

# Электроосаждение селенида железа

В.К. Лауринавичюте

в рамках проекта рнф 2014-2016 гг

"Поиск новых сверхпроводников на основе слоистых халькогенидов и пниктидов переходных металлов"



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ssc](http://www.elsevier.com/locate/ssc)



## Electrodeposition as a new route to synthesize superconducting FeSe

Satos  
Keita  
Takal



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)



## Electrodeposition of nano-dimensioned FeSe

P.Y. Chen<sup>a</sup>, S.F. Hu<sup>b,\*</sup>, R.S. Liu<sup>c,\*</sup>, C.Y. Huang<sup>b</sup>

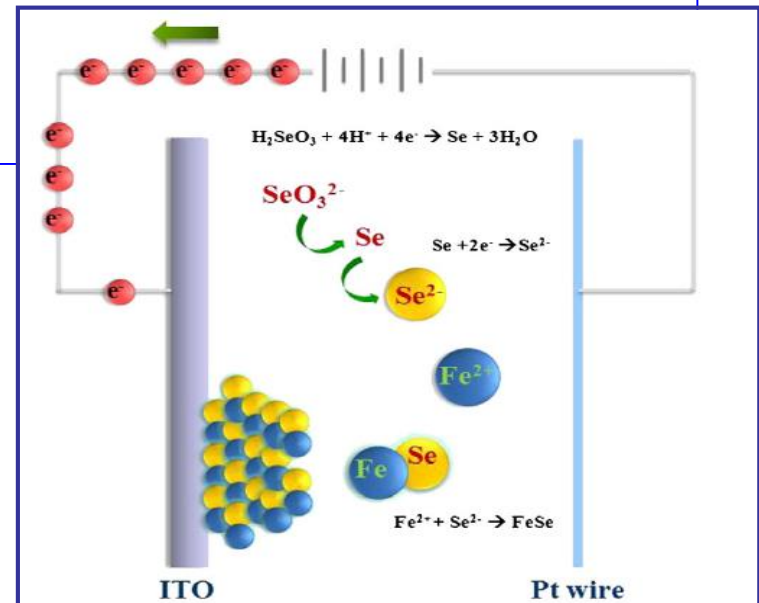
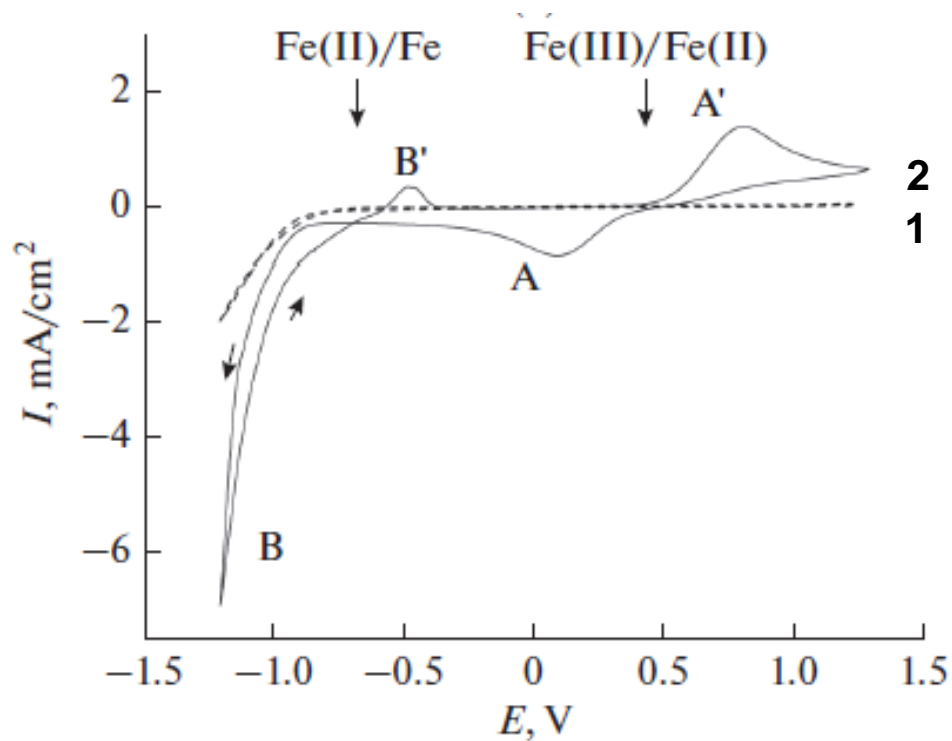


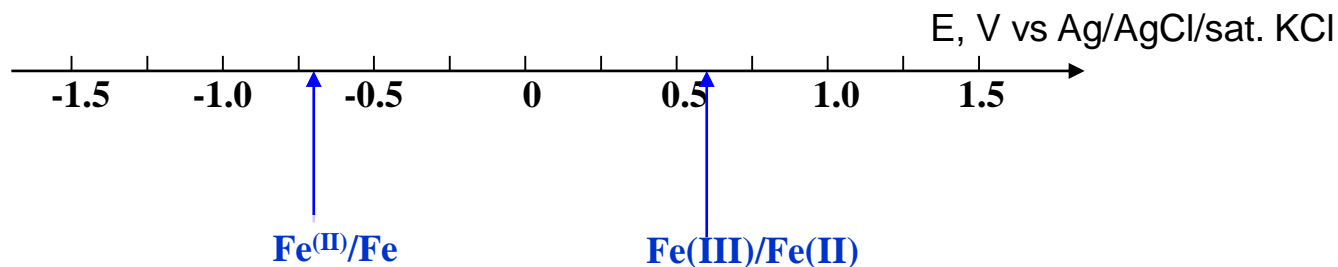
Fig. 4. The scheme of mechanism for FeSe thin film with tetragonal structure is formed by electrodeposition directly.

