



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

***Efectos de la presión en las propiedades eléctricas,
magnéticas y superconductoras de la familia $FeTe_{1-x}Se_x$ y
derivados***

Tesis para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

por ***Maricel Gabriela Rodríguez***

Director de tesis: Dr. Carlos Enrique Acha

Consejera de Estudios: Dra. Victoria Bekeris

Lugar de trabajo: Laboratorio de Bajas Temperaturas,
Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, Argentina

Bs. As.: 24 de febrero 2015

Fecha de defensa: 26/03/2015

Resumen

Recientemente ^[1], se ha encontrado que, al dopar un óxido nitrogenoide de hierro (“iron pnictide”) de fórmula ReFeAsO (Re: tierras raras) tanto con huecos como con electrones, reemplazando parcialmente el oxígeno ^[2] o la tierra rara, este presenta un estado superconductor con altas temperaturas ^[3]. De esta manera, estos compuestos conforman una nueva clase de superconductores de alta temperatura crítica (T_c). Estudios adicionales mostraron la existencia de otras familias de nitrogenoides de hierro superconductores, como AeFe_2As_2 (Ae: Ca, Sr, Ba) y AFeAs (A: Li, Na) y de una nueva familia llamada calcogenuros de hierro (“iron chalcogenide”), dadas por el compuesto FeSe/Te , cuya familia más conocida es $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ^[4]. Estos compuestos tienen la estructura más sencilla entre los superconductores basados en hierro, debido a que están conformados sólo por capas de Fe y Se/Te.

En cuanto al mecanismo de la superconductividad en los ya conocidos cupratos superconductores de alta temperatura crítica (SATC), existen muchas nuevas teorías pero ningún consenso al respecto, por lo que los nuevos SATC de arseniuro o calcogenuro de hierro podrían acercar nuevos enfoques que ayuden a entender aspectos adicionales de la superconductividad en los cupratos, o bien a develar un nuevo tipo de superconductividad.

Es en esta línea de pensamiento que esta Tesis doctoral se enfocó, buscando introducir deformaciones estructurales en calcogenuros superconductores con el fin de modificar la aparición del estado superconductor como las propiedades del estado normal, y discriminar así cuáles son los parámetros relevantes que debieran ser tenidos en cuenta para la formulación de una teoría sobre el estado superconductor en estos materiales.

Esto se llevó a cabo mediante dos estrategias:

* En la primera se modificó el dopaje “x” en la familia $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (FTSe), con $0 \leq x \leq 1$ y adicionalmente se incorporaron otros elementos químicos que deforman la estructura, utilizando el azufre (S) que tiene un radio iónico mucho menor que el telurio (Te) y el selenio (Se). De esta forma, se sintetizaron muestras cerámicas y en algunos casos monocristalinas de la familia FTSe así como de una nueva familia de superconductores $\text{FeTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ (FTSeS). Posteriormente, se realizaron las caracterizaciones estructurales mediante el uso de diferentes técnicas (EDX, SEM y difracción de Rayos X) y se estudiaron las propiedades eléctricas, magnéticas y superconductoras de ambas familias, buscando establecer correlaciones entre las mismas.

En particular, en el caso de la familia FTSeS, se realizó el estudio de la influencia del desorden estructural producido al incorporar en el sitio del calcógeno átomos con distintos radios iónicos, pero sin modificar el nivel de dopaje del material. Se observó que el desorden tenía una clara influencia en las propiedades del transporte eléctrico y en el estado superconductor.

* La segunda estrategia consistió en producir modificaciones estructurales sin introducir cambios químicos, mediante la aplicación de presiones externas. Para ello, en el caso específico de la familia FTSe, se enfocó el estudio de la resistividad en un rango de temperaturas de 4 K a 300 K y bajo presiones de hasta 15 GPa, analizando particularmente el comportamiento de la T_c con la presión externa aplicada. Se observó que en las muestras que componen este sistema, la T_c alcanza un máximo en una cierta presión y luego se deprime. Sorprendentemente, para una de las muestras se logró medir la reemergencia de la fase superconductoras. Estos resultados se interpretaron gracias a un modelo fenomenológico que permitió relacionar la T_c con las propiedades estructurales de las muestras. El modelo permite predecir la evolución de ciertos parámetros estructurales (como el ángulo entre ligaduras y la distancia al anión) cuando se aplican altas presiones, y correlacionarlos con las propiedades superconductoras, a partir de un nuevo

parámetro de control, dependiente de la regularidad de los octaedros Fe-calcógeno que conforman la estructura, y cuyo origen microscópico está aún en discusión.

Para ahondar en el estudio del diagrama de fases de la familia FTSe, se analizaron las propiedades de transporte en todo el rango de temperatura al variar la presión aplicada, poniéndose en evidencia la aparición de regiones del tipo líquido de Fermi y no-líquido de Fermi asociadas a la evolución de las interacciones electrónicas en un entorno de fluctuaciones magnéticas. Para el rango de presiones donde se obtiene la T_c máxima, se observaron evidencias de la proximidad de un punto crítico cuántico.

Adicionalmente, se extendió el estudio del transporte eléctrico bajo presión al calcogenuro superconductor GaTa_4Se_8 (GTS). Este compuesto es uno de los ejemplos más sencillos de aislante de Mott, cuyas fuertes correlaciones electrónicas determinan su baja conductividad. En particular el estudio se centró en develar las características de la transición metal-aislante del GTS, que puede inducirse bajo presión. Estudios teóricos de los años '90 habían predicho que esta transición, para un aislante de Mott, debía ser de primer orden, pero hasta la fecha no se había podido encontrar un sistema que la mostrara claramente. De esta forma, se estudió la dependencia de la resistividad con la temperatura bajo presión, observando la fase aislante/metálica para presiones por debajo/arriba de una cierta presión crítica (3.5 GPa), determinándose, por primera vez, su condición de transición de primer orden, manifestada por una histéresis en la resistencia en un cierto rango de temperatura y presión.

Finalmente, en cuanto a desarrollos experimentales, con el fin de poder realizar estudios de propiedades magnéticas bajo presión en un rango de 2 K a 300 K, aplicando campos magnéticos de hasta 7 T, se diseñó y construyó una celda de presión hidrostática que fuera compatible con el entorno experimental que provee un magnetómetro de tipo SQUID. En forma preliminar, se lograron medir las transiciones superconductoras de algunos materiales (Pb , $\text{Nb}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}$, Hg1223) con señales magnéticas bajas, del orden de los 10^{-5} emu, y cuya evolución con la presión indicó la obtención de presiones del orden de 2 GPa.

Palabras claves: Superconductividad, efectos de presión, calcogenuros, parámetros estructurales, propiedades de transporte eléctrico y magnético.

- [1] X. H. Chen et al, Nature, **453**, 761 (2008)
- [2] Ren, Zhi-An, EPL (Europhysics Letters), **83**, 17002 (2008).
- [3] F. Hunte et al, Nature, **453** 903 (2008).
- [4] F. Hsu et al, Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A., **105**, 14262 (2008).

Pressure effects in electrical, magnetic and superconducting properties in the family $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ and derivatives

Abstract

Recently ^[1], a new type of superconductor was discovered in the iron pnictides system, ReFeAsO (Re: rare earth), when it's doped by chemical substitution on the Re or in the O site ^[2, 3]. These compounds are a new class of superconductors with high critical temperature (T_c). Other studies showed the existence of more superconducting families of iron pnictides, like AeFe_2As_2 (Ae: Ca, Sr, Ba), AFeAs (A: Li, Na) and a related family of superconductors, the iron chalcogenides, which FeSe and $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ^[4], are the most representatives compounds. This system has the simplest structure among the Fe-based superconductors because they are formed just with two layers of Fe and Se/Te.

There are many theories about the mechanism of superconductivity in cuprates with high critical temperature (T_c) but no consensus between them. Thus, this new type of superconductors with high T_c , the iron arsenide or iron chalcogenides, could bring new approaches to help understand additional aspects of superconductivity in cuprates or unveil a new type of superconductivity.

In this PhD Thesis, we focus in this train of thought, introducing structural deformations in chalcogenide superconductors in order to modify the appearance of the superconducting state and also the normal state properties. Therefore, the idea is to identify the parameters that are relevant for a new theory formulation about superconductivity in these materials.

To achieve this objective we use two strategies:

* In the first one, we modify "x" doping in the family compound of $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (FTSe), with $0 \leq x \leq 1$, and additionally, we incorporate others chemical elements, which deform the structure. We use sulfur (S), which ionic radius is much smaller than in the case of tellurium (Te) and selenium (Se). Hence, we synthesize ceramics samples and, in some cases, single crystals of the FTSe family, as well as a new family of superconductors $\text{FeTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ (FTSeS). Subsequently, we characterize their structural parameters by using different techniques (EDX, SEM, x-ray diffraction) and we study electrical, magnetic and superconducting properties in both families, aiming to find correlations between them.

In particular, in the case of FTSeS, we study the influence of structural disorder, produced by the incorporation of different ionic radius in the chalcogenide site, but without modification of the doping level of the material. We observed that disorder had a marked influence in the electrical transport properties and on superconductor state.

* The second strategy consisted in producing structural modifications without introducing chemical changes, by applying external pressures. For this objective, we studied resistivity in a range of temperatures of 4 K to 300 K and under pressures up to 15 GPa for the family FTSe. In particular, we analyzed the T_c behavior by applying high pressure. We observed that T_c reached a maximum for a certain pressure and then, it decreases with increasing pressure. Surprisingly, for a particular composition, we measured reemergence of a superconducting phase. We interpreted these results with a phenomenological model, which links T_c with structural parameters. The model can predict structural changes in certain parameters (such as the angle between bonds and anion height) when high pressures are applied and it correlates with superconducting properties,

using a new control parameter, which depends on the regularity of Fe-chalcogen octahedra that form the structure and whose microscopic origin is still under discussion.

To deepen in phase diagram studies of the FTSe family, we investigated the transport properties in the whole range of temperature by varying the pressure. This study evidenced the appearance of regions, like Fermi liquid and non-Fermi Fermi liquid, associated with the evolution of electronic interactions in an environment of magnetic fluctuations. In the pressure range where T_c reaches its maximum value, we observed evidences of the proximity of a quantum critical point.

In addition, we extended the transport studies under pressure to the chalcogen superconductor GaTa_4Se_8 (GTS). This compound is one of the simplest examples of Mott insulator, where its strong electrons correlation determines its low conductivity. In particular, we focus the research to reveal the characteristics of the metal-insulator transition GTS, which can be induced under pressure. Theoretical studies in the 90's had predicted that this transition, for a Mott insulator, should be of first order, but to date no experimental evidences were observed. Thus, we examined the dependence of resistivity with temperature under pressure, by observing insulator / metal phases for pressures below / above a certain critical pressure (3.5 GPa). This allowed us to determine, for the first time, its transition status of first order, manifested by an hysteresis in the resistance in a certain range of temperature and pressure.

Finally, in relation to experimental development and in order to perform studies of magnetic properties under pressure in a range of 2 K to 300 K by applying magnetic fields up to 7 T, we designed and constructed an hydrostatic pressure cell which is compatible with the experimental setting of a magnetometer type SQUID. Preliminarily, we achieved to measure the superconducting transitions of some materials (Pb, $\text{Nb}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}$, Hg1223) with a low magnetic signals, of the order of 10^{-5} emu, and whose evolution with pressures, seems to indicate that we produce pressures of about 2 GPa.

Key words: Superconductivity, pressure effects, chalcogenide, structural parameters, electrical and magnetic properties.

- [1] X. H. Chen et al, Nature, **453**, 761 (2008)
- [2] Ren, Zhi-An, EPL (Europhysics Letters), **83**, 17002 (2008).
- [3] F. Hunte et al, Nature, **453** 903 (2008).
- [4] F. Hsu et al, Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A., **105**, 14262 (2008).

Al cincelador, orfebre, fotógrafo
y filósofo de la vida, Manuel Nieto,
mi abuelo.

"El secreto del cambio es enfocar toda tu energía no en luchar contra lo viejo sino en construir lo nuevo."

Sócrates

Agradecimientos

Quiero agradecer a:

A mi novio, pareja, compañero y soporte, Emi que me aguanta y sostiene en todo momento y a Cleo, que es parte de nuestra familia de tres. También a la familia de Emi, Raúl, Inés y Esteban, que me adoptaron como una parte más de ellos.

A mi familia: mi papá, mi mamá, Estela, mi abuelo, mis tíos: Manolo y Miki y mis primos: Juli y Pau por bancarme siempre. A mis hermanas Nuri y Lau y mi sobri Eva que desde cerca y desde lejos están conmigo siempre.

A mis amigos Maxi, Cele, Lu, Santi, Lele, Fabri, Diego, Ale y Gri, que tuve el agrado de conocer en el ámbito universitario y trasladar el vínculo en el ámbito personal. Y mis amigos fuera de la facu: Bruni, Pao, Mabel y Mariano por su compañía de larga data.

A mi director Carlos Acha y co-directora Griselda Polla, por la paciencia y buena onda. A todo el equipo del Laboratorio de Bajas Temperaturas: Victoria Bekeris, Gabriela Pasquini, Alejandro Moreno (que lo extrañamos todos los días), Claudio Chillote, Mariano Marziali, Diego Rodríguez Melgarejo, Dante Jiménez y Eduardo Perez Wodtke, que día a día crean un excelente clima de trabajo. A Rubén Weth, Verónica Vildosola, Ricardo Baggio, Daniel Vega, Cinthia Ramos, Belén Parodi, Gastón Garbarino y Alberto Camjayi que colaboraron conmigo, ya sea con su trabajo o discutiendo ideas a través de fructíferos debates.

Índice de contenidos

Índice de tablas	pág. XIII
Índice de figuras	pág. XV
Abreviaturas	pág. XIX
Motivación	pág. 1
I. Introducción	pág. 3
1. Nuevos superconductores basados en hierro: nitrogenoides y calcogenuros	pág. 5
1.1. Estructura cristalina	pág. 5
1. 2. Superconductividad, estructura electrónica y magnetismo	pág. 10
1.3. Diagrama de fases	pág. 15
1.4. Efectos de presión	pág. 17
1.5 Punto crítico cuántico (QCP)	pág. 19
1.6. Bad metal y límite Mott-Ioffe-Regel (MIR)	pág. 22
2. Calcogenuro superconductor: el caso GaTa ₄ Se ₈	pág. 22
2.1. Descripción general y estructura cristalina	pág. 22
2.2. Transición de Mott	pág. 24
Referencias del capítulo I	pág. 25
II. Técnicas experimentales	pág. 27
3. Síntesis de las muestras estudiadas	pág. 29
4. Caracterización estructural, morfológica y composicional	pág. 29
5. Magnetismo DC y AC	pág. 31
5.1. Magnetización en función de la temperatura y campo magnético	pág. 31
5.2 Curvas inversas de primer orden (FORC)	pág. 32
5.3. Susceptibilidad	pág. 35

6. Medición de propiedades bajo presión	pág. 36
6.1. Resistividad	pág. 37
6.2. Estructura cristalográfica	pág. 42
6.3. Magnetización	pág. 43
6.3.1 Caracterización de celda de presión hidrostática	pág. 45
Referencias del capítulo II	pág. 49
III. Resultados y discusiones	pág. 51
7. $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x\text{S}_y$ (FTSeS)	pág. 53
7.1. Caracterización: EDX, difracción de rayos X y análisis estructural	pág. 53
7.2. Mediciones de resistividad y magnetización	pág. 57
7.3. Influencia del desorden	pág. 62
8. $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (FTSe)	pág. 65
8.1. Caracterización: EDX, SEM y difracción de rayos X	pág. 66
8.2. Mediciones de magnetización	pág. 72
8.3 Mediciones de resistividad y estructura bajo presión	pág. 77
8.4 Diagrama de fases y posible punto crítico cuántico (QCP)	pág. 84
9. Modelo fenomenológico	pág. 94
10. GaTa_4Se_8 (GTS)	pág. 101
Referencias del capítulo III	pág. 105
IV. Conclusiones	pág. 107
Apéndice	pág. 113
A. Difracción de Rayos X (DRX).	pág. 115
B. EDX y SEM	pág. 117
C. Técnica Mössbauer	pág. 119
D. SQUID	pág. 121
E. Modelo de Preisach	pág. 122

Índice de tablas

7.1.1: Composiciones de la familia FTSeS.	pág. 53
7.2.1: Parámetros estructurales y T_c de la familia FTSeS.	pág. 62
7.3.1: Desorden (σ), parámetro T_0 y longitud de localización (ξ_L) de la familia FTSeS.	pág. 65
8.1.1: Nomenclaturas, composiciones nominales, composiciones reales y parámetros estructurales de la familia FTSe.	pág. 67
8.2.1: m a T_{amb} , T_c y porcentaje de volumen superconductor de la familia FTSe.	pág. 73

Índice de figuras

1.1.1: Ejemplos de estructuras de diferentes pnictidos.	pág. 6
1.1.2: Estructura tetragonal junto con los ángulos relevantes.	pág. 6
1.1.3: Esquema de transferencia de cargas para el compuesto LaOFeAs.	pág. 7
1.1.4: Curva de T_c vs α para los arseniuros.	pág. 8
1.1.5: T_c vs α para los pnictidos.	pág. 8
1.1.6: Curva Lorentziana publicada por H. Okabe et al.	pág. 9
1.1.7: Esquema de la estructura de un tetraedro, representación gráfica de la distancia al anión (h_a) y estructura del tetraedro dentro de una estructura cúbica.	pág. 10
1.2.1: Resistividad en función de la temperatura para el compuesto $\text{FeSe}_{0.88}$.	pág. 11
1.2.2: Curva ρ -T para la familia $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ para diferentes valores de x .	pág. 12
1.2.3: Curva ρ -T para los compuestos de la familia $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$.	pág. 12
1.2.4: Curva ρ -T para la familia $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$.	pág. 13
1.2.5: Esquema de la estructura de espín para el tipo bicolineal (tipo E) en el compuesto 11 y estructura magnética colineal (del tipo C) para los nitrogenoides de hierro.	pág. 14
1.3.1: Diagrama de fases magnético y estructural de T vs dopaje “x” para el compuesto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ y para $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$.	pág. 15
1.3.2: Diagrama de fases estructural para la familia de compuestos $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ y diagrama de fases magnético y electrónico para $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$.	pág. 16
1.3.3: Diagrama de fases para el compuesto FeSe y FeTe.	pág. 17
1.4.1: T_c en función de la presión externa para los pnictidos.	pág. 18
1.4.2: T_c en función de la presión externa para la familia $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$.	pág. 19
1.5.1: Esquema de un diagrama de fases típico en la cercanía de un QCP.	pág. 20
1.5.2: Diagrama de fases de T vs x $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ y diagrama de fases de T en función del dopaje del cuprato $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.	pág. 21
2.1.1: Estructura FCC del tipo GaMo_4Se_8 , para GaTa_4Se_8 y GaNb_4Se_8 .	pág. 23
4.1: Difractograma y refinamiento para el compuesto $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.	pág. 30
5.1.1: Curva m vs H típica de un material ferromagnético.	pág. 32
5.2.1: Conjunto de curvas FORC y curvas de nivel del diagrama de FORC.	pág. 32
5.2.2: Esquema de medición de una curva FORC.	pág. 33
5.2.3: Diagrama FORC para el conjunto de partículas de un solo dominio no interactuantes.	pág. 34
5.2.4: Diagrama FORC para el conjunto de partículas de un solo dominio interactuantes de un campo de interacción local y medio.	pág. 34
5.3.1: χ'' y χ' vs T para la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.	pág. 36
6.1.1: Esquema de método de medición a cuatro terminales.	pág. 37
6.1.2: Esquema y foto de la celda cuasi-hidroestática con yunques del tipo Bridgman.	pág. 38
6.1.3: Foto del armado de la celda de alta presión.	pág. 39
6.1.4: Muestra GTS, con los correspondientes contactos.	pág. 40
6.1.5: Caña de aluminio montada en el sistema autómatas, termo con helio utilizado para medir y dispositivos electrónicos utilizados.	pág. 41
6.1.6: Esquema de la disposición de los instrumentos de medición.	pág. 41

