respectivamente en un difractómetro de alta resolución (Brucker, $CuK_\alpha - \lambda = 1,5405\text{\AA}$) con el

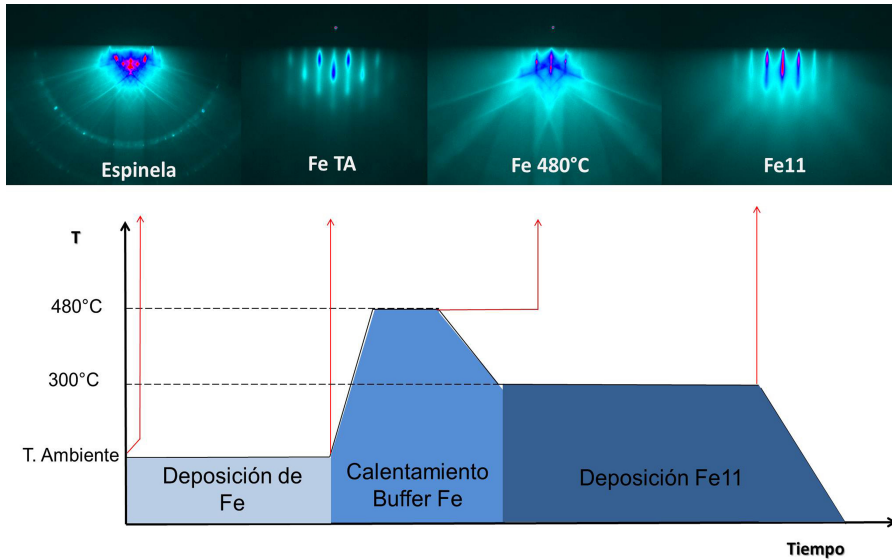


FIGURA 1. *Proceso de crecimiento de las películas delgadas superconductoras de $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ y patrones de difracción RHEED obtenidos en diferentes etapas del proceso. El patrón de difracción de la película con mayor espesor se pierde después de 10000 pulsos, indicativo de una superficie muy rugosa.*

fin de determinar la textura de las películas. Las temperaturas críticas (T_c) de las muestras, fueron determinadas por el método de Van der Pauw en un sistema PPMS (Physical Property Measurement System) a una tasa de calentamiento de 1K/min y una corriente constante de $100\mu A$. La morfología de la superficie de la películas fue determinada por microscopía de fuerza atómica, AFM (Dimension 3000/Digital Instruments NanoScope) y por barrido con haz de electrones SEM.

Resultados y Discusión

Los patrones de difracción RHEED obtenidos durante el proceso de crecimiento (Figura 1), confirman la obtención de una superficie lisa en el caso de la película de menor espesor (5000 pulsos). Este hecho fue confirmado por AFM (figura 2A), encontrándose un valor de RMS (Root Mean Square Roughness) igual a 0,180 nm. Por el contrario, la película mas gruesa (15000 pulsos), presenta una pérdida de dicho patrón característico (líneas definidas),

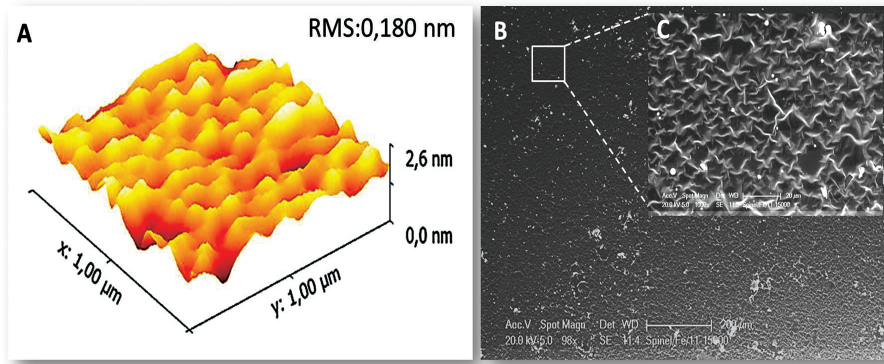


FIGURA 2. **A.** Imagen AFM de la superficie de la película de espesor 55nm. **B.** Fotografía SEM de la superficie de la película de mayor espesor (134nm) y **C.** ampliación de la región señalada.

después de 10000 pulsos. Las fotografías SEM de esta película revelan una superficie bastante rugosa (Figura 2B).