# Основные редокс процессы (Fe)

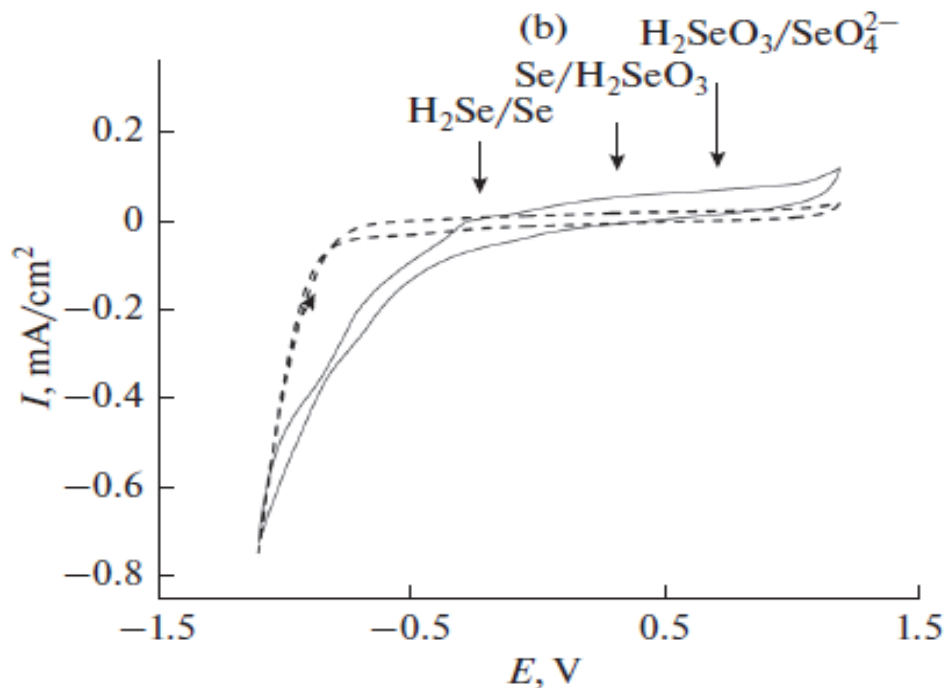


1) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
(pH 2.1)

2) 0.03 M  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$   
0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
(pH 2.1)

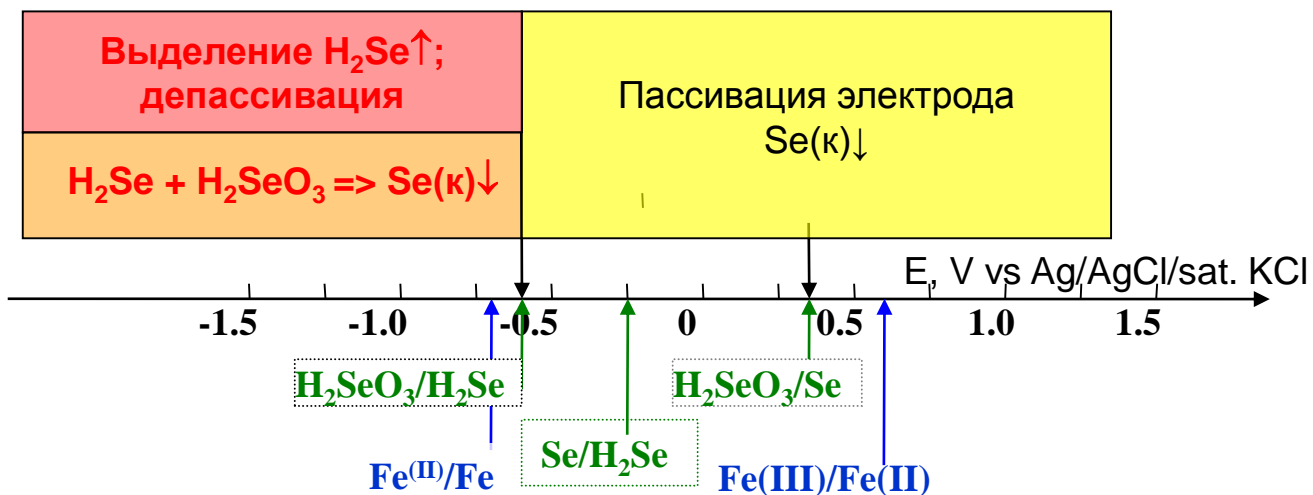


# Основные редокс процессы (Se)

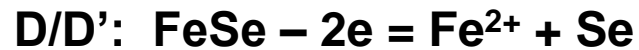
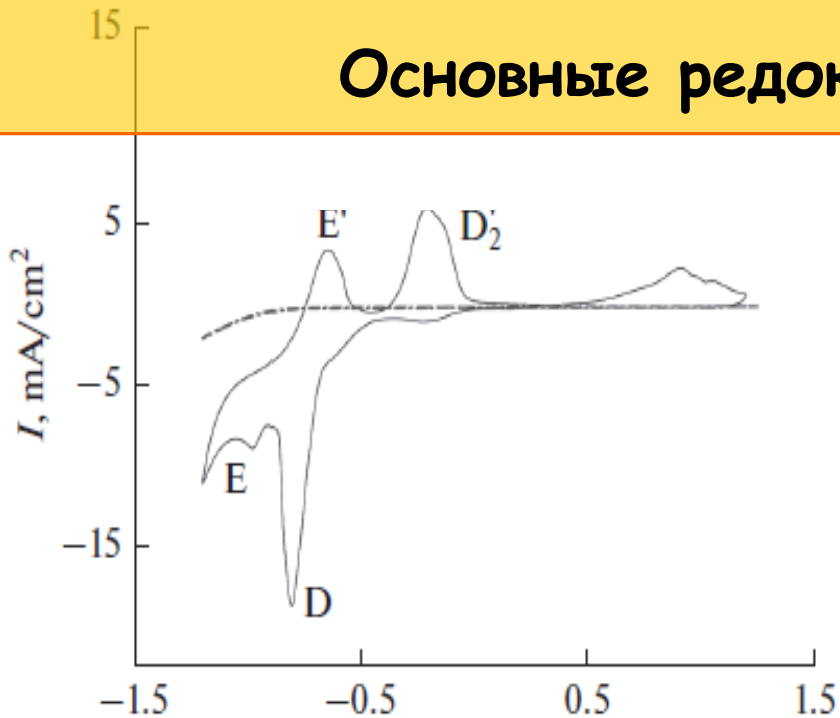


1) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
(pH 2.1)

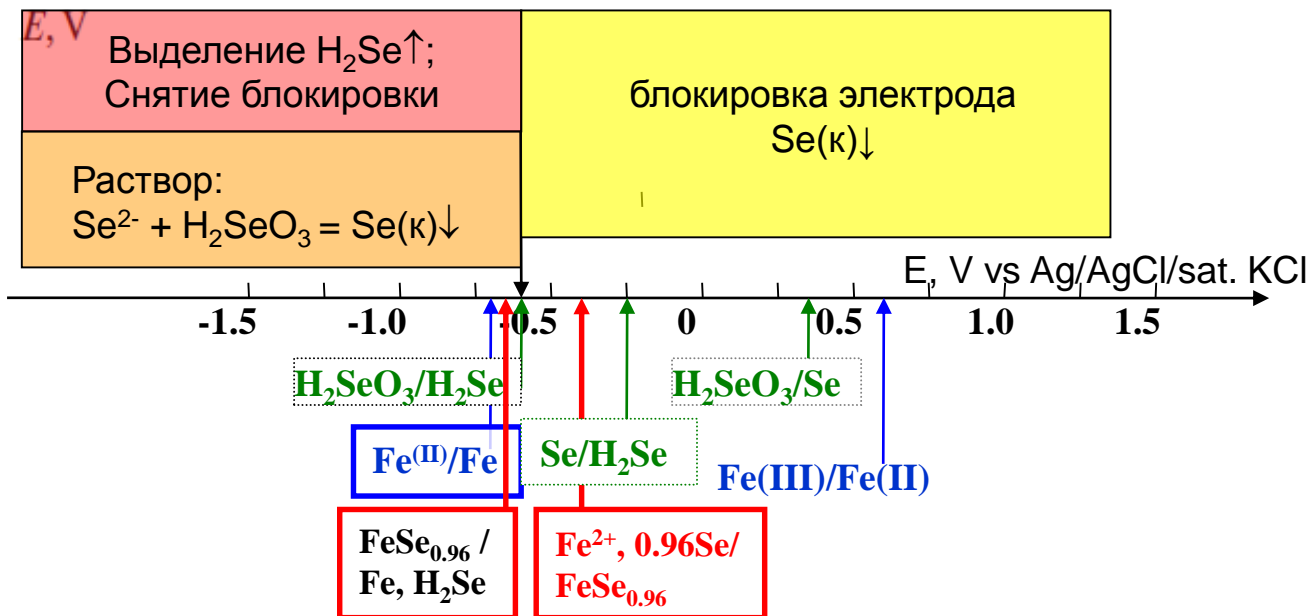
2) 0.015 M  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$   
0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
(pH 2.1)