6.2.1: Esquema de la celda de alta presión para SQUID y detalle de los yunques y gasket.	pág. 42
6.2.2: Foto del cuerpo de la celda dentro del soporte y del gasket.	pág. 43
6.3.1: Esquema de la celda de alta presión para el SQUID.	pág. 44
6.3.2: Foto del cuerpo de la celda dentro del soporte y foto del gasket.	pág. 45
6.3.1.1: m vs T para el plomo con tres presiones distintas.	pág. 46
6.3.1.2: Curva de calibración P vs F para el plomo.	pág. 46
6.3.1.3: m vs T para el compuesto $Nb_{0.40}Zr_{0.60}$ con tres presiones distintas.	pág. 47
7.1.1: Espectros de EDX para las muestras S01 a S06.	pág. 53
7.1.2: Imágenes SEM para las muestras S01 a S06.	pág. 54
7.1.3: Difractograma de la muestra S05.	pág. 55
7.1.4: Reflexión (1,0,1) para las muestras S01-S06.	pág. 56
7.1.5: Parámetros a y c en función de T_e para las muestras de FTSeS.	pág. 56
7.2.1: ρ vs T para las muestras S01-S06.	pág. 57
7.2.2: Detalle a bajas temperaturas de ρ vs T para las muestras S01-S06.	pág. 58
7.2.3: m vs T con el protocolo FC y ZFC para las muestras S01-S06.	pág. 59
7.2.4: m vs T con ZFC y FC para las muestras S01 y S05 y m vs H para S05.	pág. 60
7.2.5: m vs H para las muestras S01-S06 a 200 K y m vs H para la magnetita.	pág. 61
7.2.6: χ' vs T y χ'' vs T para la familia FTSeS.	pág. 61
7.3.1: ρ vs T para las muestras S01, S02 y S06 con ley de VRH.	pág. 63
7.3.2: Parámetro T_0 en función del desorden, σ .	pág. 64
7.3.3: T_c en función del contenido de T_e para las familias FTSe, FTS y FTSeS.	pág. 64
8.1: Curva T_c vs h_a para la familia FTSe.	pág. 66
8.1.1: Imagen SEM del cristal FTSe3.	pág. 67
8.1.2: Imagen SEM del cristal FTSe1 y detalle del cristal.	pág. 67
8.1.3: Imagen SEM del cristal FTSe2 y del cerámico FTSe4.	pág. 68
8.1.4: Difractograma del cristal FTSe2.	pág. 69
8.1.5: Esquema de la estructura cristalográfica para el cristal FTSe2.	pág. 70
8.1.6: Absorción vs velocidad de la muestra FTSe4 en la medición de Mössbauer.	pág. 70
8.1.7: Distribución de campos hiperfinos para las impurezas magnéticas.	pág. 71
8.2.1: m vs T FC y ZFC a 100 G para los cuatro compuestos y m vs T ZFC a 100 G.	pág. 72
8.2.2: m vs H para la familia FTSe, medidas a 10 K, 100 K y 200 K.	pág. 74
8.2.3: Curvas FORC para la muestra FTSe2 y FTSe4.	pág. 75
8.2.4: Diagrama FORC para la muestra FTSe4.	pág. 75
8.2.5: Curva $m(H)$ para el compuesto Fe_7Se_8 .	pág. 76
8.3.1: ρ vs T con presión para el cristal FTSe2.	pág. 77
8.3.2: ρ vs T con presión para el cristal FTSe3.	pág. 78
8.3.3: ρ vs T con presión para el cerámico FTSe4.	pág. 79
8.3.4: T_c vs P para los cristales FTSe2 y FTSe3 y el cerámico FTSe4.	pág. 80
8.3.5: Intensidad en función del ángulo 2θ para el cristal FTSe3 a distintas presiones.	pág. 81
8.3.6: Espectros de difracción de cristal único para la muestra FTS a distintas presiones.	pág. 82
8.3.7: Parámetros estructurales a y c y c/a vs P para el cristal FTSe3.	pág. 82
8.3.8: Fuerza normalizada en función de la fuerza euleriana para el cristal FTSe3.	pág. 83
8.4.1: Curva dp/dT vs T para el cristal FTSe2.	pág. 85
8.4.2: Exponente n vs $\ln T$ obtenido con el método 1 y 2 para el cristal FTSe2 a 9.1 GPa.	pág. 86

8.4.3: Resistividad en función de la temperatura con el ajuste según ec. (1.5.1) y $\ln(\rho-\rho_0)$ vs $\ln T$ con el ajuste según la ec. (8.4.2) en 9.1 GPa.	pág. 86
8.4.4: Diagrama de fases de T vs P del cristal FTSe2.	pág. 87
8.4.5: Curva dp/dT vs T para el cristal FTSe3.	pág. 89
8.4.6: Curvas $\ln(\rho-\rho_0)$ vs $\ln T$ para las presiones 8.8 GPa, 11.1 GPa y 12.4 GPa en FTS3.	pág. 90
8.4.7: Diagrama de fases de T vs P para el cristal FTSe3.	pág. 91
8.4.8: Diagrama de fases de T vs P para el cerámico FTSe4.	pág. 92
8.4.9: Esquema de posible diagrama de fases T-P para FTSe.	pág. 93
8.4.10: A vs P para la familia FTSe.	pág. 94
9.1: Curva de T_c en función del h_a para FTSe, FeSe con presión, compuestos con arsénico y el sistema $SmFeAsO_{1-x}F_x$, junto con el ajuste de la distribución Lorentziana.	pág. 95
9.2: Parámetro b en función del ángulo α para la familia FTSe con y sin presión.	pág. 96
9.3: h_a vs P para FTSe2, FTSe3 y FTSe4 calculados a través del modelo de T_c .	pág. 98
9.4: h_a vs P para FTSe3 comparada con curvas de la bibliografía.	pág. 98
9.5: a vs P para FTSe2, FTSe3 y FTSe4 calculados a través del modelo de T_c .	pág. 99
9.6: T_c teórica vs P calculada a partir del modelo para FTS2, FTS3 y FTS4.	pág.100
10.1: ρ en función de la T para presiones de 1 a 5 GPa medidas en el cristal GTS.	pág.101
10.2: ρ del cristal GTS en función de la temperatura para presiones medida en la región de coexistencia a 3.8 GPa.	Pág.102
10.3: Número de ocupación en la banda t_{2g} del compuesto GTS en función de μ y U y densidad de estados en la energía de Fermi como función de U.	pág.104
A.1: Esquema de la reflexión de Bragg.	pág.115
A.2: Comparación del patrón de DRX de un cristal observado y el calculado.	pág.116
A.3: Difractograma típico para una muestra policristalina.	pág.116
B.1: Espectro típico medido con EDX y esquema de las capas atómicas con sus respectivos nombres.	pág.117
B.2: Esquema del dispositivo SEM y EDX.	pág.118
C.1: Esquema de la absorción resonante para la técnica Mössbauer.	pág.119
C.2: Espectro Mössbauer para el nitroprusiato de sodio a temperatura ambiente.	pág.120
D.1: Esquema del magnetómetro SQUID.	pág.121
D.2: Circuito del SQUID.	pág.122
E.1: Esquema de un histerón en el modelo de Preisach.	pág.123

Abreviaturas

Instituciones

CAC: Centro Atómico Constituyente

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica

ESRF: *European Synchrotron Radiation Facility*

INTI: Instituto Nacional de Tecnología Industrial

RN3M: Red Nacional de magnetismo y materiales magnéticos

Compuestos, magnitudes y estados relacionadas

AF: Antiferromagnético/a/antiferromagnetismo

BM: *Bad metal*

FL: Líquido de Fermi

FTSe: $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$

FTSeS: $\text{FeTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$

h_a : Distancia al anión

H : Campo magnético

H_c : Campo coercitivo

m : Magnetización

m_R : Magnetización remanente

m_S : Magnetización de saturación

MIR: límite Mott-Ioffe-Regel

NFL: *Non Fermi Liquid*

P: Presión

QCP: Punto crítico cuántico

QP: Cuasipartícula

RQP: *Resilient quasi-paricle*

SC: Superconductor/es/a/as

SCFe: superconductores basados en hierro

SG: Spin glass

SDW: Spin density wave

T: Temperatura

x: Nivel de dopaje

ρ : Resistividad

σ : Desorden del sitio del calcogenuro

χ_{ac} : Susceptibilidad alterna

Transiciones

T_c : Transición superconductora

T_N : Transición de Néel

Técnicas y equipos

DRX: Difracción de rayos X

EDX: Espectroscopia de dispersión de energía

FC: *Field cool cooling*

MPMS: Sistema de medición de propiedades magnéticas

SEM: Microscopia electrónica de barrido

SQUID: *Superconducting quantum interference device*

ZFC: *Zero field cooling*

Motivación

Hay muchas razones para estudiar los nuevos superconductores basados en hierro (SCFe) llamados “iron pnictides” o “iron chalcogenides”, por su nombre en inglés y según estén compuestos con elementos del grupo 15 (nitrogenoides) o 16 (calcógenos) de la tabla periódica, respectivamente. Entre ellas, estos sistemas proveen una gran variedad de familias de compuestos para investigar, cada una con sus particularidades, y con características generales de gran atractivo, tales como la coexistencia de una fase superconductora con un orden magnético, la estructura electrónica de multi-banda, la existencia de un punto crítico cuántico o la proximidad al estado superconductor de una transición de Mott, los efectos que se producen en diferentes propiedades al aplicar tanto una presión química (reemplazando algunos átomos por otros de diferente tamaño) como externa, la correlación entre las propiedades estructurales y la superconductividad, entre otras. Además, las diferencias y similitudes de estos compuestos con los cupratos superconductores de alta temperatura crítica (SATC), podrían llegar a develarnos una posible explicación del mecanismo de esta superconductividad no convencional. Por otra parte, estos nuevos superconductores son prometedores para las aplicaciones tecnológicas, ya que al tener un campo crítico a 4 K mayor que los cupratos y una corriente crítica alta, son propicios para aplicaciones magnéticas y eléctricas, mientras que la coexistencia entre el magnetismo y la superconductividad, los vuelven candidatos de interés para la espintrónica.

El estudio de los efectos de aplicar altas presiones sobre las propiedades eléctricas puede resultar una herramienta útil para aportar información sobre cuáles son los parámetros estructurales importantes para el establecimiento del estado superconductor. En efecto, los estudios realizados previamente sobre los SATC ^[1] han sido de suma utilidad al revelar la importancia del corrugamiento de los planos CuO_2 y de la distancia de estos planos al oxígeno apical para lograr una T_c máxima, y orientaron la síntesis de nuevos superconductores con niveles de dopaje optimizados ^[2]. Para el caso del nitrogenoide $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ^[3,4], se pensó inicialmente que los efectos de la presión eran similares a los observados en los SATC, indicando que las deformaciones estructurales inducidas por la presión producían esencialmente una transferencia de carga a los planos conductores de hierro-arsénico (Fe-As), aumentando la T_c de los compuestos sub-dopados y disminuyéndola en el caso de los sobre-dopados. Sin embargo, otros trabajos mostraron una dependencia de la T_c con la presión muy diferente en compuestos isoivalentes de la familia de los calcogenuros $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ^[5-7], indicando la existencia de otros factores relevantes aún no determinados. De igual modo, se mostró que existe una estrecha relación entre la T_c y la distancia al anión (h_a o “anion height”), válida para una gran cantidad de nitrogenoides de hierro y para el calcogenuro FeSe, donde se observó que cuanto más cercano es el valor de h_a a 1.39 \AA , más alta es la T_c ^[8], obteniéndose una curva simétrica alrededor de este valor, con una T_c máxima de 60 K, pero que no logra describir la dependencia de la T_c con h_a para el resto de los calcógenos $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Adicionalmente ^[9], se encontró que la T_c de varios nitrogenoides se distribuye casi simétricamente en función del ángulo (α) del enlace Fe-As-Fe, independientemente del dopaje, obteniéndose un valor máximo de T_c cuando los tetraedros FeAs_4 son regulares.

Esta serie de antecedentes, sin respuestas concluyentes, nos llevaron en la presente Tesis a ampliar el estudio de los efectos de la presión, tanto química como externa, buscando correlacionar la superconductividad, el transporte eléctrico, la presencia de interacciones magnéticas y las propiedades estructurales de calcogenuros superconductores, con el propósito de

aportar nuevos conocimientos sobre esta novedosa familia de materiales. Dentro de esta familia se incluyó el estudio del calcogenuro GaTa_4Se_8 , con el atractivo de que este compuesto es un aislante de Mott que bajo presión se convierte en superconductor. Se buscó así estudiar en detalle los efectos de la presión sobre la transición de Mott con la idea de ganar conocimiento sobre un compuesto afín a los calcogenuros superconductores basados en hierro.

- [1] C. Acha et al, Phys. Rev. B, **57**, R5630 (1998).
- [2] C. Chaillou et al, Physica C, **266**, 215 (1996).
- [3] B. Lorenz et al, Phys. Rev. B, **78**, 012505 (2008).
- [4] G. Garbarino et al, Phys. Rev. B, **78**, 100507(R) (2008).
- [5] S. Margadona et al, Phys. Rev. B, **80**, 064506 (2009).
- [6] H. Okabe et al, Phys. Rev. B, **81**, 205119 (2010).
- [7] N.Gresty et al, J. Am. Chem. Soc., **131**, 46, (2009).
- [8] H. Okabe et al, Phys. Rev. B, **81**, 205119 (2010).
- [9] Y. Mizuguchi et al, Supercond. Sci. Technol., **23**, 054013, (2010).

Capítulo I

Introducción

1. Nuevos superconductores basados en hierro

A partir del descubrimiento ^[1.1] de una nueva clase de superconductores (SC) de alta temperatura crítica T_c se retomó de forma masiva el estudio de este tipo de superconductividad, que años atrás había comenzado con los cupratos. Los nitrogenoides de hierro (“iron pnictides”), cuyos compuestos contienen arsénico (“nitrogenoides de Fe”) y posteriormente, los calcogenuros de hierro ^[1.2] (“iron chalcogenides”), síntesis sin arsénico, fueron los protagonistas de diversos estudios en el campo de la superconductividad. Los superconductores basados en hierro (SCFe, término que se utiliza para referirse a ambos grupos) alcanzaron T_c máximas entre 40 K y 55 K, al dopar el oxígeno ^[1.3] o la tierra rara, tanto con huecos como con electrones y campos críticos del orden de 65 T a 4 K ^[1.4]. En general, poseen una transición estructural (T_s), con $T_s > T_c$ y son sensibles a la aplicación de presión.

Las similitudes ^[1.5] entre los SCFe y los cupratos son que ambos sistemas tienen una estructura formada por capas, donde los electrones del orbital d juegan un rol crucial en el transporte, tienen fases magnéticas y SC muy cercanas en su diagrama de fases y además, una constante de acoplamiento electrón-fonón baja (aprox. 0.2) que descarta una superconductividad del tipo convencional. Sin embargo, la diferencia crucial entre ambos compuestos es la cantidad de electrones en el orbital d . En el hierro (Fe) es seis (un número par) y en la del cobre (Cu) es nueve (un número impar). Esto hace que los compuestos padres (composición inicial) de ambos tipos de SC sean de naturaleza distinta. En el caso de los cupratos, el compuesto padre es un aislante de Mott, mientras que en el caso de los SCFe, el número de electrones pares en el orbital d , implica que el compuesto inicial puede ser (de acuerdo al cruce entre la banda de valencia y de conducción) un semiconductor o un semimetal. De todas formas, y sin profundizar en este aspecto, el estudio de los SCFe es más complicado, ya que requiere una descripción de estructura electrónica de multi-bandas. En la presente Tesis se tratará de ahondar en otras propiedades absolutamente relevantes para el estudio de estos nuevos SC, tales como su estructura cristalina y sus propiedades superconductoras, de transporte y magnéticas.

En este primer capítulo se introducen los puntos básicos de los aspectos teóricos y experimentales de los estudios principales, que hasta ahora fueron publicados en el tema y que se relacionan con el contenido estudiado en esta Tesis. Al ser un tema novedoso y actual, muchos de estos estudios están aún inconclusos y se ven modificados día a día con nuevas publicaciones.

1.1. Estructura cristalina

Desde un punto de vista estructural, estos nuevos SC son compuestos formados por capas. De acuerdo al tipo de estructura y la proporción de los elementos que constituyen los compuestos padres es como se clasifican las familias, que hasta el momento corresponden a:

- 1) “1111” ReFeAsO , donde Re es una tierra rara. Esta familia fue la primera que se descubrió al dopar con flúor al compuesto LaOFeAs .
- 2) “111” AFeAs , donde A es un alcalino térreo ($A = \text{Li, Na}$)
- 3) “11” FeSe/Te , que es la familia con la estructura más simple y que al sustituir tanto el selenio (Se) o el telurio (Te) se produce las diferentes familias de los calcogenuros.
- 4) “122” AFe_2As_2 , donde $A = \text{Ca, Sr, Ba}$, ó $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, donde $A = \text{K, Rb, Tl, Cs}$
- 5) “21311” $\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{FePn}$, donde $M = \text{Sc o V}$ y $\text{Pn} = \text{P o As}$

En la figura 1.1.1 se muestran las estructuras de algunas de las familias antes mencionadas.

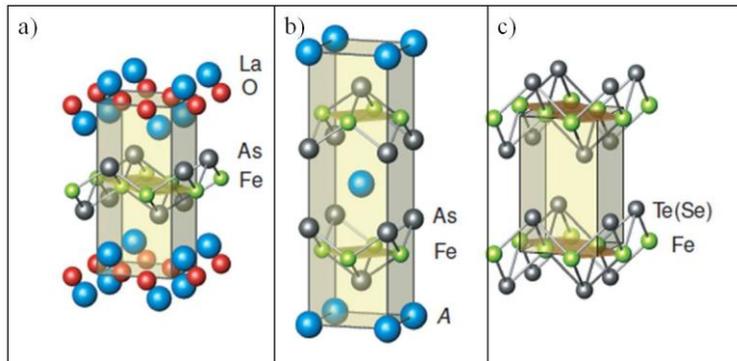


Figura 1.1.1: Ejemplos de estructuras de diferentes SCFe ^[1.1.1]: a) "1111", b) "122" y c) "11".

Como se observa en la figura 1.1.1, los SCFe tienen, a temperatura ambiente, una típica estructura tetragonal de capas de dos dimensiones. Para los nitruros de Fe la estructura exhibe capas de ReO separadas por una subcapa de FeAs. En cambio, los calcogenuros de Fe están conformados sólo por las capas FeSe/Te del tipo anti-PbO (grupo espacial $P4/nmm$), equivalentes a las subcapas de FeAs de las otras estructuras. Es importante aclarar que el compuesto FeTe no es SC hasta los 4 K, exhibiendo un orden antiferromagnético (AF) por debajo de la transición de Néel, $T_N \approx 70$ K ^[1.1.2]. Sustituyendo parcialmente el Te por Se o azufre (S), el orden AF se suprime y la superconductividad se desarrolla con $T_c \sim 8$ K- 14 K ^[1.1.3]. Por otra parte, el compuesto estequiométrico FeSe es SC y con una sustitución parcial de Se por S, inicialmente, favorece la superconductividad, mientras que con un reemplazo mayor al 20 % las propiedades SC se deprimen ^[1.1.4] (ver apartado 1.3 "Diagrama de fases").