Los difractogramas de rayos X presentan únicamente reflexiones $00l$ de la capa superconductora, conjuntamente con las reflexión 002 del hierro y 004 del $MgAl_2O_4$ indicando una textura orientada en c y alta pureza de la fase superconductora Figura 3.

El análisis acimutal de la reflexión 110 del hierro, revela que en ambos casos la capa buffer crece con una rotación de 45° con respecto al sustrato. Las figuras polares y el análisis acimutal de la reflexión 101 de la capa superconductora, muestran que la película de menor espesor presenta picos fuertes y definidos cada 90° , hecho característico de un crecimiento biaxial sin la presencia de fronteras de grano. La relación epitaxial encontrada para esta película es $(001)[100]FeSe_{0,5}Te_{0,5}|| (001)[110]Fe|| (001)[100]MgO$. Por el contrario, tanto en las figuras polares como en el análisis acimutal, la reflexión 101 de la película de mayor espesor presenta hombros alrededor de esta, indicando la presencia de desorientaciones (Figuras 4A-F).

A partir de los resultados de rayos X y usando el método de Williamson-Hall [11], se determinaron el espesor y las

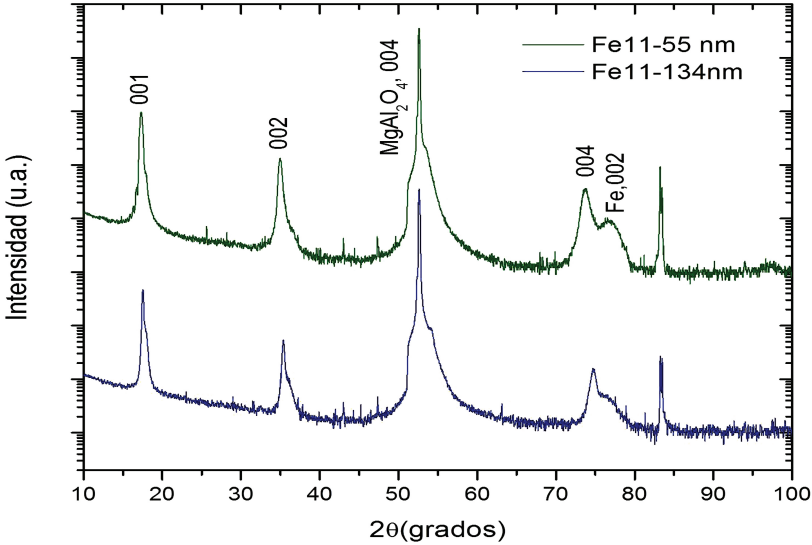


FIGURA 3. Difractogramas $\theta/2\theta$ en geometría Bragg-Bretano usando radiación $Co_{K\alpha}$. La presencia de reflexiones 00l y la ausencia de otros picos confirma un crecimiento orientado a lo largo del eje c y una excelente pureza de la fase superconductora.

microtensiones presentes en las películas. En este método, el valor del ancho a media altura (FWHM) varía de la siguiente manera:

$$\beta_{2\theta} = \frac{K_s \lambda}{d \cos \theta} + 2K_D \epsilon \tan \theta \quad (1)$$

donde d y ϵ son el espesor y las microtensiones respectivamente. Así, graficando $\beta \cos \theta$ vs. $2 \sin \theta / \lambda$ se pueden obtener dichos valores. Los resultados obtenidos del espesor de las películas es 55 nm (5000 pulsos) y 134 nm (15000 pulsos). Las microtensiones encontradas, ϵ , son 0,0057 y 0,0041 para las películas de menor y mayor espesor respectivamente. Este resultado revela que cuando se inicia el proceso de deposición de la capa superconductora, esta se encuentra sometida a tensiones compresivas. A medida que el espesor aumenta, dicha tensión disminuye presentándose un relajamiento de la red cristalina.