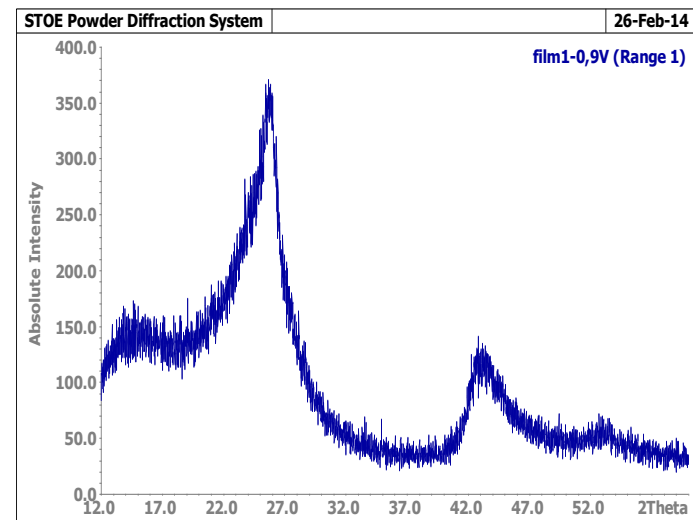
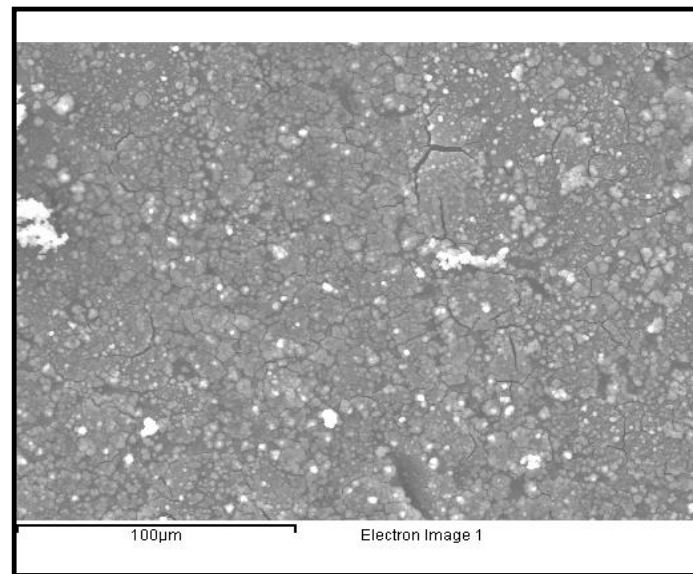
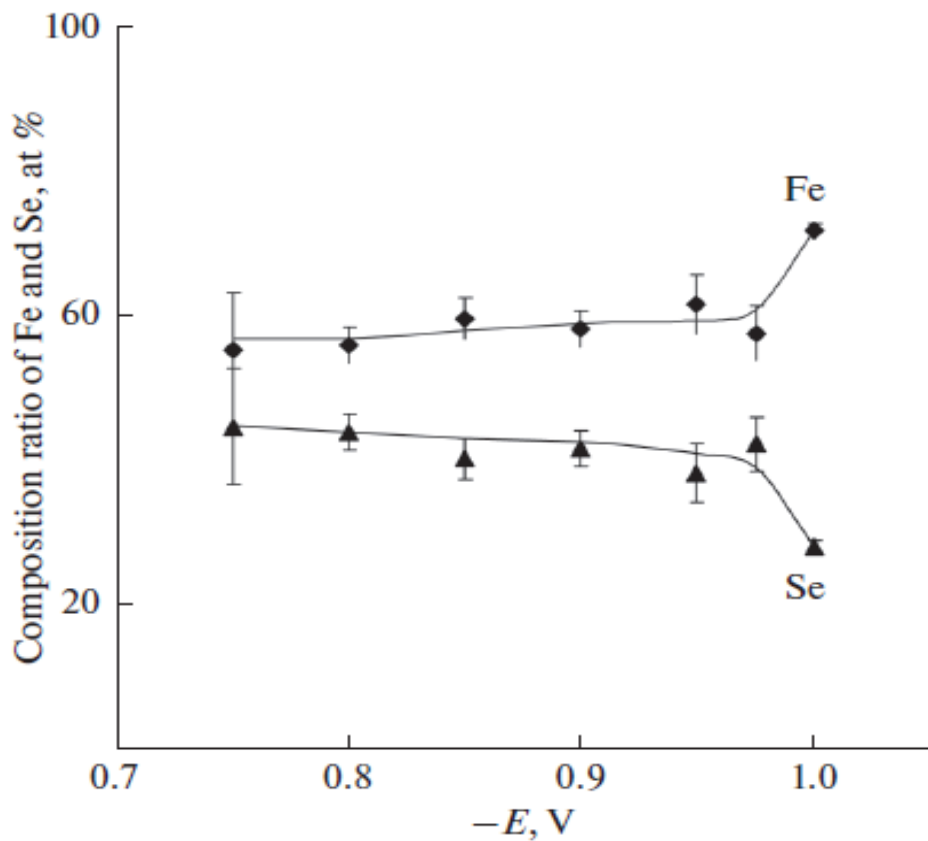
# Основные редокс процессы (Fe + Se)



E/E' - ?



# Результаты preparative осаждения



Блокировка поверхности  $\text{Se}(\kappa)\downarrow$ ;

Хим реакции в растворе:



1) Уменьшение концентрации  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  до 2 мМ

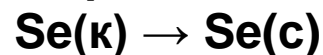
2) Электрорастворение избытка Fe (АС режим):



3) Комплексообразование и использование смешанных Fe, Se- прекурсоров

4) Повышение температуры осаждения:

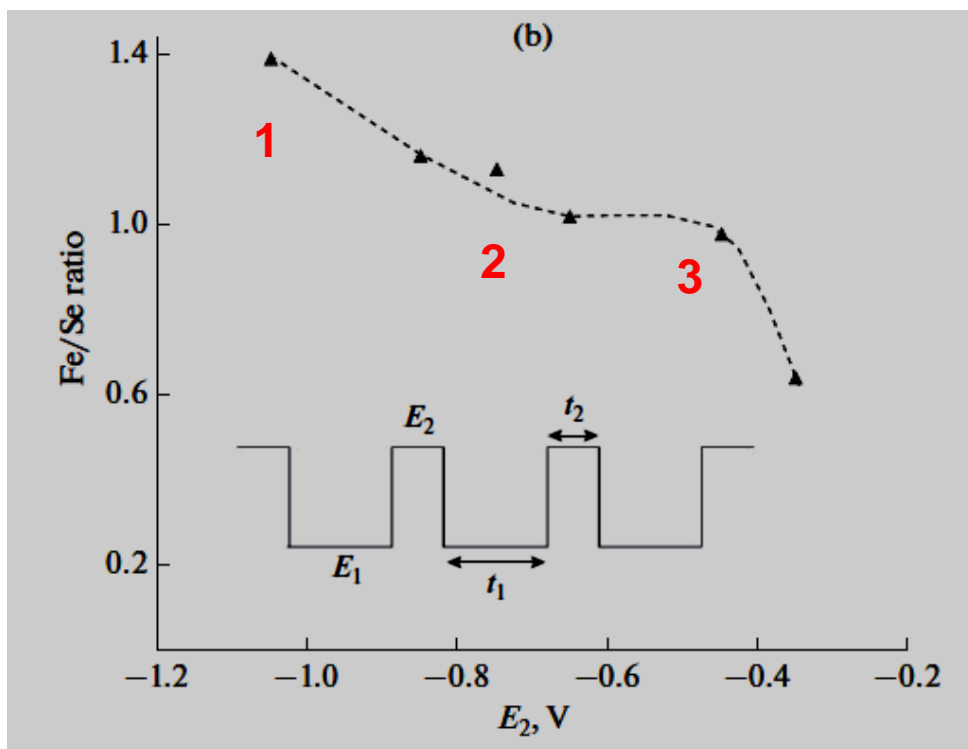
а) снижение блокировки



( $10^5 \text{ Ом см} \rightarrow 1 \text{ Ом см}$ )