En la figura 1.1.2 se muestran con más detalle los tetraedros que componen la estructura de capas de los SCFe, junto con los ángulos del enlace químico.

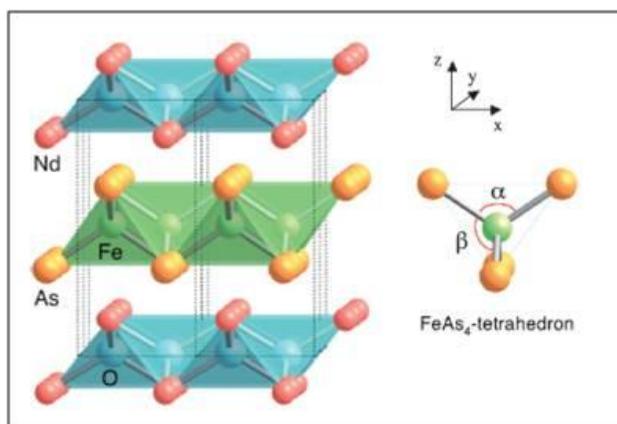


Figura 1.1.2: Estructura tetragonal del compuesto NdFeAsO junto con los ángulos relevantes ^[1.1.5]

Los átomos de Fe están ligados a cuatro átomos de As formando el tetraedro FeAs₄, con ángulos α y β , como se definen en la figura.

En cuanto a su influencia en la conducción eléctrica, estas capas de ReO, luego de ser dopadas mediante reemplazos químicos parciales, proveen un portador a la subcapa de FeAs, donde se produce la superconductividad. En la figura 1.1.3 se muestra de forma esquemática el dopaje de flúor (F) en el sitio del oxígeno (O) en la capa de LaO, donde el electrón generado por este reemplazo se inyecta en la bloque activo de FeAs.

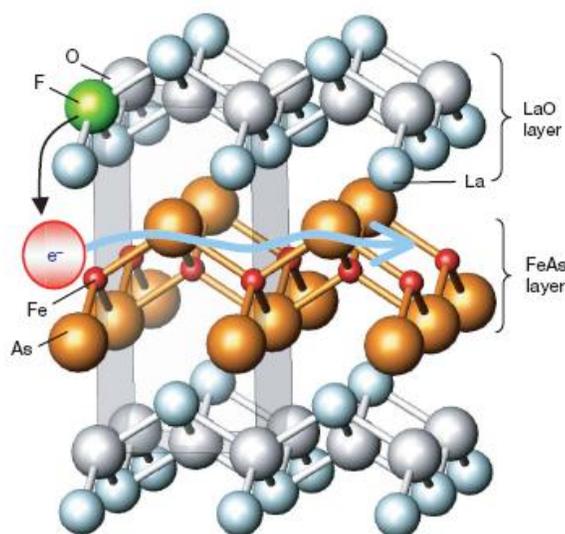


Figura 1.1.3: Esquema que muestra la transferencia de carga de los planos reservorios de carga a los planos de conducción para el compuesto LaOFeAs dopado con flúor en el sitio del oxígeno ^[1.1.6].

Como se observa en la figura 1.1.3, la conducción en los SCFe está dada por bloques activos, donde hay una capa de dopaje y una de conducción, en forma análoga a lo que ocurre en los cupratos SATC.

Cuando se empezó a investigar sobre la relación de los parámetros estructurales y su influencia en la superconductividad, los autores Ch. Lee et al ^[1.1.5] observaron que había una cierta relación entre T_c y el ángulo α de la estructura de la celda unidad de estos compuestos (ver figura 1.1.4).

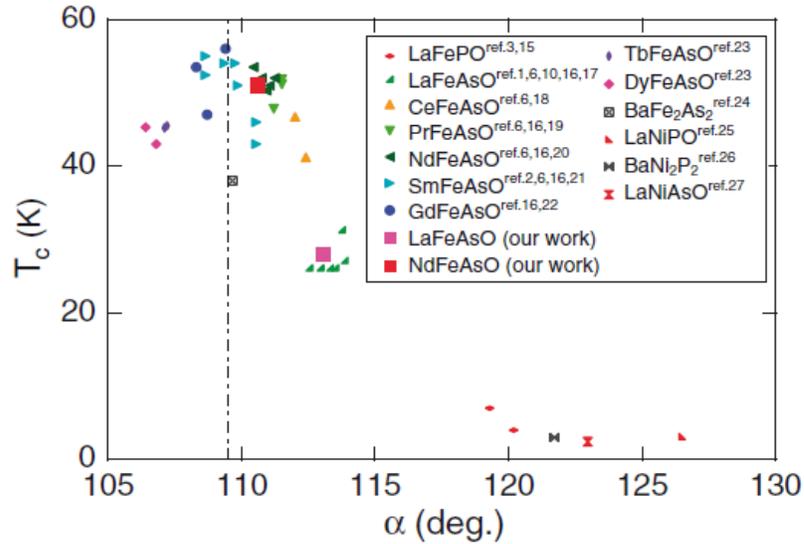


Figura 1.1.4: Curva de T_c vs α para los nitrogenoides de Fe de hierro publicada por Ch. Lee et al.

Como se destaca en la figura 1.1.4, la curva de T_c vs α muestra una distribución del tipo Gaussiana, donde los nitrogenoides de Fe que alcanzan una mayor T_c corresponden a los que tienen $\alpha \approx 109^\circ$, o sea, al ángulo de un tetraedro regular. Esto sugiere que la simetría local alrededor del Fe y del As/P es crucial para controlar el valor de la T_c . Los autores encontraron esta correlación entre la T_c y el ángulo que forma Fe-As/P-Fe en estos compuestos que son “1111”. Sin embargo, a la curva le faltaba incorporar datos sobre los calcogenuros, trabajo que realizarían posteriormente los autores Horigane et al ^[1.1.7]. Al incluir a los calcogenuros en dicha curva, se observó que esta nueva familia no formaba parte de la gaussiana (ver figura 1.1.5).

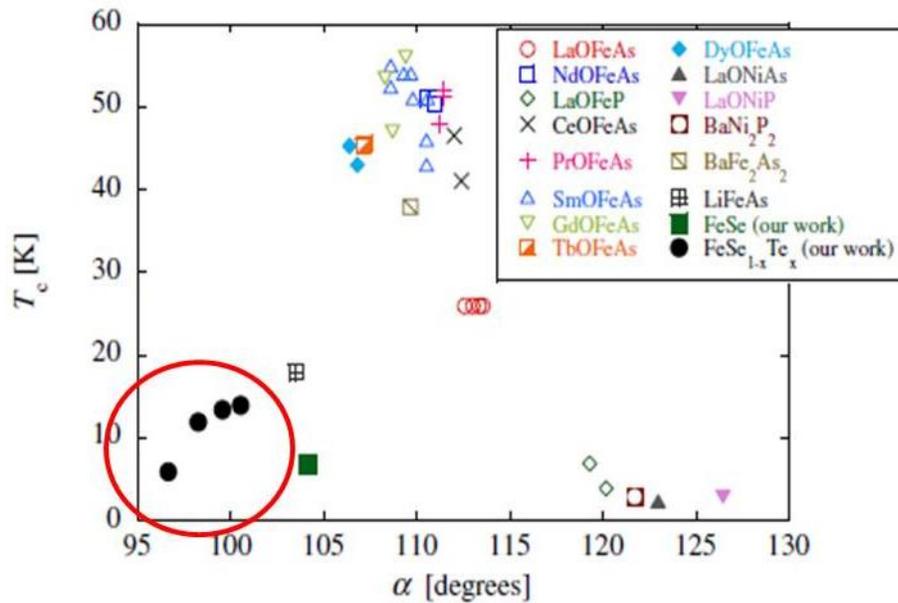


Figura 1.1.5: T_c vs α tanto para los nitrogenoides como los calcogenuros basados en Fe.

En la figura 1.1.5 se muestra cómo los compuestos que pertenecen a la familia de FTSe están alejados del ángulo de 109° (tetraedro ideal). El rango de ángulos para los calcogenuros es entre 95° y 105° aproximadamente.

De esta forma se buscaron otros parámetros estructurales, que pudieran describir ambas familias. Así es como otros autores observaron ^[1.1.8, 1.1.9] que podía correlacionarse la T_c y la distancia al anión (h_a : distancia de Fe a Se/Te) para distintos compuestos SCFe, obteniéndose una curva Lorentziana simétrica (ver figura 1.1.6).

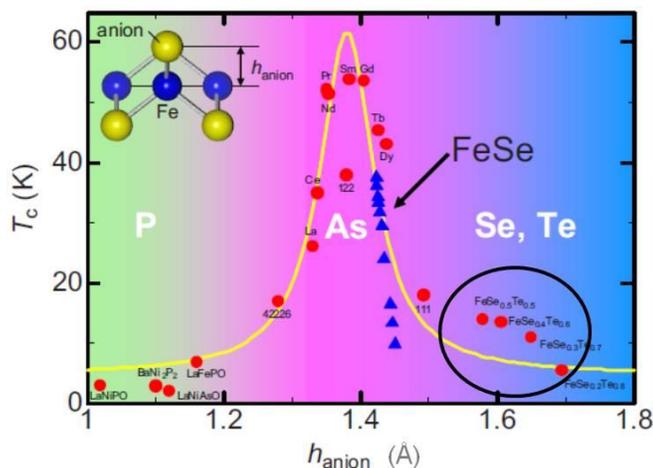


Figura 1.1.6: Curva Lorentziana, marcada con amarillo, publicada por H. Okabe et al ^[1.1.8]. Dentro de la figura se marca con un círculo negro los compuestos pertenecientes a la familia FTSe que no se pueden ajustar con la Lorentziana. Además, se muestra gráficamente la definición de distancia al anión, h_a .

La clara correlación entre la T_c y el h_a es un indicador de la importancia de las posiciones de los aniones en los SCFe. Como se muestra en la figura 1.1.6, a medida que h_a se incrementa, la T_c de los nitruros de Fe comienza a aumentar hasta los 55 K, aproximadamente, para un h_a de 1.39 Å. Sin embargo, luego de alcanzar este valor óptimo, la T_c decrece rápidamente con los subsiguientes incrementos de h_a , llegando, finalmente, a un valor de 1.77 Å que corresponde al FeTe, compuesto que no es SC. En la figura 1.1.6, se marca el recorrido del compuesto FeSe con diferentes presiones (triángulos azules), donde parece “encajar” en la Lorentziana, mientras que un conjunto de compuestos pertenecientes a la familia FTSe, que se hallan en un rango de valores de h_a de 1.6 Å a 1.7 Å y con $T_c < 15$ K, están apartados de la curva (marcados con un círculo negro). Nuevamente, pareciera que no todos los compuestos de las familias de nitruros y calcogenuros de Fe se pueden incluir de forma simultánea en el estudio estructural de ciertos parámetros. Por otra parte, se puede deducir que existe una zona correspondiente a la superconductividad de “alta temperatura” para los SCFe, confinada en la cercanía del h_a óptimo, valor que corresponde al de un tetraedro regular. De esta forma se sugiere, que un compuesto tendrá una mayor T_c cuanto más cerca esté su valor de h_a al valor regular.

Para entender por qué en una estructura regular el valor de h_a es 1.39 Å, es necesario analizar algunos aspectos geométricos generales de la estructura de los SCFe. Como se describió antes, la estructura cristalográfica típica de estos nuevos superconductores es, en general, tetragonal. En la

figura 1.1.7 se muestra el esquema de un tetraedro regular, donde se marcan los parámetros estructurales relevantes.

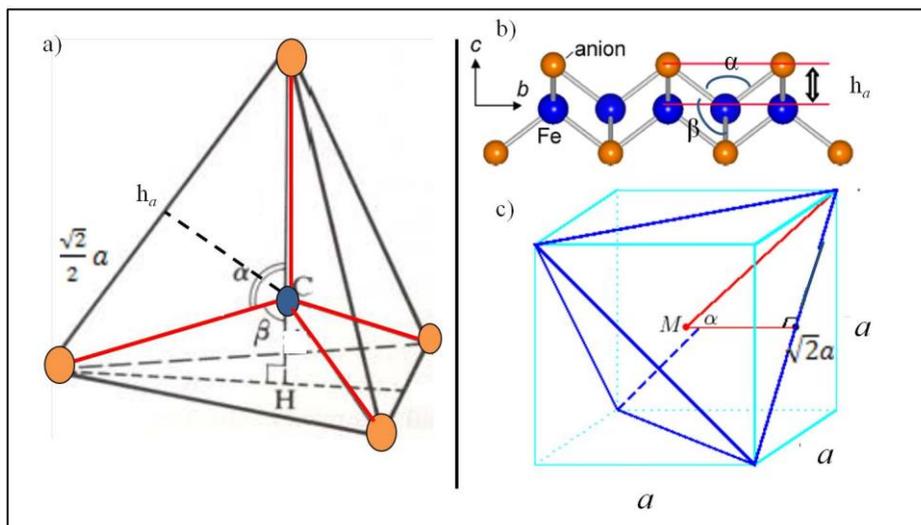


Figura 1.1.7: a) Esquema de la estructura de un tetraedro, donde se marca los parámetros h_a y α . La esfera azul en el medio de la figura representa al Fe, mientras que las esferas naranjas son los aniones; b) Representación gráfica del h_a , donde se marcan los ángulos α y β ; c) Estructura del tetraedro dentro de una estructura cúbica, donde se define el lado del tetraedro en función del lado de la celda unidad cúbica a .

En la figura 1.1.7 se observa los distintos aspectos geométricos del tetraedro, donde se puede definir una relación entre los parámetros estructurales α , a y h_a de la siguiente manera:

$$h_a = \frac{a/2}{\tan(\frac{\alpha}{2})} \quad \text{ec. (1.1.1)}$$

Para este caso se toma el cambio de base de una estructura cúbica a una tetragonal $a_T = \sqrt{2} a_c$.

Sabiendo que el valor de α de un tetraedro regular es $\alpha_r = 109.47^\circ$, se deduce que el valor de la distancia al anión de un tetraedro regular, h_{ar} , dependerá del parámetro de red a . Como el valor típico de a para una estructura regular es de 3.9 \AA ^[1.1.10], utilizando la ec (1.1.1) se obtiene que $h_{ar} = 1.39 \text{ \AA}$.

Por otra parte, dada la importancia de la geometría regular, se puede definir un nuevo parámetro como el factor de regularidad, R :

$$R = \frac{\tan(\frac{\alpha}{2})}{\tan(\frac{\alpha_r}{2})} = \frac{\tan(\frac{\alpha}{2})}{\sqrt{2}} \quad \text{ec. (1.1.2)}$$

Este parámetro sirve para determinar cuán cerca de un tetraedro regular está la celda unidad de cada compuesto.

Nuestro aporte a este análisis fue el de desarrollar un modelo fenomenológico que se basa en el ajuste de una curva Lorentziana apropiada para cada familia de compuestos. Este resultado se discute en el apartado 9 “Modelo fenomenológico” de la Tesis.

1.2 Superconductividad, estructura electrónica y magnetismo

La superconductividad en los calcogenuros fue medida por primera vez en el compuesto $\text{FeSe}_{0.88}$ a $T_c = 8 \text{ K}$ ^[1.2.1], como se muestra en la figura 1.2.1.

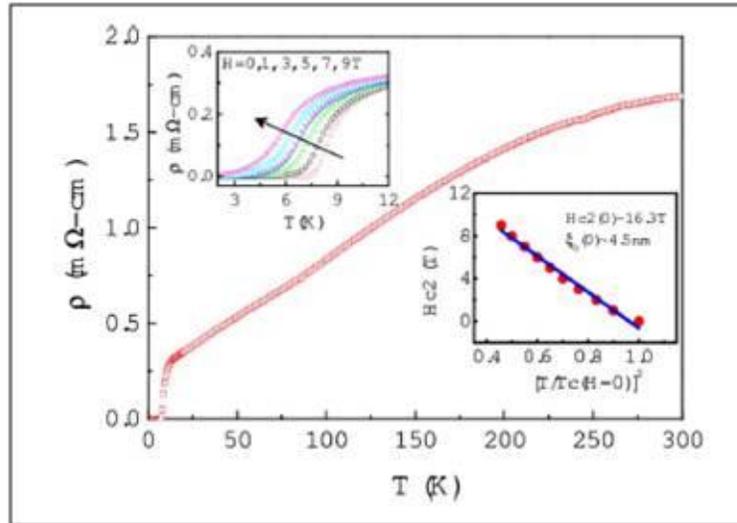


Figura 1.2.1: Curva de ρ en función de la temperatura para el compuesto $\text{FeSe}_{0.88}$ ^[1.2.1]. En la figura insertada de la izquierda, se exhibe las mediciones de $\rho(T)$ al aplicar diferentes campos magnéticos, H , por debajo de 12 K. En la figura insertada de la derecha se muestra la curva del campo crítico, H_{c2} , en función de la temperatura.

La curva de la figura 1.2.1 muestra una caída monótona de la resistividad (ρ) a medida que la temperatura disminuye. El campo crítico a temperatura cero $H_{c2}(0)$, fue estimado por los autores, alrededor de los 16.3 T. También observaron que la T_c decrece linealmente cuando aumenta el campo magnético externo aplicado. A medida que se disminuye la temperatura, el compuesto FeSe_{1-x} , tiene una T_s por debajo los 100 K ^[1.2.2-1.2.4], de tetragonal (grupo espacial $P4/nmm$) a ortorrómbica (grupo espacial $Cmma$), resultando en una sutil distorsión del tetraedro FeSe_4 . Es importante destacar que las síntesis, generalmente realizadas a partir de polvos, conducen a problemas de contaminación de oxígeno, reflejado en un exceso de Fe intersticial en la estructura de la muestra, el cual deprime la superconductividad a medida que su cantidad es mayor, hasta anularla ^[1.2.3]. De esta forma, la T_c es extremadamente sensible a la composición de la muestra.

Las curvas de ρ en función de la temperatura para la familia de compuestos $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ se muestran en la figura 1.2.2.

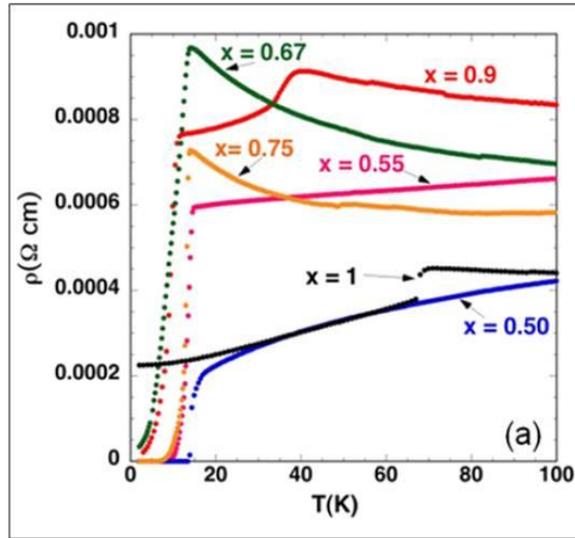


Figura 1.2.2: Curva de ρ en función de la temperatura para la familia $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ para diferentes valores de x [1.2.5].