Las medidas de resistencia en función de la temperatura (Figura 5A), revelan que la película de 55 nm de espesor presenta una

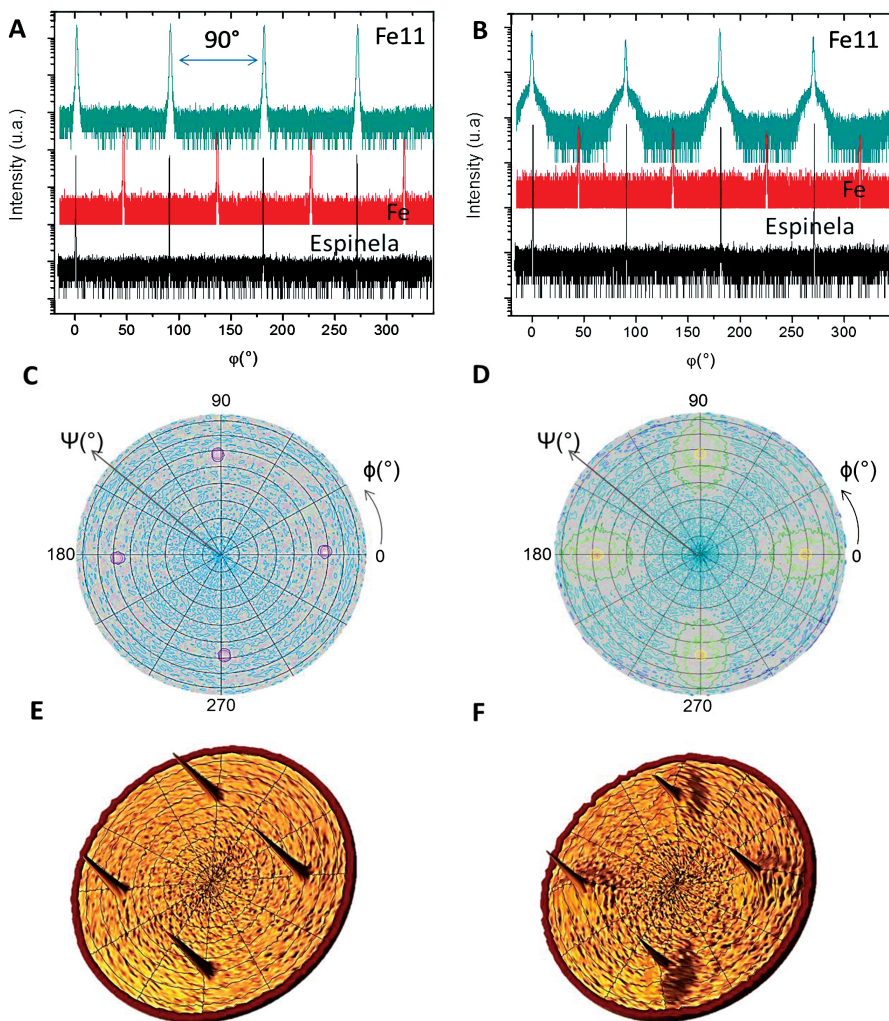


FIGURA 4. Análisis acimutal de rayos X de las películas con espesor **A**, 55nm y **B**, 134nm. Figuras polares de la reflexión 101 de la capa superconductora de las películas con espesor **C**, **E**, 55nm y **D**, **F**, 134nm.

$T_{c90} = 17,2K$ mientras que la de 134 nm de espesor muestra una $T_{c90} = 15,4K$. Además, la primera presenta una transición marcada al estado superconductor como se aprecia en la derivada de dicha curva, indicando la homogeneidad de la película. Por el contrario, la película de mayor espesor presenta un máximo y al

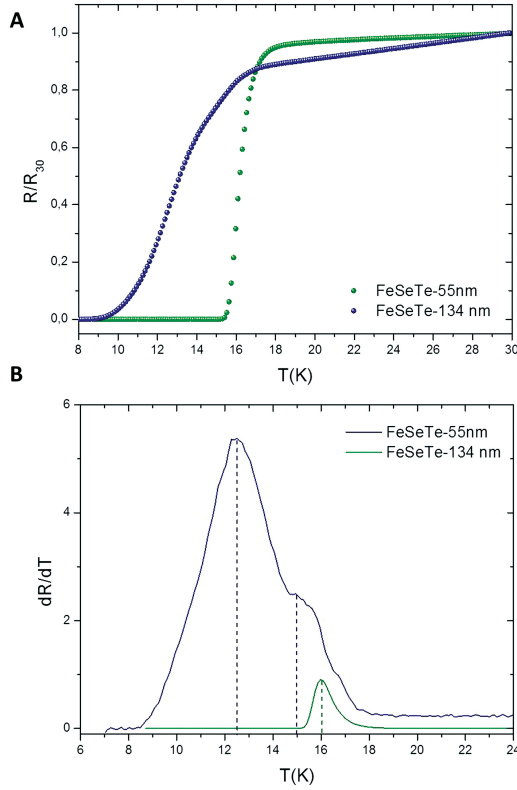


FIGURA 5. **A.** Resistencia eléctrica en función de la temperatura y su derivada **B.** de las películas producidas.

menos 2 hombros en estas curvas (Figura 5B); indicando diferentes contribuciones al valor de T_c .