б) лучшая кристалличность

# Осаждение в импульсном режиме (графитовый электрод)



1) Осаждение

$E_1 = -1.05$  V ( $t_1 = 8$  мс):



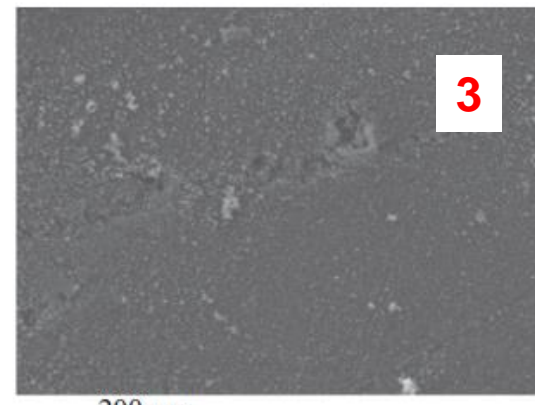
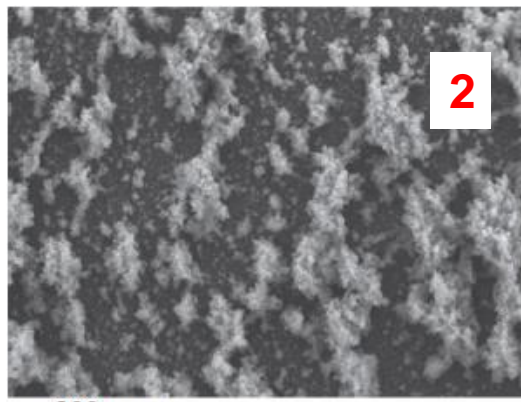
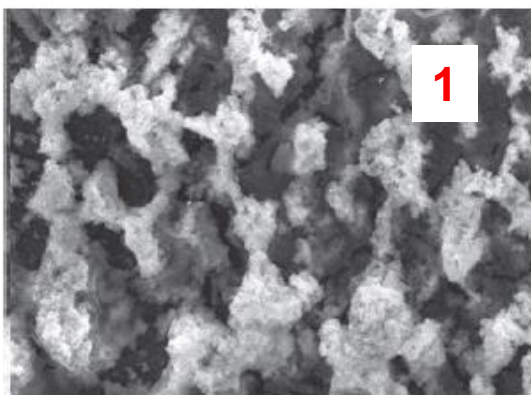
2) Растворение избытка железа:

$E_2 = -0.35 \dots -0.7$  V ( $t_2 = 2$  мс):



EDX:  $\text{Fe/Se} = 1.00 \pm 0.05$

XRay: Осадки  
рентгеноаморфны





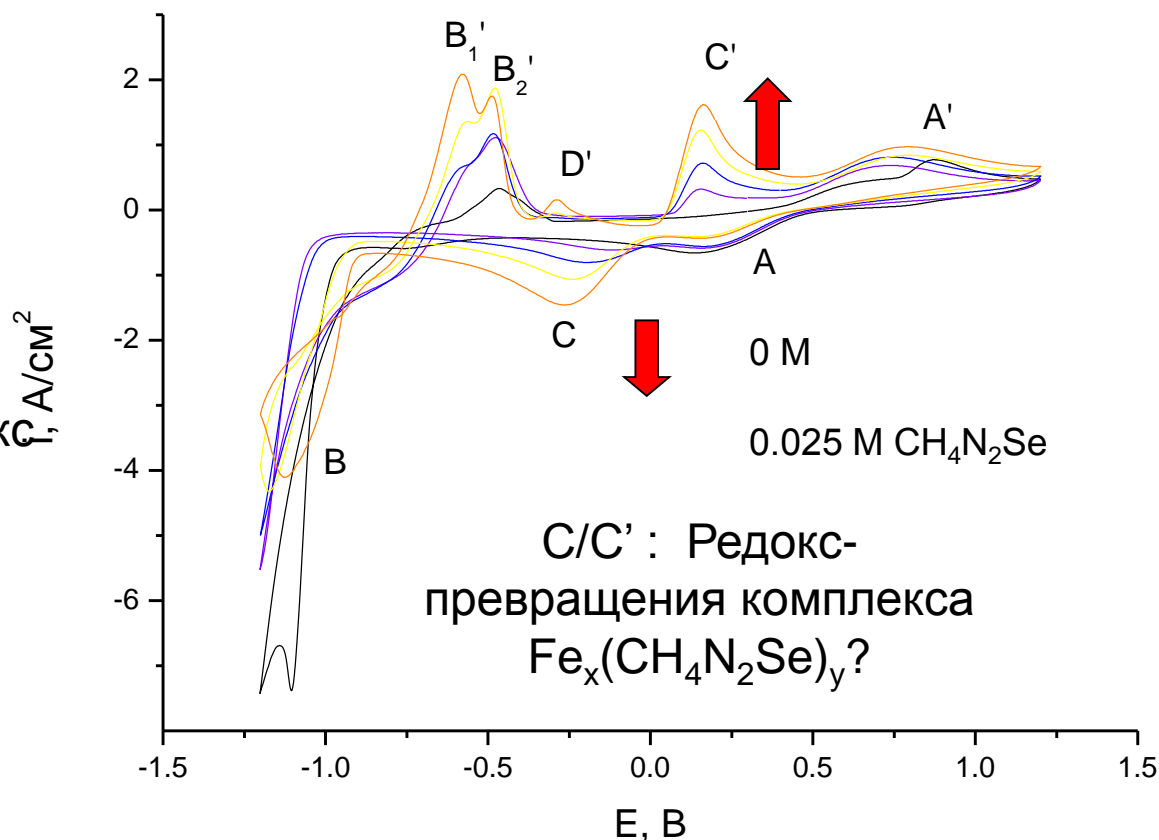
# Осаждение из растворов содержащих селеномочевину

## Мотивация:

подавление химических реакций в растворе  
улучшение стехиометрии осадков за счет осаждения из смешанных Fe-, Se- комплексов (?)