Al reemplazar el Te con Se, la T_N , acompañada de una transición T_s (de tetragonal a monoclinica), es gradualmente suprimida, como se puede observar en la fig. 1.2.2, donde las curvas con $x = 1$ y $x = 0.90$, son las únicas que la exhiben. Ya con un 6% de contenido de Se, la superconductividad comienza a aparecer y coexiste con el orden AF [1.2.6]. Si se va aumentando el contenido de Se, la fracción de volumen SC aumenta y la $T_c \approx 14$ K es óptima para $x \sim 0.5$ a presión ambiente. Es importante destacar que el compuesto FeSe tiene una T_s que no está asociada a ninguna transición magnética, como sí sucede para el compuesto FeTe.

Otra familia de calcogenuros es $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ [1.2.7], donde la dependencia con la temperatura de ρ se muestra en la figura 1.2.3.

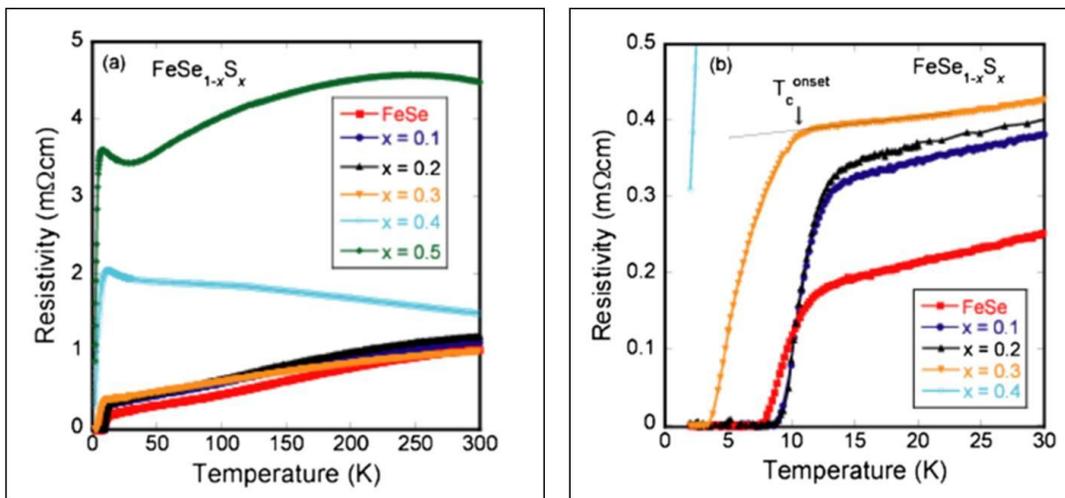


Figura 1.2.3: Curva de ρ en función de la temperatura para los compuestos de la familia $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ [1.2.7] a) para todo el rango de temperatura; b) detalle cerca de la T_c .

De la figura 1.2.3 se observa que la máxima T_c alcanzada es de 15.5 K para $x = 0.2$, y que para valores entre $0.2 < x < 0.4$, la superconductividad se deprime hasta no apreciarse para sustituciones mayores a 0.4. La supresión de la T_c es acompañada por la emergencia de la T_s tetragonal-ortorrómbica. Si bien esta familia alcanza una T_c mayor que en el caso anterior, la región donde se exhibe la fase SC es bastante acotada, lo que convierte en un mejor candidato de estudio al sistema $Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x}$, que tiene un mayor rango de dopaje en el que se puede analizar sus propiedades.

La sustitución de S en el compuesto inicial $Fe_{1+y}Te$ también induce la superconductividad ^[1.2.8]. Se muestra la curva $\rho(T)$ para esta familia en la figura 1.2.4.

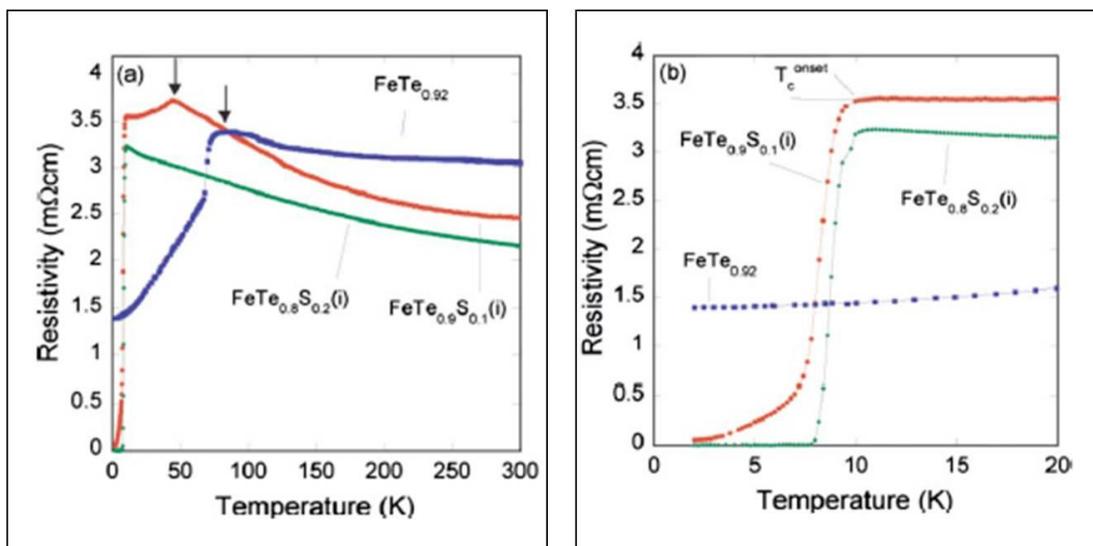


Figura 1.2.4: Curva de ρ en función de la temperatura para la familia $Fe_{1+y}Te_{1-x}S_x$ ^[1.2.8] a) para todo el rango de temperatura; b) detalle de la T_c .

En la figura 1.2.4 a) se observa para el compuesto $FeTe_{0.92}$ una anomalía en la curva ρ -T, que corresponde a una T_s , alrededor de los 80 K. Esta transición se manifiesta a los 50 K para $FeTe_{0.9}S_{0.1}$ y desaparece para el compuesto $FeTe_{0.8}S_{0.2}$ que, como se observa en la figura 1.2.4 b), es el que posee la mayor T_c dentro de esta familia, de 10.5 K. Al incorporar un mayor contenido de S, la superconductividad se deprime hasta anularse. Nuevamente, la región donde se desarrolla la fase SC es limitada, señalando como mejor candidato para el estudio dentro de los calcogenuros a la familia $Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x}$.

La estructura electrónica de los SCFe es bastante compleja, pero es importante realizar una breve descripción de la misma. Al igual que en los cupratos superconductores los orbitales d son relevantes para la conducción eléctrica. Todos estos compuestos tienen una estructura de banda similar, en donde los estados electrónicos en el nivel de Fermi están ocupados predominantemente por los seis electrones de la capa $3d$ del Fe. Pero a diferencia de los cupratos, donde la última capa contiene nueve electrones, lo que facilita el análisis pudiéndose considerar una estructura de banda con un hueco; para los SCFe, de acuerdo a la Regla de Hund, habrá cinco electrones no apareados que se distribuirán en los cinco estados del nivel d , y quedará un electrón para ubicar en alguno de esos estados con espín contrario al electrón que ya ocupa dicho estado. De esta forma, el análisis

de la estructura electrónica es bastante complejo, ya que se deben tener en cuenta los cinco niveles del orbital d . En general, la estructura consiste en estas cinco bandas de conducción que resultan en un análisis complejo de la “fermiología”, la cual cambia al dopar el compuesto “padre” o inicial ^[1.2.9]. Para el caso de la familia $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, generalmente se tiene la configuración de apareamiento de los electrones en una situación energéticamente favorable, es decir, con una configuración de bajo espín.

En cuanto al orden magnético, algunos autores ^[1.2.10] realizaron un cálculo de estructura de bandas, prediciendo la topología de la superficie de Fermi para los SCFe. Dado el esquema de la superficie de Fermi, se podría esperar que el sistema tenga un orden colineal (tipo C) del tipo AF en el plano del vector de onda de $(0.5, 0.5)$, asumiendo que la celda unidad contiene dos hierros, como se muestra en la figura 1.2.5 b). Aunque, esto se comprobó para la mayoría de los nitrogenoides, no es válido para los calcogenuros. Estudios previos realizados en los años ‘70 ^[1.2.11], habían determinado que el vector de orden magnético era de la forma $(0.5, 0)$ en el compuesto $\text{Fe}_{1.25}\text{Te}$, dando como resultado una estructura del espín del tipo bicolineal (tipo E), como se muestra en la figura 1.2.5 a) ^[1.2.12]. En estudios más recientes ^[1.2.13-1.2.14], se probó que no se observa un orden AF para los compuestos iniciales del tipo 11.

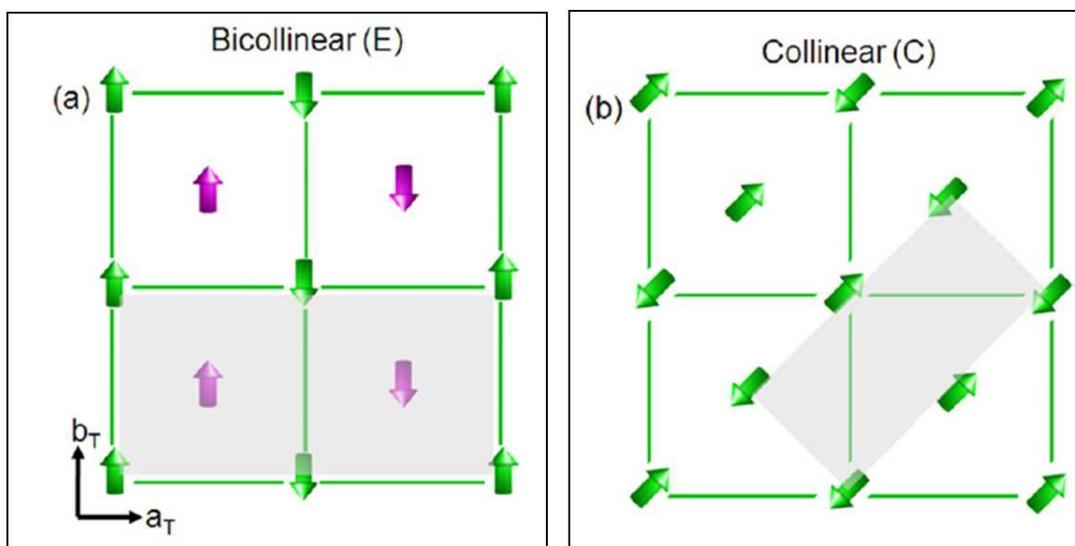


Figura 1.2.5: a) Esquema de la estructura de espín bicolineal (tipo E) para los compuestos 11; b) Estructura magnética colineal (del tipo C) para la mayoría de los SCFe. En ambas figuras se representa la celda unidad con el color gris ^[1.2.12].

El orden magnético del compuesto Fe_{1+y}Te es del tipo AF de largo alcance, con un momento magnético máximo de $2.5 \mu_B/\text{Fe}$ para $y = 0.05$, que se alinea a lo largo del eje “b”, como se muestra en la figura 1.2.5 a). El orden magnético puede ser conmensurado o inconmensurado de acuerdo a la cantidad de exceso de Fe (cuanto mayor cantidad de Fe, la inconmensurabilidad es mayor). A medida que se va reemplazando el Te con Se, se suprime el orden magnético, reduciendo el valor del momento magnético, el valor de temperatura donde se ordena y la longitud de correlación. Para un contenido mayor al 15 % de Se, hay una fase donde coexisten el orden de spin glass (SG) y la fase SC (ver apartado 1.3 “Diagrama de fases”). Por otra parte, cuando se va

aumentando el contenido de Se, se mostró que la superconductividad es óptima para $x \sim 0.5$ (ver figura 1.2.2) y no se observa orden magnético (para $y \sim 0$). Para el caso de Fe_{1+y}Se , si bien se observa una T_s por debajo de 100 K (ver figura 1.2.1), ésta no está acompañada por un orden magnético. En general, se puede inferir, que el comportamiento observado en $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ es consistente con la regla de que orden magnético estático compite con la superconductividad, mientras que las fluctuaciones promueven dicha fase [1.2.12].

1.3 Diagrama de fases

El diagrama de fases de los SCFe presenta una variedad de fases magnéticas y estructurales, y es distinto para cada familia de compuestos. En general, el compuesto sin dopar presenta una transición magnética asociada a una T_s . Cuando se dopa el compuesto, se suprimen ambas transiciones y emerge la superconductividad. Aunque para muchas familias, en un rango de dopaje, se mantiene una coexistencia del orden magnético y la fase SC [1.3.1-1.3.2]. En la figura 1.3.1 se muestran dos ejemplos de diagramas de fases, donde se pueden observar las fases magnéticas, superconductoras y estructurales en función del dopaje del compuesto.

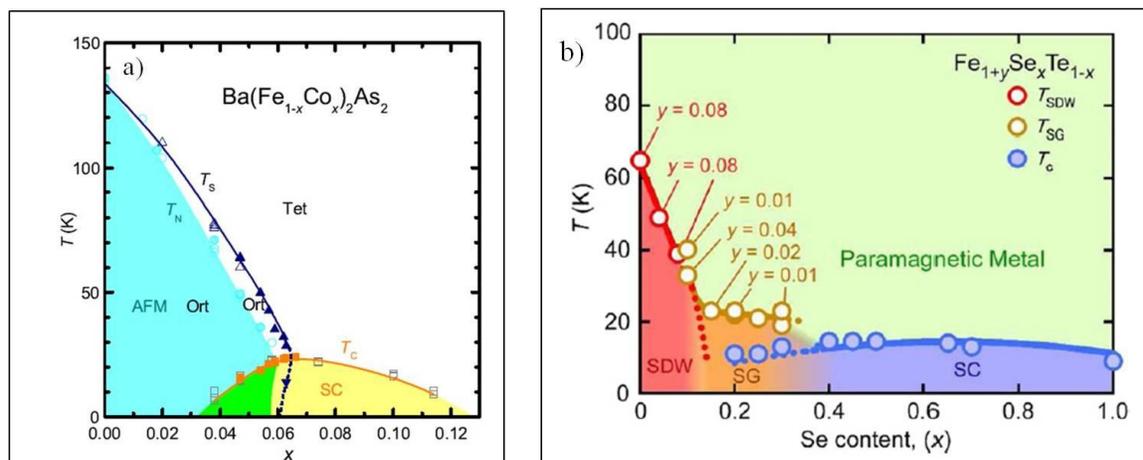


Figura 1.3.1: a) Diagrama de fases magnético y estructural de T vs dopaje “ x ” para el compuesto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [1.3.1]; b) Diagrama de fases magnético para $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [1.3.2].

En la figura 1.3.1 a) se muestran el diagrama de fases magnético y estructural para el compuesto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, donde se observa una T_s de tetragonal (Tet) a ortorrómbica (Ort), acompañada por una transición magnética, la T_N y donde se destaca la coexistencia del orden AF con la fase SC para los dopajes $0.035 < x < 0.06$, aproximadamente. En la figura 1.3.1 b), se muestra el diagrama de fases magnético para la familia $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. Como se describió en el apartado anterior, esta familia posee una coexistencia de orden SG y la fase SC, para un rango acotado de valores de Se y exceso de Fe, “ y ”. Para compuestos con poco contenido de Se (entre 0 y 0.18), el sistema posee un orden magnético de “spin density wave” (SDW), que es AF de largo alcance.

En la figura 1.3.2 a) se muestra el diagrama de fases estructural para $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [1.3.3-1.3.4], mientras que en la figura 1.3.2 b) se expone el diagrama de fases magnético y electrónico para el compuesto $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [1.3.5].

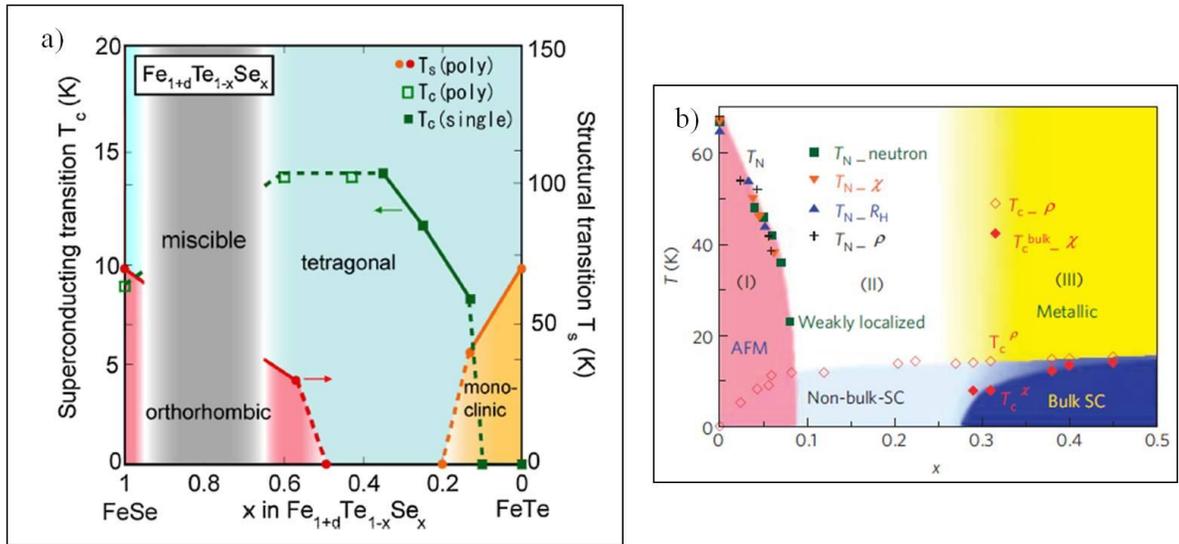


Figura 1.3.2: a) Diagrama de fases estructural para la familia de compuestos $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [1.3.3-1.3.4]; b) Diagrama de fases magnético y electrónico para $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [1.3.5], donde se agrupan con distintos colores tres regiones con diferentes propiedades.

En la figura 1.3.2 a) se observa que la T_s tetragonal-ortorrómbica, presente en FeSe, se va suprimiendo a medida que se aumenta la concentración de Te. Como ya se mostró en las curvas de ρ , la mayor T_c aparece para la fase tetragonal en $x \sim 0.5$. Para contenidos aún mayores de Te, la T_c decrece y el orden magnético AF surge acompañado de una distorsión de tetragonal a monoclinico, donde finalmente la superconductividad en volumen (bulk) desaparece. En la figura 1.3.2 b) se muestra un detallado diagrama de fases magnético y electrónico para sustituciones con $0 \leq x < 0.5$, construido a partir de diferentes técnicas y medido, particularmente, para una cantidad fija de exceso de Fe ($y = 0.02$). Este diagrama se puede agrupar en tres regiones de composiciones, con propiedades físicas que las distinguen. La región I para $0 \leq x \leq 0.09$ exhibe un orden AF de largo alcance con un vector de onda de $(\pi, 0)$. En la región II para $0.09 < x < 0.29$, muestra una ausencia de orden AF y de superconductividad bulk, donde se puede tomar como una región intermedia y donde la superconductividad se desarrolla de forma filamentaria. Y por último, la región III para $x \geq 0.29$, donde el compuesto desarrolla una superconductividad robusta en volumen. Adicionalmente, en la región II, se observa que las propiedades de transporte, por arriba de la superconductividad filamentaria, desarrollan una localización de portadores débil, en contraste con lo que sucede en la región III, donde en el estado normal, el comportamiento de la muestra es metálico.