Estos resultados combinados con los valores de ε obtenidos por rayos X revelan que a menores espesores, la capa superconductora se encuentra sometida a mayores microtensiones compresivas ($\varepsilon = 0,0057$) lo que puede generar una disminución en el parámetro a y por ende una mayor deformación de los tetraedros de $FeSe_4$. Este hecho está asociado con un aumento en los valores de temperatura crítica [12]. Sin embargo, contrario a reportes anteriores [12], la T_c disminuye cuando el espesor de la capa superconductora aumenta. Este hecho es debido probablemente a un relajamiento de la red por la disminución de las microtensiones presentes ($\varepsilon = 0,0041$),

generando regiones con mayores y diferentes valores del parámetro a . Cabe señalar que en dicho reporte los sustratos utilizados son diferentes (diferentes parámetros a) y no se usa una capa buffer como en este caso.

Conclusión

En conclusion, se produjeron exitosamente películas delgadas superconductoras de $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ sobre sustratos de $MgAl_2O_4$ usando hierro como capa buffer por el método de deposición por laser pulsado (PLD). El espesor de la capa superconductora afecta las propiedades texturales y superconductoras de las películas. A menores espesores, se presentan mayores tensiones compresivas sobre la red y un mejor crecimiento biaxial de las mismas, verificado por difracción de rayos X. Este hecho hace que muy probablemente se presente una deformación de los tetraedros de $FeSe_4$ y una reducción del parámetro a ; factores que se encuentran íntimamente relacionados con el aumento de la temperatura critica. Un análisis mas exhaustivo se hace necesario para determinar con mayor claridad la dependencia entre estos parámetros.

Agradecimientos

Oscar Rodriguez agradece a COLCIENCIAS por la beca otorgada en el marco del programa Apoyo a Doctorados Nacionales - 2009, además al Dr. Bernhard Holzapfel por el recibimiento y apoyo recibido durante la estancia doctoral en Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, Alemania.

Referencias

- [1] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [2] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, and H. Hosono, *Inorg. Chem.* **46**, 7719 (2007).

-
- [3] M. J. Wang, J. Y. Luo, T. W. Huang, H. H. Chang, T. K. Chen, F. C. Hsu, C. T. Wu, P. M. Wu, A. M. Chang, and M. K. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 117002 (2009).
 - [4] W. Si, Z.-W. Lin, Q. Jie, W.-G. Yin, J. Zhou, G. Gu, P. D. Johnson, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 052504 (2009).
 - [5] E. Bellingeri, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marra, S. Congiu, M. R. Cimberle, M. Tropeano, A. S. Siri, A. Palenzona, and C. Ferdeghini, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 105007 (2009).
 - [6] P. Mele, K. Matsumoto, Y. Haruyama, M. Mukaida, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Kiss, and A. Ichinose, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 052001 (2010).
 - [7] S. X. Huang, C. L. Chien, V. Thampy, and C. Broholm, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 217002 (2010).
 - [8] S. Agatsuma, T. Yamagishi, S. Takeda, and M. Naito, *Physica C: Superconductivity* **470**, 1468 (2010), proceedings of the 22nd International Symposium on Superconductivity (ISS 2009).
 - [9] K. Iida, J. Hanisch, M. Schulze, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Buchner, L. Schultz, and B. Holzapfel, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 202503 (2011).
 - [10] T. Thersleff, K. Iida, S. Haindl, M. Kitzun, D. Pohl, A. Hartmann, F. Kurth, J. Hanisch, R. Huhne, B. Rellinghaus, L. Schultz, and B. Holzapfel, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 022506 (2010).
 - [11] G. Williamson and W. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
 - [12] E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marrè, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, and C. Ferdeghini, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 102512 (2010).