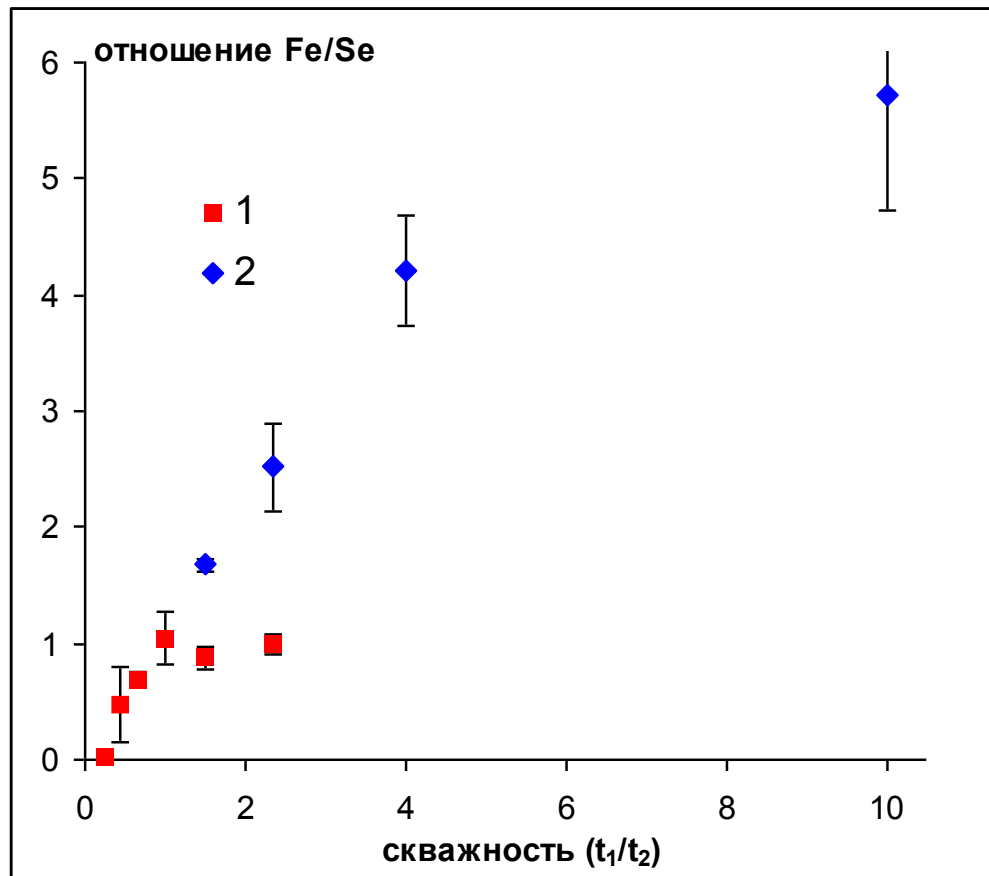
## Есть ли Fe-, Se- комплексы?

- рост растворимости  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$  в Fe(II)-содержащем растворе.
- дополнительный редокс процесс C/C'
- Сдвиг 1й ступени титрования Fe(II) в присутствии  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$