En general, en la familia de los calcogenuros de hierro, los compuestos exhiben una separación de fase a nanoescala y una inhomogeneidad química en el contenido de Te/Se. Esto se puede atribuir al complejo diagrama de fases de los compuestos padres FeSe y FeTe, donde existe la presencia de una región de miscibilidad. En la figura 1.3.3 a) y b) se muestra el diagrama de fases para los compuestos FeSe y FeTe, respectivamente.

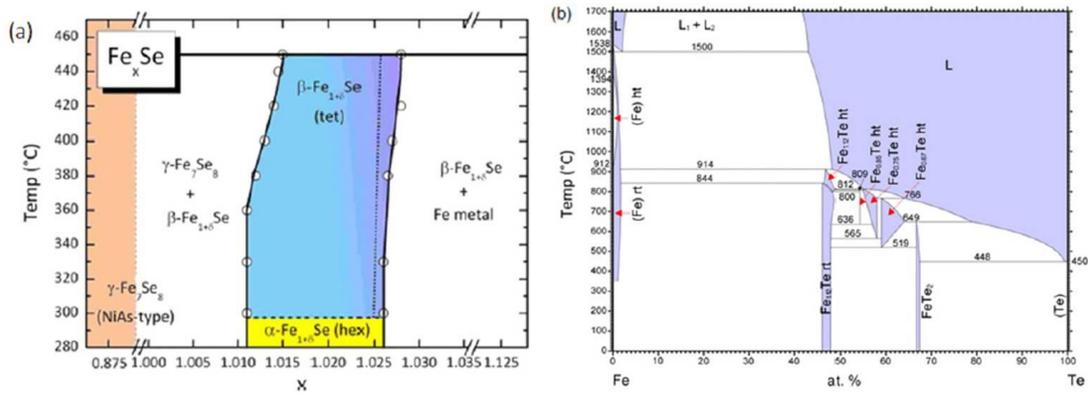


Figura 1.3.3: a) Diagrama de fases para el compuesto Fe_xSe [1.3.6]; b) Diagrama de fases para el compuesto FeTe [1.3.7].

En la figura 1.3.3 a) se observa que hay dos fases bien marcadas asociadas a dos tipos de estructuras distintas: $\beta\text{-FeSe}$, con una estructura tetragonal y $\alpha\text{-FeSe}$, cuya estructura es hexagonal. Dado este complejo diagrama, es común encontrar pequeñas fases de impurezas en las síntesis, tales como Fe_7Se_8 , Fe_3O_4 y Fe . La superconductividad en el compuesto FeSe se desarrolla sólo en la fase tetragonal $\beta\text{-FeSe}$ [1.3.6-1.3.8] y, como se observa del diagrama, dicha fase existe en un acotado rango de temperatura (300-400°C) y en una cierta composición (Fe: Se=1.01-1.03). En contraste, el compuesto tetragonal Fe_{1+y}Te (ver figura 1.3.3 b), no es SC y es estable en una larga región de temperatura y composiciones, donde se pueden obtener compuestos cristalinos con una cierta cantidad de exceso de Fe [1.3.9].

Se destaca así, que el diagrama de fases de la familia de calcogenuros es fuertemente sensible a la cantidad de sustitución de elementos y al exceso de Fe presente en los sintetizados finales, dando como resultado, una gran variedad de propiedades magnéticas, eléctricas, superconductoras y estructurales.

1.4. Efectos de presión

Se puede distinguir entre dos formas de aplicar presión a los compuestos. Una es la presión química interna que se realiza a partir de sustituciones de iones de distinto tamaño a los iones iniciales del compuesto bajo estudio. Esta acción deforma la estructura, comprimiéndola o elongándola. Ya en los apartados 1.2 y 1.3 se exhibieron algunos resultados de la aplicación de la presión interna en diferentes familias.

La otra manera es aplicando una presión externa, cuya ventaja es que es una técnica “limpia”, ya que evita la incorporación de elementos químicos diferentes a los originales, con efectos adicionales a las deformaciones estructurales buscadas. En la bibliografía [1.4.1-1.4.3] se muestran diversos experimentos de los SCFe bajo presión externa, dando como resultado que mientras en algunos casos la presión favorece la superconductividad en otros la deprime (ver figura 1.4.1)

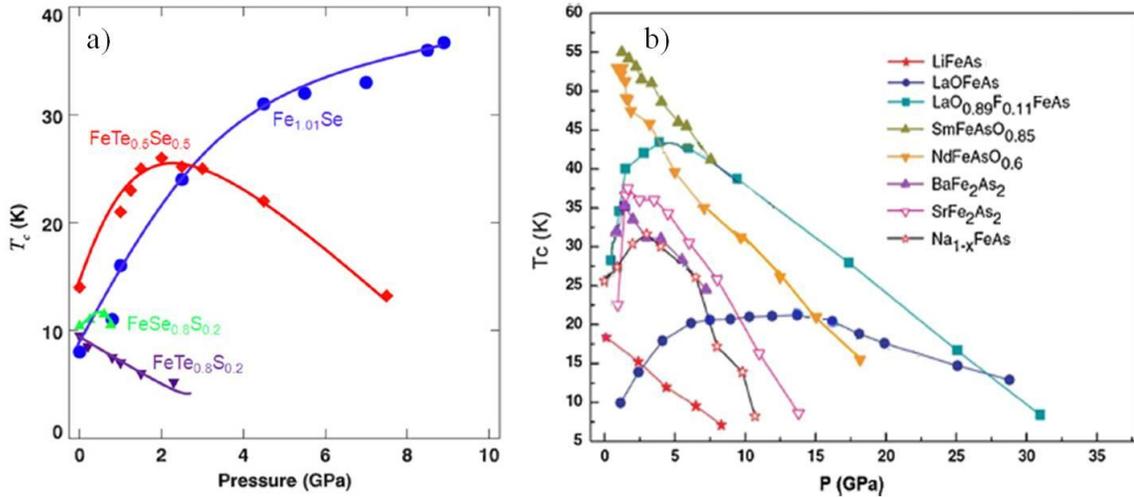


Figura 1.4.1: T_c en función de la presión externa. a) Familias de calcogenuros de Fe ^[1.4.1] b) Familias de nitrogenoides de Fe ^[1.4.2].

Como se aprecia en ambas figuras, a medida que se incrementa la presión, se observa en algunos casos, un máximo en la T_c seguido por la depresión de la misma y por una supresión definitiva de la fase SC. En otros casos, la T_c simplemente se va deprimiendo en cuanto se aplica y se aumenta la presión. En la figura 1.4.1 b) se puede observar mejor este comportamiento, dado que el rango de presiones estudiado es ampliamente superior que en el caso de los calcogenuros (fig. 1.4.1 a). Para la familia $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, el comportamiento de T_c con la presión es diferente de acuerdo a la concentración de Se/Fe de cada compuesto ^[1.4.4]. Esta diferencia de los efectos de la presión en la T_c sugiere una fuerte sensibilidad de la superconductividad a la estructura local. Por otra parte, como se mostró en la figura 1.1.6, los autores Okabe et al ^[1.4.5] describieron el comportamiento de la T_c con la presión del compuesto FeSe correlacionándolo con el h_a . De todas formas, aún no es claro por qué la conducta de la T_c con la presión es tan distinto entre compuestos de una misma familia y entre distintas familias. En el intento de esclarecer este punto, realizamos varios estudios sobre muestras propias tratando de vincular los efectos de presión con los parámetros estructurales. Los resultados de este estudio se muestran en el apartado 9 “Modelo fenomenológico”.

Por otra lado, hace unos años, los autores L. Sun et al ^[1.4.6] publicaron un resultado sorprendente para una de las familias pertenecientes a los calcogenuros, el compuesto $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_2\text{ySe}_2$, con $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ o Cs y posible sustitución de Tl (ver fig. 1.4.2).

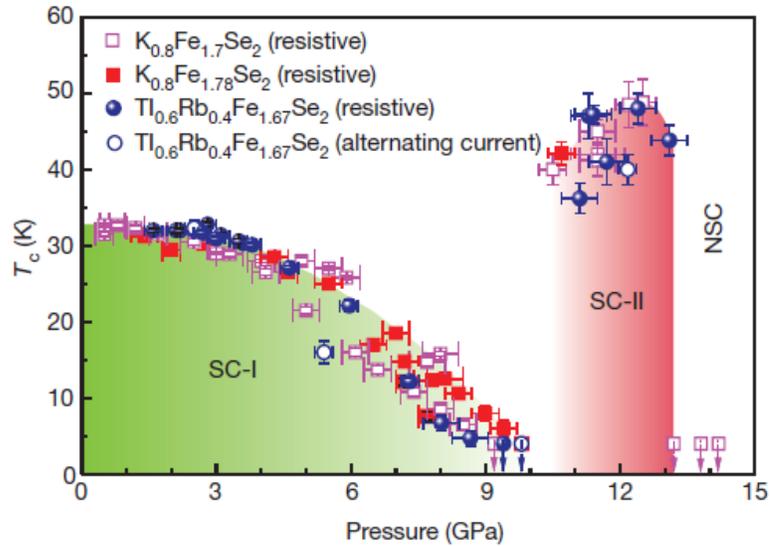


Figura 1.4.2: T_c en función de la presión externa para la familia $A_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ [1.4.4], donde se observa la reemergencia

Como muestra la figura 1.4.2, luego del comportamiento común a otros calcogenuros con la presión, donde la T_c se deprime al incrementar la presión, los autores observaron la reemergencia del estado SC. En la publicación, llaman SC-I a la fase superconductor observada en el rango $0 < P < 10$ GPa y SC-II, a la fase que se observa luego de aplicar presiones superiores a 10 GPa. Esta última fase fue observada una vez que la T_c se había suprimido en la fase SC-1.

A partir de este resultado, la pregunta que nos surgió es por qué en algunos compuestos se suprimía definitivamente la fase SC y en otros no. Qué puede llevar a la reemergencia de la superconductividad: si los parámetros estructurales son los responsables de este comportamiento o las interacciones magnéticas o si puede haber una influencia de un punto crítico cuántico (ver siguiente apartado) o, simplemente, tratarse de una segunda fase SC. Estas preguntas se estudiaron y se analizaron a lo largo de esta Tesis y se discuten en el apartado de “Resultados y discusiones”.

1.5. Punto crítico cuántico

La diferencia entre una transición termodinámica y una cuántica es, fundamentalmente, el parámetro de control [1.5.1]. En el primer caso, la temperatura es la variable fundamental, mientras que en el segundo caso, el parámetro utilizado puede ser el campo magnético externo, el dopaje químico o la aplicación de presión externa. Una transición de segundo orden cuántica tiene un punto crítico cuántico (QCP), donde ocurre la transición, a $T = 0$ K. A diferencia del caso clásico, las fluctuaciones cuánticas dominan por sobre las fluctuaciones térmicas en una amplia región de temperaturas por arriba de este punto, exhibiendo una invariancia de escala espacial y temporal y teniendo largo alcance. De esta forma, se pueden percibir los efectos de la criticalidad cuántica sin la necesidad de alcanzar el cero absoluto. Esta es una ventaja para el estudio de las propiedades físicas cercanas al QCP y la influencia del mismo. En un diagrama de fases el QCP separa una fase ordenada de una fase desordenada, como se puede observar en la figura 1.5.1.

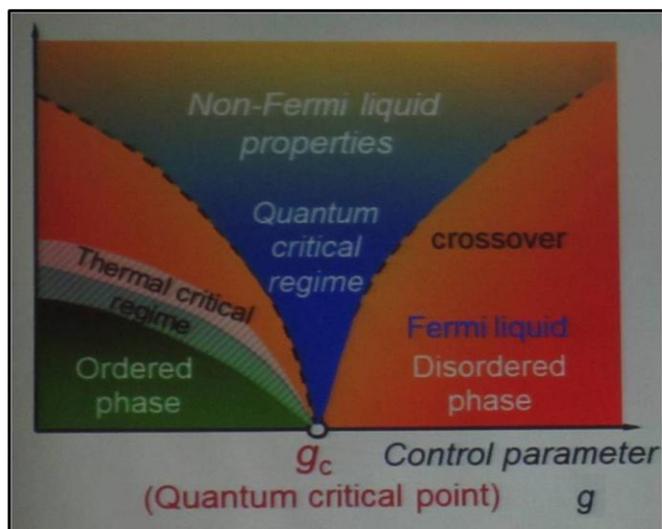


Figura 1.5.1: Esquema de un diagrama de fases típico en la cercanía de un QCP ^[1.5.2].

Cerca de un QCP emerge un nuevo tipo de material metálico, llamado “no líquido de Fermi” (Non-Fermi Liquid, NFL), donde las propiedades termodinámicas y de transporte no tienen el mismo comportamiento que en los metales convencionales, los cuales responden a la teoría del líquido de Fermi (Fermi Liquid, FL) ^[1.5.3], caracterizado por una dependencia lineal del calor específico con la temperatura y una dependencia cuadrática de la resistividad con la temperatura.

De esta manera, estudiando la evolución de la dependencia con la temperatura de una magnitud como la resistividad eléctrica al variar el parámetro de control, se logra identificar la presencia y la naturaleza de una transición de fase cuántica en alguno de los sistemas que son candidatos para desarrollarla. Los sistemas candidatos son los que poseen interacciones fuertemente correlacionadas, como es el caso de los aislantes de Mott, los fermiones pesados (“heavy fermions”) ^[1.5.4], los cupratos superconductores ^[1.5.5] y en los últimos años, los SCFe ^[1.5.6]. Como se mencionó antes, en estos sistemas, se puede inducir un QCP utilizando como parámetro de control el campo magnético externo, el dopaje químico o la aplicación de presión externa. Por otra parte, el hecho de que estos compuestos tengan una fase SC vuelve más complejo el análisis de la criticalidad cuántica dado que, por ejemplo, el transporte eléctrico a bajas temperaturas, queda enmascarado por el estado SC, pero a su vez crea otro camino para entender el mecanismo de la superconductividad no convencional.

En la figura 1.5.2 a) se muestra el diagrama de fases para el arseniuro $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ^[1.5.7], donde se estima que puede haber un posible QCP “escondido” por debajo del domo SC, mientras que en la figura 1.5.2 b) se exhibe el diagrama de fases para el cuprato $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[1.5.8], donde el QCP estaría ubicado donde el domo de la superconductividad se deprime junto con la región metálica y emerge la región del FL.

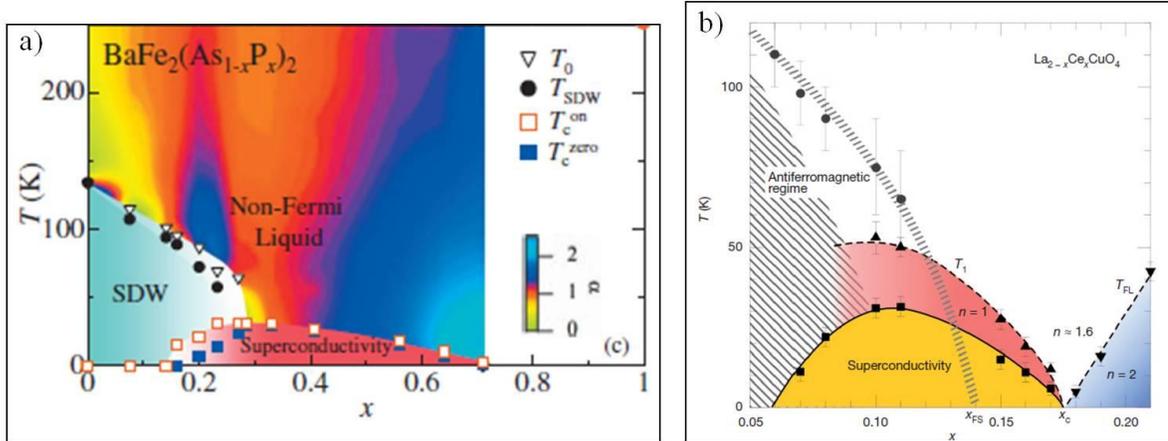


Figura 1.5.2: a) Diagrama de fases de T vs contenido de fósforo en el compuesto $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, donde se muestra un posible QCP; b) Diagrama de fases de T en función del dopaje del cuprato $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, donde se marca un posible QCP en $x_c = 0.175$

En el caso del compuesto $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ (fig. 1.5.2 a), el QCP separa dos fases de superconductividad distinta, una del tipo filamentaria ó débil que coexiste con un estado magnético y la otra donde se desarrolla una superconductividad robusta ó del tipo “bulk”. Este compuesto contiene un rico diagrama de fases, que va desde la fase AF de SDW, un orden metálico por encima de la superconductividad (NFL) hasta el convencional FL. Hay varios escenarios posibles para analizar este diagrama de fases ^[1.5.9]; uno sería el caso donde el orden magnético compite con la superconductividad y no hay coexistencia, en el cual podría llegar a ocurrir una separación de fases de primer orden, si el magnetismo desaparece de forma abrupta. En esta situación no se desarrolla un QCP. El otro caso es que sí haya un QCP, evidenciado por el hecho de que se observe un comportamiento de NFL por encima del domo de la superconductividad, como ocurre para este compuesto.

En la figura 1.5.2 b) se muestra el diagrama de fases ^[1.5.8] para el cuprato $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, donde en el dopaje crítico, x_c , el régimen lineal de ρ , representado por T_1 , junto con la fase SC se deprime y emerge un comportamiento de FL. Por arriba de este QCP, se observa un comportamiento de NFL. Los autores también discuten sobre otro posible QCP asociado a la fase AF, dentro del domo de la superconductividad, determinado por el punto x_{FS} , al igual que en el caso $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$.

En ambos estudios, se analizan las propiedades de transporte ajustando las curvas de la dependencia de ρ con la temperatura de la forma general:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n, \quad \text{ec. (1.5.1)}$$

donde ρ_0 es el valor de la resistividad extrapolada a $T = 0$, A es una constante y n es el exponente crítico (o en algunos estudios α), que según su valor determinará qué tipo de comportamiento tiene el transporte. Si $1 < n < 2$ se dice que el comportamiento del transporte corresponde a un NFL, mientras que si $n = 2$ la curva $\rho(T)$ pertenece a un FL, como se mencionó antes. Otra evidencia de que un sistema posea un QCP es que los valores de la constante A diverjan en un entorno cercano al QCP ^[1.5.6, 1.5.8].

En resumen para afirmar la existencia de un QCP se deben observar las siguientes características:

- El QCP debe separar una fase ordenada de una desordenada.
- En una región de temperaturas por encima del QCP el transporte debe tener un comportamiento de NFL.
- Si se analizan las propiedades de transporte ajustando la curva $\rho(T)$ con la ec. (1.5.1), la constante A debe diverger en la cercanía del QCP.

1.6. Bad metal (BM) y límite Mott-Ioffe-Regel (MIR)

Las propiedades de transporte de metales fuertemente correlacionados es un tema abierto y de amplio debate en la física actual debido a la falta de una teoría que las describa por completo. En general, se observan dos propiedades en la dependencia de ρ con la temperatura:

1) El comportamiento de FL, con $\rho \sim T^2$ que se desarrolla por debajo de T_{FL} , la cual es baja comparada con la escala de energía electrónica.

2) A altas temperaturas, ρ toma un valor alto y excede el límite Mott-Ioffe-Regel (MIR)

Este comportamiento de “bad metal” (BM), marca la ruptura de la descripción del transporte eléctrico mediante la difusión de cuasipartículas (QP), dado que implicaría tener un camino libre medio menor que el espacio interatómico ^[1.6.1]. Estudios recientes ^[1.6.2] mostraron que se puede describir a ρ en términos de la dispersión incoherente de excitaciones del FL (llamadas “resilient quasi-particle” ó RQP por sus siglas en inglés), presentes en la región intermedia de $T_{FL} < T < T_{MIR}$, donde ρ no sigue el comportamiento de T^2 , pero sigue teniendo un valor menor que ρ_{MIR} .