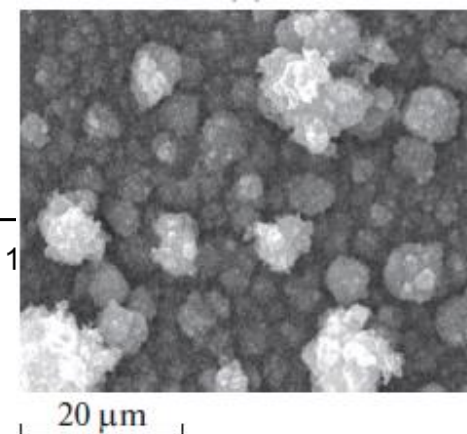
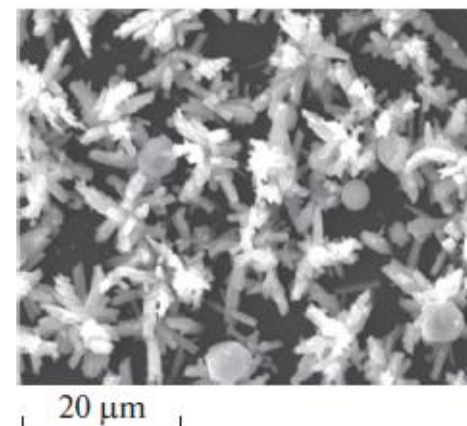
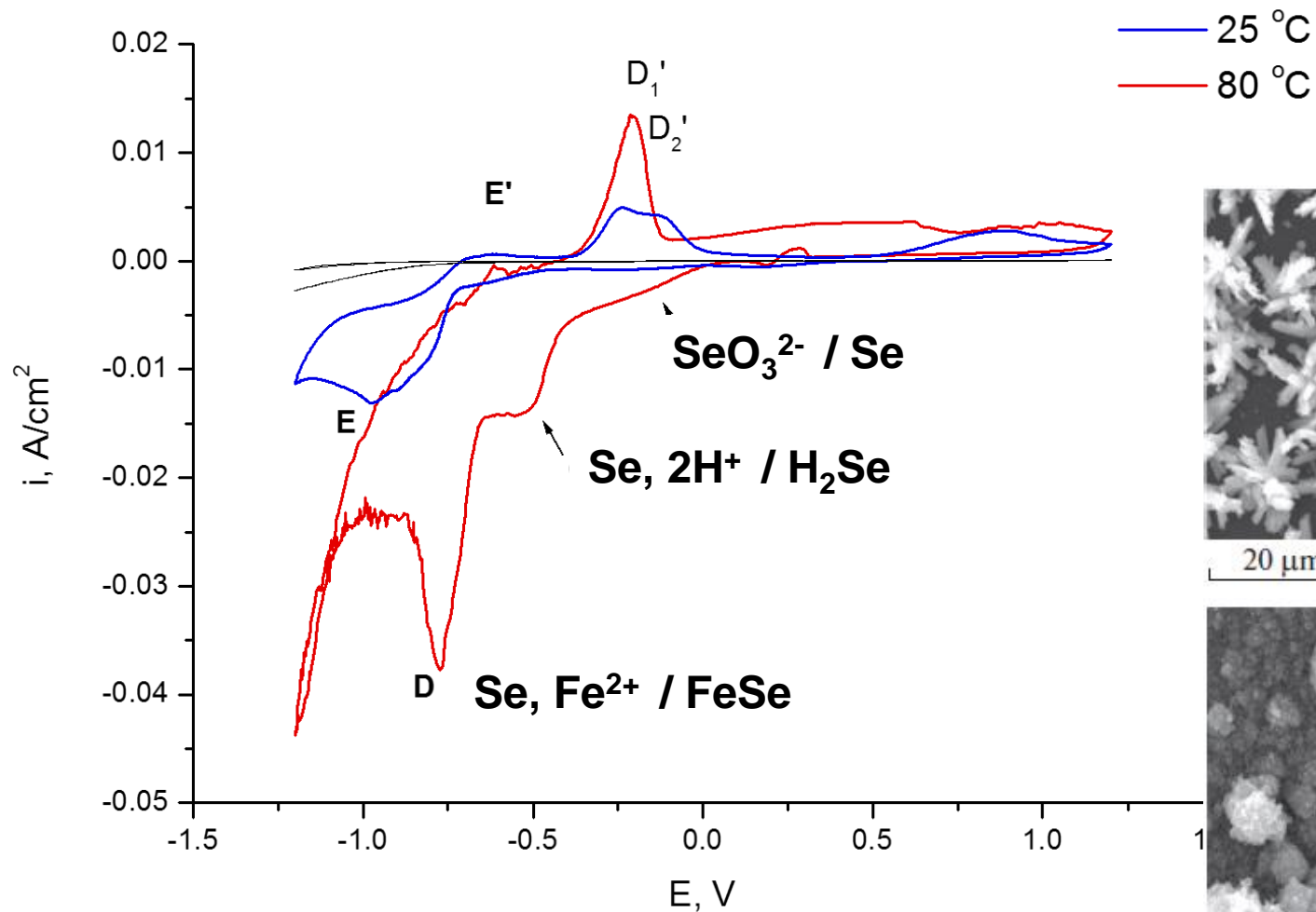