Aunque la primera vez que se estudió un BM fue en un cuprato SC ^[1.6.3], pronto se comprendió que esta característica es común en diferentes sistemas (fermiones pesados, SCFe, óxidos) y en particular, en materiales que se encuentran cerca de una transición metal-aislante de Mott ^[1.6.4]. A menudo este comportamiento se lo asocia a la criticalidad cuántica cercana a alguna transición de fase ^[1.6.5], exhibiendo un régimen de transporte incoherente. Se estima que esta cercanía puede favorecer a la superconductividad dado que se halló que ésta emerge para ciertos sistemas ^[1.6.6] cuando el estado normal tiene este tipo de transporte. Además, en la región donde la superconductividad muestra una T_c alta, el estado normal está dominado por una dependencia lineal en T .

Luego de introducir estos conceptos queremos aquí mencionar que parte del estudio del transporte en nuestras muestras se basó en analizar en ρ el límite MIR y el comportamiento de BM.

2. Calcogenuro superconductor: el caso de GaTa₄Se₈

Como ya se describió en los apartados 1.5 y 1.6, los sistemas fuertemente correlacionados tienen propiedades de transporte descritos por un comportamiento BM, transiciones de fase cuánticas que desarrollan un QCP y en general, su tipo de régimen de transporte favorece la superconductividad. Por estas características y para analizar el carácter de primer orden de la transición Mott, es que se eligió como candidato al compuesto GaTa₄Se₈ para el estudio de transporte bajo presión.

2.1. Descripción general y estructura cristalina

Los calcogenuros son una serie de compuestos químicos que contienen un anión formado por un elemento anfígeno ó calcógeno (Grupo 16) y un elemento metálico de carácter electropositivo.

El término calcogenuro, en general, es empleado para referirse a los sulfuros, seleniuros y telururos. Los calcogenuros ternarios de fórmula AM_4X_8 ($A=\text{Ga, Ge}$; $M= \text{V, Mo, Nb, Ta}$; $X= \text{S, Se}$) tienen un gran atractivo para la investigación debido a que pertenecen a una clase de metales de transición, cuyos sistemas exhiben fuertes correlaciones electrónicas. El origen de la correlación electrónica de estos sistemas es una consecuencia de la estructura cristalina que poseen (ver figura 2.1.1 a).

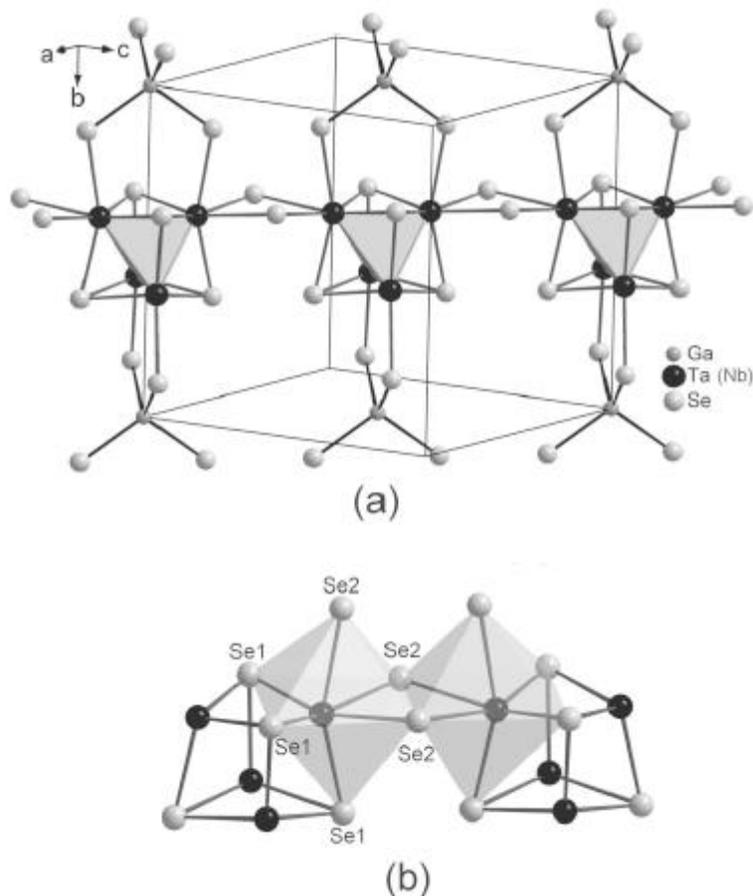


Figura 2.1.1: a) Estructura FCC del tipo GaMo_4Se_8 , para los compuestos GaTa_4Se_8 y GaNb_4Se_8 ; b) Átomos de Ta desplazados del centro de la estructura octaédrica de Se_6 . Figuras extraídas de la bibliografía ^[2.1.1].

En la figura 2.1.1 a) se muestra la estructura FCC (del tipo GaMo_4Se_8), descrita por un spinel deficiente del tipo $A_{0.5}M_2X_4$, en la cual el ordenamiento de los iones “A” reduce la simetría de $\text{Fd}\bar{3}m$ a $\text{F}\bar{4}3m$. Como resultado de esto, los átomos M son desplazados hacia afuera del centro del octaedro, formando un cluster tetraédrico de M_4 (ver figura 2.1.1 b), con distancias típicas intraclusters entre estos átomos de $d_M < 3 \text{ \AA}$. Al mismo tiempo la distancia externa de los átomos M - M entre clusters vecinos es bastante larga, $d_c > 4 \text{ \AA}$. Esta peculiar formación estructural permite la localización electrónica entre los clusters, resultando en propiedades electrónicas y magnéticas inusuales. Ninguno de estos compuestos muestra conductividad metálica, hecho que se esperarí a partir de los cálculos de estructura de bandas. Por otra parte, la conductividad electrónica ocurre entre el salto de los portadores que pertenecen a los clusters M_4 , los cuales

forman una subred de estructura FCC y por lo tanto, sus orbitales moleculares dan lugar a bandas de conducción del tipo t_{2g} . Estas bandas, a su vez, contienen un solo electrón desapareado por cluster (o sea, $S = 1/2$). De forma simultánea, la susceptibilidad magnética es típicamente de espines localizados. Esta clase de sistemas se consideran como aislantes de Mott.

Estos sistemas son diferentes de los aislantes de Mott convencionales, tales como los óxidos metálicos de transición. La diferencia reside en que los clusters M_4 tienen grados de libertad extra, permitiendo que estos sistemas sean altamente sensibles a la aplicación de presión externa. De esta forma, este tipo de sistemas son aislantes de Mott no magnéticos a presión ambiente pero a altas presiones se transforman en metálicos y en SC. Tal es el caso del compuesto GaTa_4Se_8 (GTS), el cual estudiaremos en una parte de esta tesis, enfocándonos en su transición metal-aislante.

Este calcogenuro SC es un ejemplo notorio de sistema fuertemente correlacionado, que presenta una $T_c = 5.8$ K para una presión externa de 11.5 GPa ^[2.1.1] y una transición metal-aislante generada por dopaje y por aplicación de presión externa ^[2.1.2]. Además, posee un efecto de conmutación resistiva, tanto volátil ^[2.1.3], como no volátil ^[2.1.4], el cual está asociado a las propiedades de la física de Mott ^[2.1.5].

2.2. Transición de Mott

El compuesto GTS pertenece a una clase específica de aisladores de Mott, en los cuales las correlaciones no se dan a escala atómica, sino en la escala de cluster de Ta_4 . Además, este compuesto es un extraño ejemplo de aislador de Mott estequiométrico, que, como se mencionó antes, bajo presión se induce una transición metal-aislante (TMA). Esta transición, denominada de Mott, ocurre en sistemas cuyas bandas están parcialmente llenas y tienen ausencia de orden magnético o cualquier otro tipo de ruptura de simetría ^[2.2.1]. Este tipo de transición es una de las más simples que se producen en un sistema como consecuencia de efectos de correlaciones fuertes, y puede ser considerada como un análogo electrónico de la ya conocida y muy estudiada transición termodinámica líquido-vapor. El problema de la transición de Mott se estudió a través del Modelo de Hubbard, y su solución, dentro de la teoría de campo medio dinámico (DMFT), proporcionó un estudio detallado de la transición. Uno de los puntos clave de las predicciones de este modelo Mott-Hubbard indica que la transición de Mott, en el caso de sistemas magnéticos desordenados, debe producirse a lo largo de una línea de transición de fase de primer orden con una región asociada de dos soluciones coexistentes, una la de aislante de Mott y la otra de un metal correlacionado ^[2.2.2]. La relativa estabilidad de la transición de Mott depende de la fuerza de las correlaciones, las cuales se pueden físicamente estudiar y/o modificar, por ejemplo, aplicando presión externa.

Uno de los mejores candidatos para estudiar la naturaleza de la transición de Mott era el V_2O_3 , debido a que varias características de su TMA se asemejaban al escenario propuesto por los cálculos de DMFT, pero la comparación entre los datos experimentales y la teoría no era sencillo de analizar ^[2.2.3-2.25]. De esta forma, se comenzó a utilizar el compuesto GTS, con una estructura más sencilla, como ejemplo de sistema fuertemente correlacionado para el estudio de la transición de Mott.

En la presente Tesis estudiamos a este compuesto y se muestra, por primera vez, la naturaleza de primer orden de la transición de Mott (ver apartado de “Resultados y discusiones”).

Referencias del capítulo I

- [1.1] Y. Kamiahara et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3296 (2008).
[1.2] F. Hsu et al, *Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105**, 14262 (2008).
[1.3] Ren, Zhi-An, *EPL*, **83**, 17002 (2008).
[1.4] F.Hunte et al, *Nature*, **453**, 903 (2008).
[1.5] W.L. Yang et al, *PRB*, **80**, 014508 (2009).
- [1.1.1] C. Homes et al, *J. of Phys.and Chem. of Solids*, **72**, 505 (2011).
[1.1.2] M. H, Fang et al, *PRB*, **78**, 224503 (2008).
[1.1.3] Y. Mizuguchi y S. Tsuda, *App. Phys. Lett.*, **94**, 012503 (2009).
[1.1.4] Y. Mizuguchi y S. Tsuda, *JPSJ*, **78**, 074712 (2009).
[1.1.5] Ch. Lee et al, *JPSJ*, **77**, 083704 (2008).
[1.1.6] H.Takahashi et al, *Nature*, **453**, 376 (2008).
[1.1.7] Horigane et al, *JPSJ*, **78**, 074718 (2009).
[1.1.8] H. Okabe et al, *PRB*, **81**, 205119 (2010).
[1.1.9] Y. Mizuguchi et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 054013 (2010).
[1.1.10]G. Garbarino et al, *EPL*, **86**, 27001 (2009).
- [1.2.1] F. C. Hsu et al, *Europhys. Lett.*, **84**, 37002 (2009).
[1.2.2] S. Margadona et al, *Chem. Commun.*, **5607** (2008).
[1.2.3] E. Pomjakushina et al, *PRB*, **80**, 184523 (2009).
[1.2.4] T. M. McQueen et al, *PRL*, **103**, 057002 (2009).
[1.2.5] B. C. Sales et al, *PRB*, **79**, 094521 (2009).
[1.2.6] T. J. Liu et al, *Nature Mater.*, **9**, 716 (2010).
[1.2.7] Y. Mizuguchi et al, *JPSJ*, **78**, 074712 (2009).
[1.2.8] Y. Mizuguchi et al, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 0125503 (2009).
[1.2.9]A. Kordyuk, *Low Temp. Phys.*, **38**, 888 (2012).
[1.2.10] A. Subedi et al, *PRB*, **78**, 134514 (2008).
[1.2.11] D. Fruchart et al, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 169 (1975).
[1.2.12] J. Wen et al, *Rep. Prog. Phys.*, **74**, 124503 (2011).
[1.2.13] W. Bao et al, *PRL*, **102**, 247001 (2009).
[1.2.14] S. Li et al, *PRB*, **79**, 054503 (2009).
- [1.3.1]S. Nandi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 057006 (2010).
[1.3.2] K. Katayama et al, *JPSJ*, **79**, 113702 (2010).
[1.3.3] S. Li et al, *PRB*, **79**, 054503 (2009).
[1.3.4] Y. Mizuguchi et al, *JPSJ*, **79**, 102001 (2010).
[1.3.5] T. J. Liu, *Nature Mater.*, **9**, 718 (2010).
[1.3.6] T. M. McQueen et al, *PRB*, **79**, 014522 (2009).
[1.3.7] H. Okamoto y L. E. Tanner, *Binary Alloy Phase Diagrams*, **2**, 1781 (1990).
[1.3.8] F. C. Hsu et al, *Europhys. Lett.*, **84**, 37002 (2009).
[1.3.9] J. Wen et al, *Rep. Prog. Phys.*, **74**, 124503 (2011).
- [1.4.1] J. Wen et al, *Rep. Prog. Phys.*, **74**, 124503 (2011).
[1.4.2] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 1589 (2011).

- [1.4.3] Y. Mizuguchi et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 054013 (2010).
- [1.4.4] Y. Mizuguchi et al, *JPSJ*, **79**, 102001 (2010).
- [1.4.5] H. Okabe et al, *PRB*, **81**, 205119 (2010).
- [1.4.6] L. Sun et al, *Nature*, **68**, 483 (2012).
- [1.5.1] E. Abrahams y Q. Si, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **23**, 223201 (2011).
- [1.5.2] Notas de la Charla del Dr. T. Shibauchi (Universidad de Tokio) en el Congreso Internacional n° 27 “Low Temperature Physics” (LT27).
- [1.5.3] L. Landau, *J. Exp. Theoret. Phys.*, **6**, 920 (1957).
- [1.5.4] J. Paglione et al, *PRL*, **91**, 246405 (2003).
- [1.5.5] K. Jin et al, *Nature*, **476**, 73 (2011).
- [1.5.6] J. G. Analytis et al, *Nature Physics*, **10**, 194 (2014).
- [1.5.7] S. Kasahara et al, *PRB*, **81**, 184519 (2010).
- [1.5.8] K. Jin et al, *Nature*, **476**, 73 (2011).
- [1.5.9] T. Shibauchi et al, *Annu. Rev. Condens. Matter.*, **5**, 113 (2014).
- [1.6.1] N. E. Hussey et al, **arXiv:cond-mat/0404263v1**, (2014).
- [1.6.2] X. Deng et al, *PRL*, **110**, 086401 (2013).
- [1.6.3] H. Takagi et al, *PRL*, **69**, 2975 (1992).
- [1.6.4] N. E. Hussey et al, *Philos. Mag.*, **84**, 2847 (2004).
- [1.6.5] H. Löhneysen et al, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 1015 (2007).
- [1.6.6] M. Nakajima et al, *Sci. Rep.*, **4**, 5873 (2014).
- [2.1.1] M. M. Abd-Elmeguid et al, *PRL*, **12**, 93 (2004).
- [2.1.2] E. Dorolti et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5704 (2010).
- [2.1.3] L. Cario et al, *Adv. Mater.*, **22**, 5193 (2010).
- [2.1.4] C. Vaju et al, *Adv. Mater.*, **20**, 2760 (2008).
- [2.1.5] V. Guiot et al, *Nat. Commun.*, **4**, 1722 (2013).
- [2.2.1] M. Imada et al, *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039 (1998).
- [2.2.2] A. Georges et al, *Rev. Mod. Phys.*, **68**, 13 (1996).
- [2.2.3] M. Rozenberg et al, *PRL*, **75**, 105 (1995).
- [2.2.4] P. Limelette et al, *Science*, **302**, 89 (2003).
- [2.2.5] K. Held et al, *PRL*, **86**, 5345 (2001).

Capítulo II

Técnicas experimentales

3. Síntesis de las muestras

Se realizaron las síntesis de dos familias de calcogenuros en el laboratorio de armado de muestras de CAC-CNEA (Centro Atómico Constituyente, Comisión Nacional de Energía Atómica) bajo la dirección de la Lic. Griselda Polla, utilizando la técnica de reacción en estado sólido [3.1]. Para las composiciones iniciales, se usaron elementos de alta pureza de Fe, Te, Se y S (Alfa Caesar 99.99%). Las síntesis obtenidas fueron: la familia $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (FTSe) con $x = 0.5$ y $x = 0.25$, donde se obtuvieron cerámicos y cristales, y la nueva familia $\text{FeTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ (FTSeS) con las siguientes composiciones: $(x, y) = (0, 0.12); (0.1, 0.1); (0.25, 0.06); (0.3, 0.05); (0.4, 0.02)$ y $(0.45, 0.01)$, donde se obtuvieron cerámicos. Cabe destacar que son todos reemplazos isovalentes.

Para esta nueva familia, los valores de “x” e “y” elegidos, tuvieron como objetivo estudiar el desorden asociado al radio iónico. El valor medio del radio iónico se define como:

$$\langle R_{ch} \rangle = \sum x_i R_i, \quad \text{ec. (3.1)}$$

donde x_i es la fracción de ocupación de cada calcogenuro y R_i es su correspondiente radio iónico. Al variar la combinación de elementos Te, Se y S presentes en las muestras, se produce una variación del valor medio del radio iónico y se modifica el grado de desorden definido como:

$$\sigma = \sqrt{(\sum x_i R_i^2 - \langle R_{ch} \rangle^2)} \quad \text{ec. (3.2)}$$

El propósito de la elección de las composiciones fue mantener el radio iónico constante y así, variar el desorden de forma controlada. El radio medio iónico para realizar las muestras, se eligió alrededor de los $(2.12 \pm 0.03) \text{ \AA}$, que corresponde al radio máximo de la muestra con mayor T_c en la serie. En el apartado “Resultados y discusiones” se muestran los valores finales obtenidos del desorden para cada muestra (ver tabla 7.3.1).

Para complementar el estudio de la familia FTSe se obtuvieron cristales a través de una colaboración realizados por el Dr. Dariusz Jakub Gawryluk del Instituto de Física de la Academia de Ciencias de Polonia, agregando a dicha familia la muestra con $x = 0.35$.

Para las síntesis se realizaron dos tratamientos térmicos a 750°C en ampollas de cuarzo en vacío. El primer tratamiento térmico fue lento, alcanzando 750°C en un lapso de 24 hs y luego se estabilizó la temperatura en este valor durante 12 hs adicionales. El segundo tratamiento fue más rápido, llegando a 750°C en un período de 12 hs. Luego de este paso, se realizaron pastillas con el polvo obtenido, utilizando un pastillero al cual se le aplica presión con una prensa hidráulica. El sinterizado final se realizó a 720°C durante 1 hora para las muestras cerámicas y durante 2 horas a 800°C para los cristales.

En el caso de la muestra GaTa_4Se_8 (GTS) se utilizaron cristales realizados por Drs. B. Corraze, E. Janod y L. Cario [3.2] del Instituto de Materiales “Jean Rouxel” de la Universidad de Nantes, los cuales se sintetizaron con la técnica de reacción en estado sólido, obteniendo muestras monocristalinas de tamaño típico en el rango de 30 a $300 \mu\text{m}$ [3.3]. Para las mediciones de presión se utilizaron diferentes muestras del mismo lote, dado que el proceso de aplicación de presión es destructivo y en nuestro caso fue necesario repetir varias mediciones en la región de interés.

4. Caracterización estructural, morfológica y composicional

Para la caracterización de las muestras de las dos familias se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX), SEM (“scanning electron microscopy”) y EDX (“Energy-

Dispersive X-ray spectroscopy”). En el apéndice A y B, respectivamente, se detallan el funcionamiento de estas técnicas.

La difracción de Rayos X se realizó en CAC-CNEA en el laboratorio a cargo del Dr. Daniel Vega y la técnica Alicia Petragalli. El difractómetro utilizado fue un EMPYREAN de PANalytical con un detector PIXcel. En el caso de los cristales obtenidos de la familia FTSe, se midió también con la técnica de cristal único. Las mediciones estuvieron a cargo del Dr. Ricardo Baggio y fueron realizadas también en CAC-CNEA.

Los difractogramas obtenidos para las muestras cerámicas se refinaron utilizando la técnica Rietveld con el programa FullProf ^[4.1]. A partir de los refinamientos de los espectros medidos se obtuvieron los parámetros de celda, las posiciones de los átomos y en los casos donde había más de una fase, se identificó a la misma y se obtuvo el porcentaje de su contribución. Como se esperaba obtener a partir de la bibliografía ^[4.2], las dos familias se refinaron a partir de una estructura tetragonal del tipo $P4/nmm$. En la figura 4.1 se muestra el difractograma con su respectivo refinamiento tomado del trabajo de Awana et al ^[4.2].

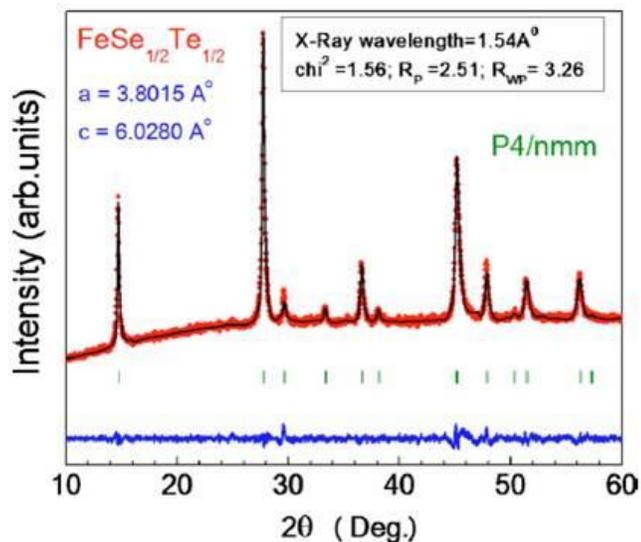


Figura 4.1: Difractograma y refinamiento para el compuesto $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ ^[4.2].

Las mediciones de SEM y EDX se realizaron en el INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial) en el edificio de Mecánica a cargo de la Lic. María Belén Parodi. A partir de las mediciones de SEM se estudiaron la morfología del tamaño de grano en el caso de los cerámicos y las propiedades cristalinas en el caso de los cristales (como por ejemplo que no haya una dirección cristalográfica privilegiada). Por otra parte, la técnica del EDX se utilizó para verificar que los elementos iniciales de las muestras también estén en los compuestos finales, luego de los tratamientos térmicos. A partir del espectro medido en diferentes partes de cada muestra, se pudo hallar el valor real del contenido de los compuestos. Para ello se utilizó el porcentaje en peso de cada uno de los átomos que componían las muestras de las diferentes mediciones realizadas y se comparó con el valor nominal, obteniendo el porcentaje real de cada elemento.

También se caracterizó el cristal $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ con la técnica Mössbauer, en CAC-CNEA a cargo de la Dra. Cinthia Ramos. Las mediciones Mössbauer se llevaron a cabo en un espectrómetro

convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh. Los barridos a temperatura ambiente fueron hechos en dos rangos de velocidades, entre -10 y 10 mm/s y entre -4 y 4 mm/s. A su vez los barridos entre -10 y 10 mm/s fueron medidos, además, a las temperaturas 150 K y 20 K. Los ajustes de los espectros obtenidos se realizaron con el programa Normos ^[4.3] y los valores de corrimiento isomérico (CI) están referidos al del Fe metálico. Una descripción de la técnica podrá encontrarse en el apéndice C.

5. Magnetismo DC y AC

Las mediciones magnéticas tanto continuas (DC) como alternas (AC) a bajas temperaturas se realizaron en un magnetómetro del tipo SQUID MPMS *XL7T* (superconducting quantum interference device), que se encuentran en el Laboratorio de Bajas Temperaturas y que pertenece a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos (RN3M). En el apéndice D se detalla el principio de funcionamiento de dicho magnetómetro. Para el caso de las mediciones de magnetismo DC se midió la magnetización (m) en función de la temperatura (T) y del campo aplicado (H). De acuerdo a los resultados de las curvas m - H , se estudiaron, para algunas muestras, las interacciones magnéticas, utilizando las curvas inversas de primer orden, conocidas como curvas FORC. En el caso de las mediciones magnéticas AC, se realizaron curvas de susceptibilidad alterna (χ_{AC}) en función de la temperatura.

5.1. Magnetización en función de la temperatura y campo magnético

Se realizaron mediciones de m en función de T , siguiendo dos protocolos: zero field cooling (ZFC) y field cool cooling (FC). El primer protocolo consta de enfriar la muestra a una T deseada para el experimento, sin aplicar H y luego de que se estabiliza T se aplica H y se vuelve a aumentar T . Este campo magnético debe mantenerse constante en todo el experimento y durante esta rampa de subida de T se mide m de la muestra. La medición finaliza una vez que se alcanzó la T requerida para el experimento. En el protocolo FC, al contrario que en el caso anterior, se aplica un campo H a una cierta T y luego se realiza la rampa de enfriamiento, manteniendo el H constante. Mientras disminuye T se va midiendo m . El experimento termina cuando se llega a la T mínima deseada.

En general, una medición de m en función de H tiene dos componentes, una reversible y otra irreversible. Los fenómenos reversibles son proporcionales a H y se observan en el ciclo de histéresis de una curva m vs H , como se muestra en la figura 5.1.1.

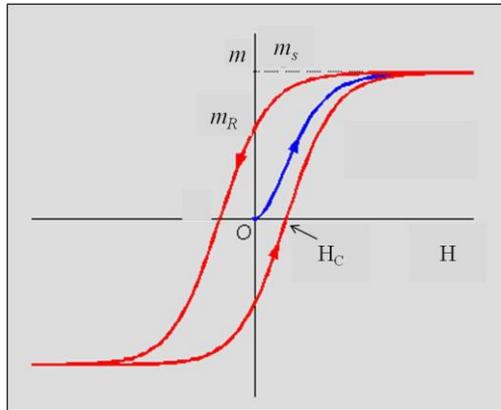


Figura 5.1.1: Curva típica m vs H de un material ferromagnético. En la figura se indican la magnetización remanente (m_R), la magnetización de saturación (m_s) y el campo coercitivo (H_c).

Estos fenómenos son responsables de que al apagar H la magnetización de saturación (m_s) no sea igual a la magnetización remanente (m_R). En cambio los fenómenos irreversibles son los que hacen que la m_R no sea nula. De esta forma, para poder observar la contribución irreversible de m , se mide m_R , donde H es nulo. Por otra parte, existe un valor de campo magnético llamado campo coercitivo, H_c , donde la magnetización de la muestra cambia de signo.

5.2. Curvas inversas de primer orden (FORC)

Para estudiar las interacciones magnéticas de algunas muestras, se utilizó el conocido método que consiste en el análisis de las curvas inversas de primer orden o FORC (“First Order Reversal Curves”).

Las curvas FORC exhibidas en la figura 5.2.1 a) se pueden relacionar con una derivada cruzada de ciertos parámetros de campo, con el objetivo de obtener un diagrama FORC de curvas de nivel o de contorno como se muestra en la figura 5.2.1 b).

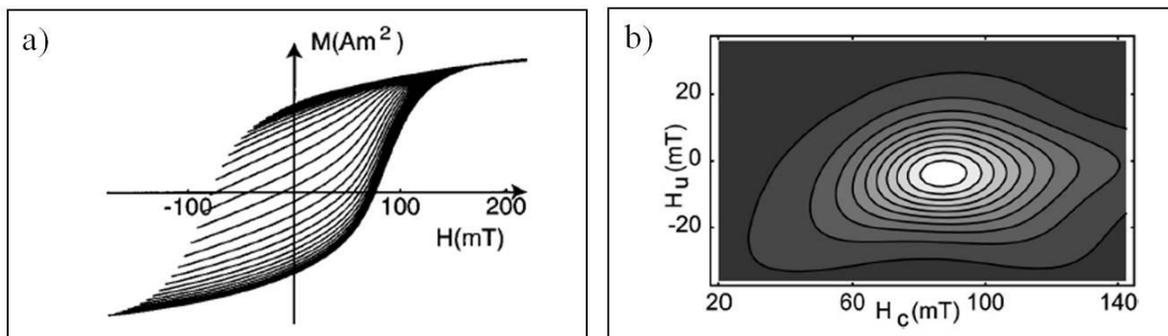


Figura 5.2.1: a) Conjunto de curvas FORC, esquema obtenido del artículo del autor Pike ^[5.2.1], b) Curvas de nivel del diagrama de FORC correspondiente.

Estas curvas de nivel son parecidas al diagrama que se obtiene de la distribución que corresponde al modelo de Preisach ^[5.2.2]. Este modelo fue descrito por F. Preisach en 1935 con el objetivo de describir de forma fenomenológica la histéresis de un sistema. Debido a su falta de

rigurosidad física, fue un modelo bastante criticado por mucho tiempo, pero sirvió como base del método de FORC, el cual se utiliza para estudiar las interacciones magnéticas de algunos sistemas. Pike y colaboradores ^[5.2.1], realizan una discusión sobre las diferencias de ambos métodos. En el apéndice E de esta Tesis se explica brevemente los fundamentos del modelo de Preisach.

El protocolo de medición de una curva FORC comienza con la saturación de una muestra con un campo externo aplicado positivo (H_{sat}). Luego se disminuye el campo aplicado con una rampa decreciente hasta un campo de inversión llamado H_a , el cual debe ser negativo. Seguidamente, se comienza a medir la magnetización a medida que el campo aplicado aumenta hasta llegar a la saturación, que en general en la primera curva de medición $H_{sat} = -H_a$. Se repiten estos ciclados donde cada vez el campo de inversión va disminuyendo con un paso constante y apropiado de acuerdo al detalle de la curva que se quiera obtener ($|H_{a1}| > |H_{a2}| > |H_{a3}| > \dots > |H_{an}|$), pero siempre manteniendo el valor de H_{sat} . En general se necesitan, por lo menos, 50 ciclos de curvas FORC para poder realizar el análisis de interacciones magnéticas con la menor dispersión posible. En la figura 5.2.2 se muestra el esquema de dicha medición.

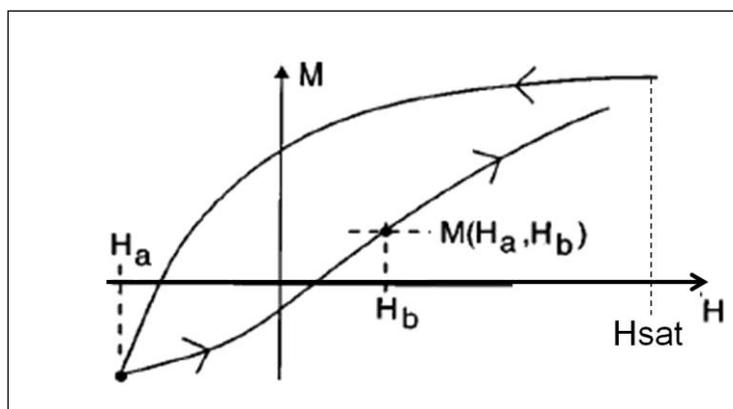


Figura 5.2.2: Esquema de medición de una curva FORC, donde H_a es el campo de inversión, H_b es un campo aplicado durante el proceso y $M(H_a, H_b)$ es la magnetización medida en ese campo H_b con el correspondiente campo de inversión H_a .

La magnetización medida a un dado campo aplicado H_b , habiéndose alcanzado el campo de inversión H_a , se denota $M(H_a, H_b)$, donde $H_b \geq H_a$ y la distribución de FORC se define como:

$$\rho(H_a, H_b) = -\frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b} \quad \text{ec. (5.2.1)}$$

Para graficar la distribución de FORC, $\rho(H_a, H_b)$, es más conveniente realizar un cambio de coordenadas de $\{H_a, H_b\}$ a $\{H_c = (H_b - H_a)/2, H_u = (H_a + H_b)/2\}$. Un diagrama de FORC es una curva de nivel o de contorno de la distribución de FORC con H_c (campo coercitivo) en el eje “x” y H_u (campo de interacción) en el eje “y”. Un ejemplo de diagrama de FORC es el que se muestra en la figura 5.2.1 b). De acuerdo al aspecto de las curvas de nivel se puede analizar las interacciones magnéticas del sistema.

En el artículo de los autores Pike et al ^[5.2.1], muestran como ejemplo, a partir de simulaciones, el diagrama de FORC para un conjunto de partículas de un solo dominio no interactuantes (ver figura 5.2.3) e interactuantes (ver figura 5.2.4 a).

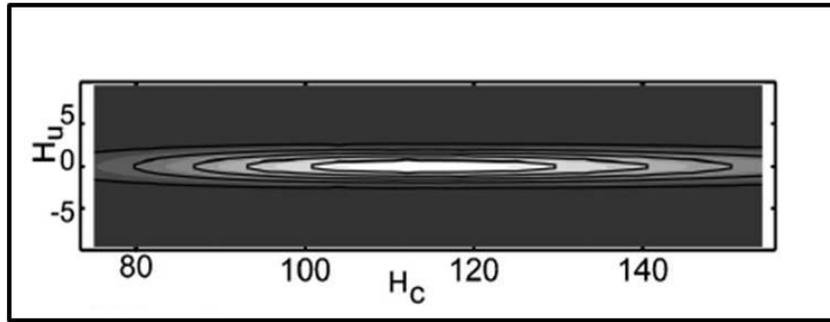


Figura 5.2.3: Diagrama FORC para un conjunto de partículas de un solo dominio no interactuantes.

De acuerdo a la figura 5.2.3, en el caso de un monodominio de partículas no interactuantes, la distribución es angosta y centrada en $H_u=0$. En cambio, cuando se tiene interacciones magnéticas, los contornos se expanden de forma vertical, como se muestra en la figura 5.2.4 a). Para este tipo de interacción, los autores ^[5.2.1] describen al mismo como un H_u alineado con H , que es constante en cada sitio pero que varía aleatoriamente de una partícula a otra y cuya distribución es una Gaussiana centrada en el cero. Si bien, este modelo de campo de interacción local, cuyo módulo y signo cambia aleatoriamente de un sitio a otro, no es estrictamente un campo dipolar, se lo puede tomar como una buena aproximación al mismo, dado que comparten similitudes.

Otro escenario posible que plantean los autores, es el de un campo de interacciones medio, que es proporcional a la magnetización de la muestra, y que representan como una constante k por la magnetización. En este caso, las características del efecto de dicho campo son que el pico de la distribución de FORC se desplaza de $H_u=0$ y las curvas de contorno pueden llegar a tener una pendiente de elongación, que puede ser tanto negativa ($k < 0$) como positiva ($k > 0$). Este modelo de campo de interacción se representa en la figura 5.2.4 b).

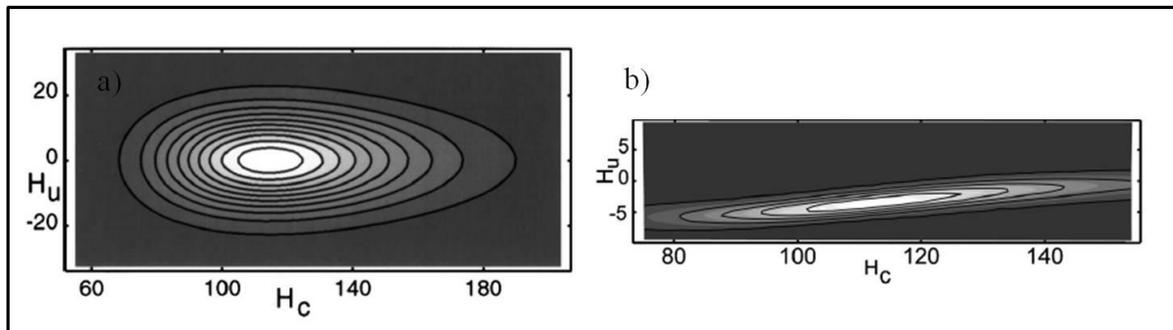


Figura 5.2.4: a) Diagrama FORC para un conjunto de partículas de un solo dominio interactuantes mediante un campo de interacción local. b) Diagrama de FORC para un conjunto de partículas monodominio interactuantes mediante un campo de interacción medio.

De esta forma, se destaca que a partir del aspecto de las curvas de nivel de los diagramas de FORC se puede analizar y distinguir si el campo de interacciones se trata de un campo local, (con las mismas características de un campo de interacción dipolar) o si el campo de interacciones es un campo medio.

En los diagramas de FORC, también se puede observar una estructura de dos picos, asociados a la existencia de dos mecanismos diferentes en el proceso de magnetización del sistema. De forma análoga, cuando la distribución manifiesta varios picos alineados sobre el eje H_c , esto puede ser producto de la existencia de agregados de partículas con diferentes campos de inversión promedio ^[5.2.3].

5.3. Susceptibilidad AC

Para realizar la medición de la susceptibilidad alterna (χ_{ac}) ^[5.3.1] se aplica un campo alterno a la muestra $H_{ac}(t) = H_0 \cos(\omega t)$, el cual induce una corriente $\vec{J}(\vec{r}, t)$ dependiente del tiempo y por lo tanto, una magnetización $\vec{M}(t)$ dependiente del tiempo también. La expresión de la magnetización es:

$$\vec{M}(t) = \frac{1}{V} \int \frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{J}(\vec{r}, t) d^3 r \quad \text{ec. (5.3.1)}$$

Expresando la magnetización resultante $\vec{M}(t) = M_z(t)$ en términos de una serie de Fourier, se obtiene:

$$M_z(t) = H_0 \sum_{n=1}^{\infty} (\chi'_n \cos n\omega t + \chi''_n \sin n\omega t), \quad \text{ec. (5.3.2)}$$

donde χ'_n y χ''_n son los coeficientes que definen χ_{ac} , cuyas expresiones son:

$$\chi'_n = \frac{\omega}{\pi H_0 V} \int_0^T M_z(t) \cos(n\omega t) dt \quad \text{ec. (5.3.3)}$$

$$\chi''_n = \frac{\omega}{\pi H_0 V} \int_0^T M_z(t) \sin(n\omega t) dt \quad \text{ec. (5.3.4)}$$

En general, para obtener la susceptibilidad alterna se mide χ'_1 y χ''_1 , que son las respuestas a la frecuencia fundamental y son las denominadas componentes real e imaginaria de una susceptibilidad compleja $\chi_{ac} = \chi'_1 + i\chi''_1$.

La disipación de energía en los materiales SC ocurre, principalmente, debido a pérdidas por histéresis. Las pérdidas AC están definidas como el área de la curva de histéresis:

$$W_D = \mu_0 \int_0^T H_{ac}(t) \frac{\partial M_z(t)}{\partial t} dt \quad \text{ec. (5.3.5)}$$

Reemplazando la ec. (5.3.2) en ec. (5.3.5) e integrando se obtiene:

$$W_D = \mu_0 \pi H_0^2 \chi''_1 \quad \text{ec. (5.3.6)}$$

De esta manera, se deduce que la pérdida de energía por histéresis tiene relación con la componente imaginaria de la susceptibilidad χ''_1 .