# Осаждение из растворов содержащих селеномочевину (импульсный режим)

## Результаты EDX

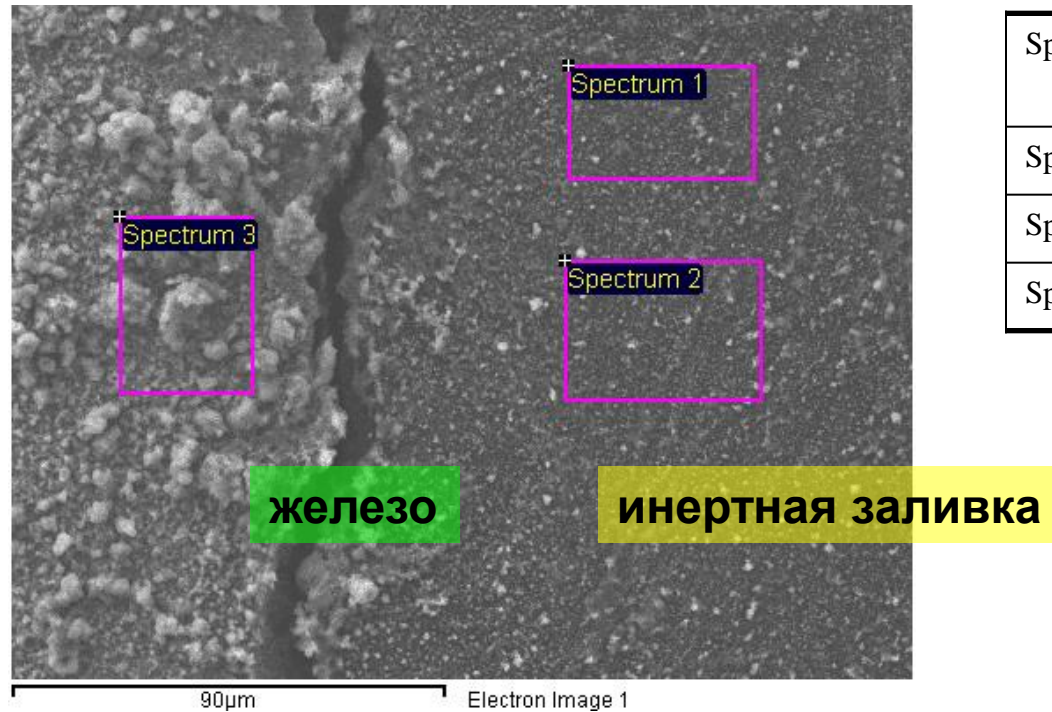


# Осаждение при нагревании



# Осаждение при нагревании

1. Графитовый электрод  
рентгеноаморфный осадок
2. Стальной электрод



**EDX:**

Spectrum	C, O, Na, S	Fe	Se
Spectrum 1	96.32	1.36	2.32
Spectrum 2	93.96	2.44	3.60
Spectrum 3	58.09	37.71	4.20

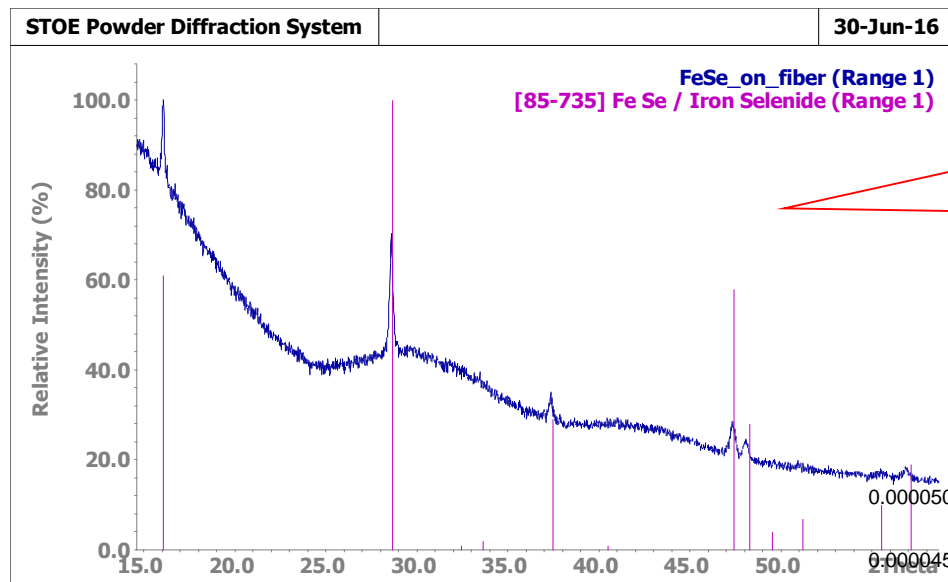
- осаждение через химические стадии из пересыщенного раствора

тонкие пленки  
( $< 0.5$  мг/см<sup>2</sup>/час)

Получено ~ 40 образцов

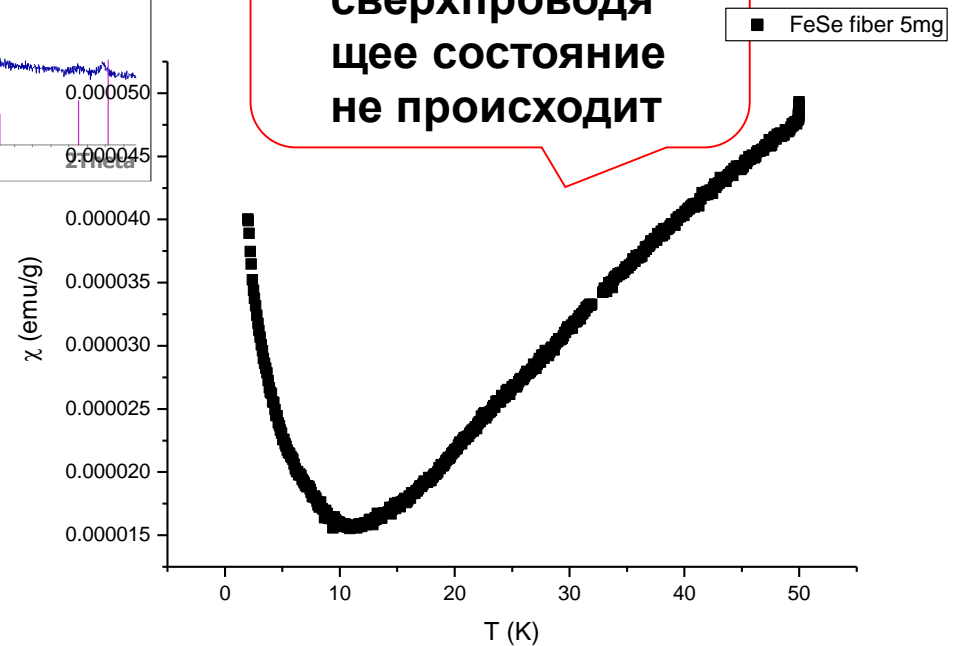
# Осаждение при нагревании

Рфа (смесь 22 образцов), 9 мг:



Получен  
относительно  
чистый FeSe

Перехода в  
сверхпроводя  
щее состояние  
не происходит



**Материал частично опубликован:**

[Лауринавичюте В.К.](#), [Бахтенкова С.Е.](#), [Дрожжин О.А.](#), [Казаков С.М.](#), [Антипов Е.В.](#) Электроосаждение пленок FeхSeу из кислых растворов. [Электрохимия](#), 2016, том 52, № 11, с. 1048-1056

**Команда:**

**София Бахтенкова  
Леонид Пуголовкин  
Сергей Казаков  
Олег Дрожжин  
Эдуард Левин**

***Спасибо за внимание!***