En cambio, la energía magnética de la muestra está relacionada con la componente real χ'_1 :

$$W_M = \frac{1}{T} \int_0^T H_{ac}(t) B(t) dt = \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 (\chi'_1 + 1) \quad \text{ec. (5.3.7)}$$

Como en el estado normal el campo magnético penetra en la muestra, entonces la energía magnética es $W_M = \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2$, ya que $\chi' \cong 0$. Por otra parte, si se considera que la muestra se encuentra en estado Meissner, la energía es nula $W_M = 0$ y $\chi' = -1$ (diamagneto perfecto). De esta forma, χ'_1 indica la capacidad del material para apantallar el campo magnético, mientras que χ''_1 sirve para indicar las pérdidas por disipación de la muestra.

Típicamente, estando en el régimen superconductor, al aumentar la temperatura T o el campo magnético continuo H_{dc} , χ'_1 varía monótonamente desde -1 a 0, valores que indican el estado diamagneto perfecto o normal de la muestra, respectivamente. Y χ''_1 se separa del 0, alcanzando un máximo que coincide con la penetración del flujo magnético, para luego volver a 0. Esta respuesta se puede modificar cambiando la amplitud y la frecuencia del campo alterno H_{ac} .

En la figura 5.3.1 se muestra una curva típica de χ_{ac} en función de T para la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO).

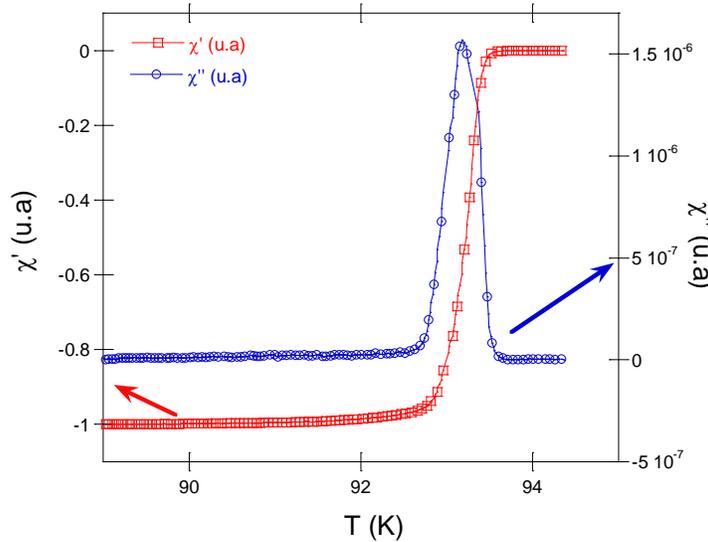


Figura 5.3.1: χ'' y χ' vs T para la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ medido a una frecuencia de 90.6 kHz.

Se observa en la figura 5.3.1 que en la mitad de la caída del apantallamiento de la muestra, dado por la componente χ' , coincide con el máximo de la componente χ'' , asociado a la máxima penetración del flujo magnético en la muestra.

6. Medición de propiedades bajo presión

La técnica de aplicación de altas presiones es un método importante para el estudio de las propiedades de los materiales, dado que modifica el volumen de los mismos, y por lo tanto, las distancias interatómicas, los enlaces y las interacciones que suelen determinar las propiedades de los compuestos. Además, la aplicación de altas presiones puede generar transiciones de fases

estructurales, electrónicas y muchos otros fenómenos interesantes de los materiales ^[6.1-6.2]. En nuestra Tesis se aplicaron presiones para estudiar la dependencia de ρ con la temperatura, lo cual permitió observar el efecto de la presión en las propiedades de transporte y superconductoras de las muestras. También, en colaboración con el Dr. Gastón Garbarino del ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) Grenoble, Francia, se realizaron mediciones estructurales bajo presión a través de DRX sobre una de nuestras muestras. Por último, se aplicó presión en el estudio de la magnetización, a través de una celda hidrostática diseñada y montada en nuestro laboratorio. En este último estudio se llegó a una etapa preliminar, pudiendo caracterizar la celda de presión.

6.1. Resistividad

Se realizaron mediciones de ρ en función de la temperatura en un rango de 4 K a 300 K, utilizando el método de medición a cuatro terminales. Este método, como lo indica el nombre, tiene cuatro contactos sobre la muestra y consiste en aplicar corriente sobre dos de los contactos mientras se mide la caída de voltaje en los otros dos. La figura 6.1.1 muestra el esquema típico de medición a cuatro terminales ^[6.1.1].

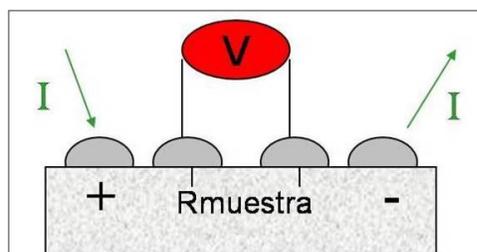


Figura 6.1.1: Esquema del método de medición a cuatro terminales.

La figura muestra que en los contactos más externos es donde se aplica la corriente y en los contactos del medio es donde se mide la tensión. Con esta forma de medición, se evita medir la resistencia de los contactos, R_+ y R_- , y se logra medir sólo la resistencia de la muestra R_{muestra} , que es la información buscada. De esta manera, el valor de ρ se obtiene a partir de este método de medición de la resistencia a cuatro terminales con inversión de la corriente y del factor geométrico de cada muestra.

Para poder realizar el experimento bajo presión de estas mediciones de $\rho(T)$, se utilizó una celda cuasi-hidroestática del tipo Bridgman, cuya presión puede llegar a alcanzar hasta 15 GPa. En la figura 6.1.1 se muestra el esquema de la celda.

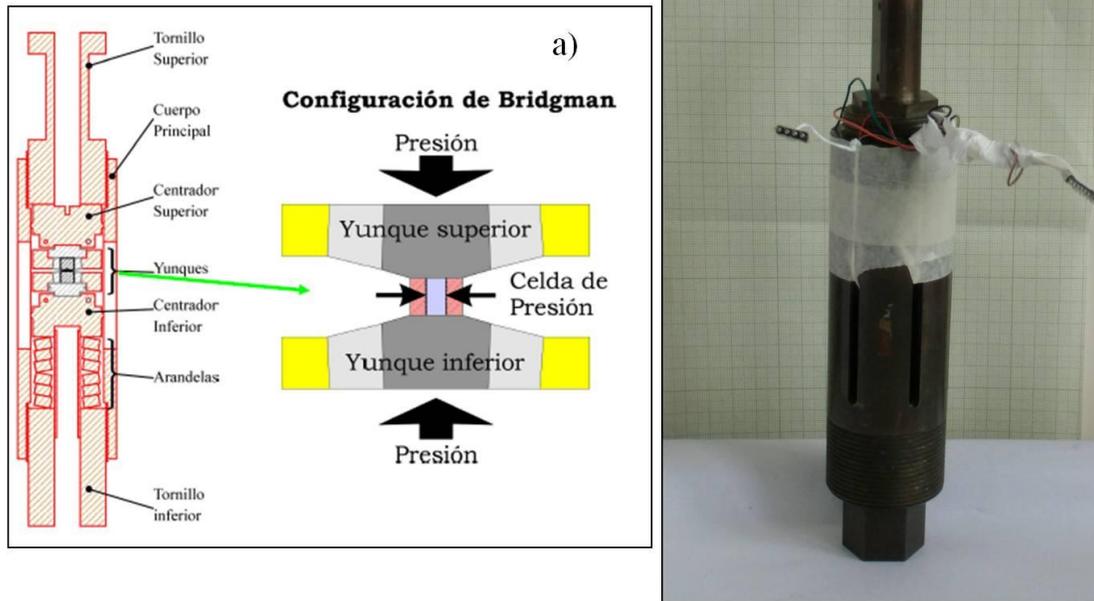


Figura 6.1.2: a) Esquema de la celda cuasi-hidroestática con yunques del tipo Bridgman; b) Foto del cuerpo principal de la celda.

El esquema de funcionamiento de la celda de yunques del tipo Bridgman consiste, fundamentalmente, en rodear al medio presurizante por un anillo contenedor, al que se le aplica una fuerza de forma axial a través de los yunques inferior y superior (ver fig. 6.1.2 a). Es en este medio donde se coloca la muestra a medir. Los yunques son de diamante, permitiendo alcanzar presiones de hasta 15 GPa sin deformaciones plásticas o rupturas. El cuerpo principal de la celda es de cobre-berilio (Cu-Be), cuya dureza es adecuada para las tensiones mecánicas que implica esta técnica, tiene dos soportes roscados en sus extremos, donde se colocan dos pistones. En la parte inferior tiene un sistema de arandelas que permite absorber las contracciones térmicas, minimizando las variaciones de presión sobre la muestra. Sobre el pistón superior es donde se aplica la fuerza mediante una prensa, cuya deformación se fija mediante una tuerca enroscada en el cuerpo principal (ver fig. 6.1.2 b).

En la figura 6.1.3 se muestra el detalle del armado de la celda de presión sobre la superficie del yunque inferior.

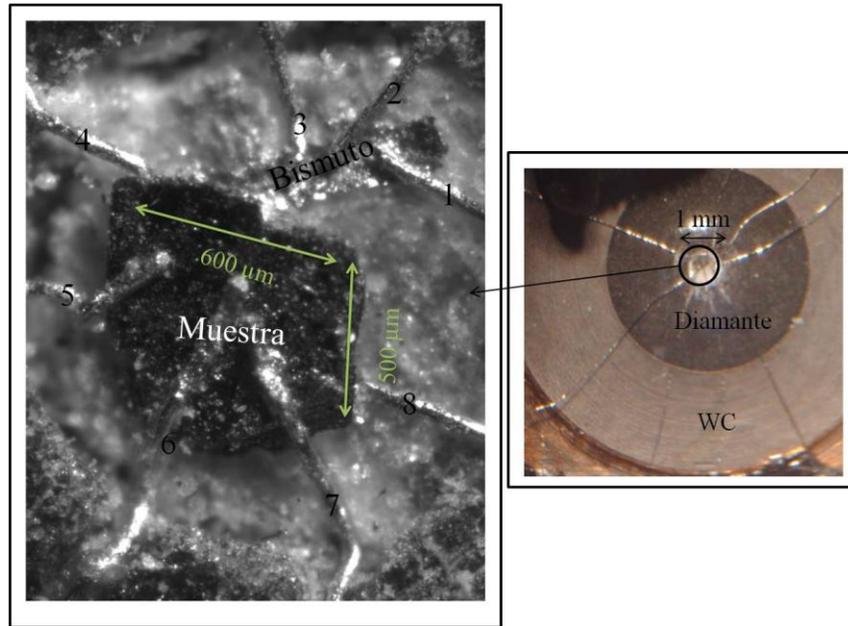


Figura 6.1.3: Foto del armado de la celda de alta presión, donde se distingue la superficie del diamante contenido en un disco de carburo de tungsteno (WC). Se exhibe el detalle la muestra con el manómetro utilizado (bismuto).

En el centro del yunque se coloca un anillo de pirofilita de 1 mm de diámetro interior y 2 mm de diámetro exterior y de 140 μm de espesor. Dentro del mismo se coloca el medio presurizante, que en nuestro caso es un disco de esteatita de 1 mm de diámetro (para que entre en el anillo de pirofilita) y 70 μm de altura, en donde se apoyará la muestra a medirse. En la fotografía mostrada se aprecia a la muestra $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ cuya dimensión es de (600x500x100) μm . También se coloca un manómetro, que para este armado se utiliza bismuto, donde la elección del material está dada por el rango de presiones que se quiere alcanzar. Sobre la muestra y el manómetro se apoyan ocho cables de platino (Pt), por los que se inyectará corriente y se medirá la caída de tensión, empleando el método de medición a cuatro terminales. Ambos materiales están apoyados sobre la capa de esteatita. Para finalizar el armado de la celda se coloca otra tapa de esteatita, rodeando ambos materiales con el medio presurizante.

En cuanto al manómetro, es importante destacar que el bismuto tiene diferentes fases, y en la fase IV es recién donde la T_c decrece linealmente con la presión. Alrededor de los 5.2 GPa, la T_c es de aproximadamente 6.9 K ^[6.1.2]. Para la región de altas presiones, de 10 a 35 GPa, el bismuto se halla en la fase VI, donde la T_c decrece de 8 a 7 K con el aumento de la presión ^[6.1.3]. Para el rango de bajas presiones (menores 5.2 GPa) se extrapolan los resultados, pudiendo obtener las presiones ejercidas en todo el rango del experimento a través del corrimiento de la T_c del bismuto con la presión.

Para las mediciones realizadas con el cristal GTS, se utiliza un anillo de pirofilita mayor que en el armado anterior: de 2 mm de diámetro interno y 3 mm de diámetro externo y con un espesor de 250 μm ; permitiendo, de esta forma, llegar a presiones del orden de 8 GPa. Como manómetro se utiliza plomo (Pb), debido a que el rango de presiones estudiado es menor que para el caso anterior. La T_c del plomo ocurre a los 7.15 K a presión ambiente, y luego se corre a T menores a

medida que aumenta la presión [6.1.4]. En la figura 6.1.4 se muestra la foto del montaje de la muestra GTS dentro de la celda de presión.

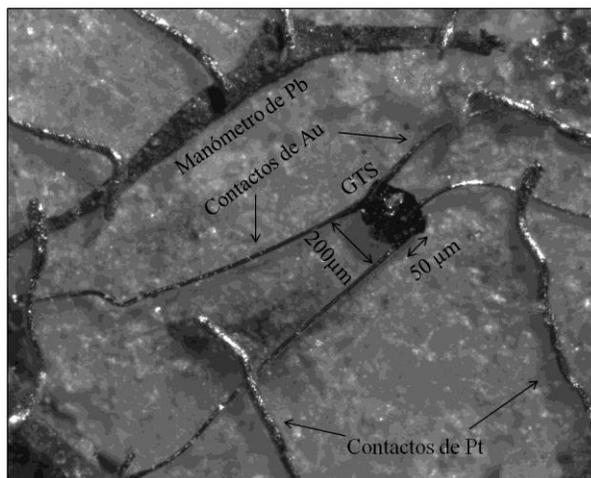


Figura 6.1.4: Muestra GTS, con los correspondientes contactos y el manómetro de plomo.

Se puede observar la muestra GTS de tamaño (200x50x50) μm, la cual al ser tan pequeña, se le colocaron previamente cuatro cables de oro (Au). Este arreglo fue realizado en Francia por los Dres. B. Corraze, E. Janod y L. Cario, como se mencionó en el apartado de síntesis. Luego, nosotros realizamos el montaje dentro del anillo de pirofilita, donde se ponen ocho contactos de Pt, de los cuales cuatro de ellos estaban en contacto con los cables de Au de la muestra y los otros cuatro restantes estaban sobre el manómetro de Pb, como se puede observar en la figura 6.1.4. El resto del armado es similar al descrito en el caso anterior.

Para ambos casos, luego de la realización del montaje de la celda de presión, se deposita el conjunto yunque -celda de presión, dentro del cuerpo de la celda cuasi-hidroestática. Seguidamente, se coloca por arriba el yunque superior, para finalmente, sellar el armado colocando el tornillo superior, con el que se fija la deformación realizada al aplicar una fuerza con una prensa.

Las mediciones de $\rho(T)$ se realiza colocando la celda cuasi-hidroestática en una caña de acero inoxidable, donde se tienen los conectores con los cables pertinentes para realizar las mediciones de ρ y temperatura. El conjunto celda más crióstato se monta sobre un sistema automático, el cual se deposita dentro del termo con helio (He). En la figura 6.1.5 se muestra la fotografía del sistema de medición.

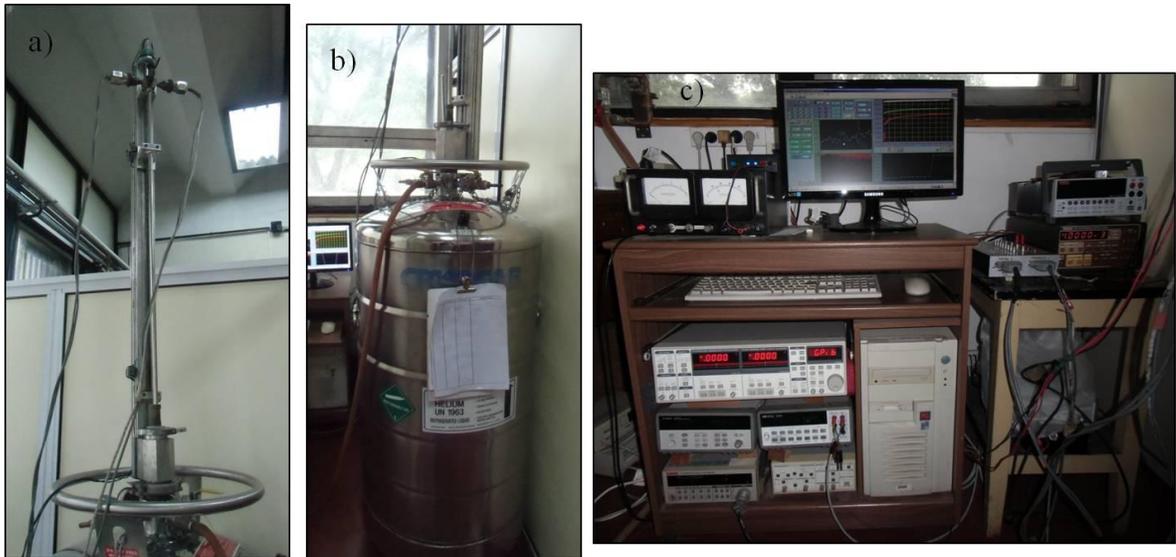


Figura 6.1.5: a) Crióstato de acero inoxidable montada en el sistema automático (de aluminio); b) termo con He utilizado para alcanzar temperaturas cercanas a los 4 K; c) Dispositivos electrónicos utilizados para realizar las mediciones.

En la figura 6.1.5 a) se muestra el crióstato de aluminio donde se monta la celda en el extremo inferior. No se puede observar la celda, dado que ya está sumergida dentro del termo, pero se observa el sistema de montaje automático por el cual la caña descenderá a un paso controlado en un termo con He (ver fig. 6.1.5 b), pudiendo medir ρ de la muestra a bajas T. En la figura 6.1.5 c) se muestra los dispositivos electrónicos utilizados para la realizar la medición. Se utiliza una fuente de corriente Keithley 220, un voltímetro Keithley 182 y un multímetro Hewlett Packard 3440 1A, con cual se mide la temperatura. Se mide a través de un programa propio realizado en Laviaw. En la figura 6.1.6 se muestra un esquema de la disposición de los instrumentos para realizar las mediciones.



Figura 6.1.6: Esquema de la disposición de los instrumentos de medición.

Esta figura 6.1.6 se indica con flechas las conexiones de los cables. La medición de temperatura se realizó utilizando un termómetro de glass carbon, adherido con barniz en la parte central del cuerpo de la celda.

6.2. Estructura cristalográfica

Se estudiaron los parámetros estructurales bajo presión a través de la técnica de DRX en el cristal $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, medidos por el Dr. Gastón Garbarino en el sincrotrón del ESRF y el haz de rayos X aplicado con este sincrotrón pertenece a la línea ID27. Las mediciones de DRX aplicando alta presión se realizaron usando una celda de yunque de diamantes (DAC) como se muestra en la figura 6.2.1.

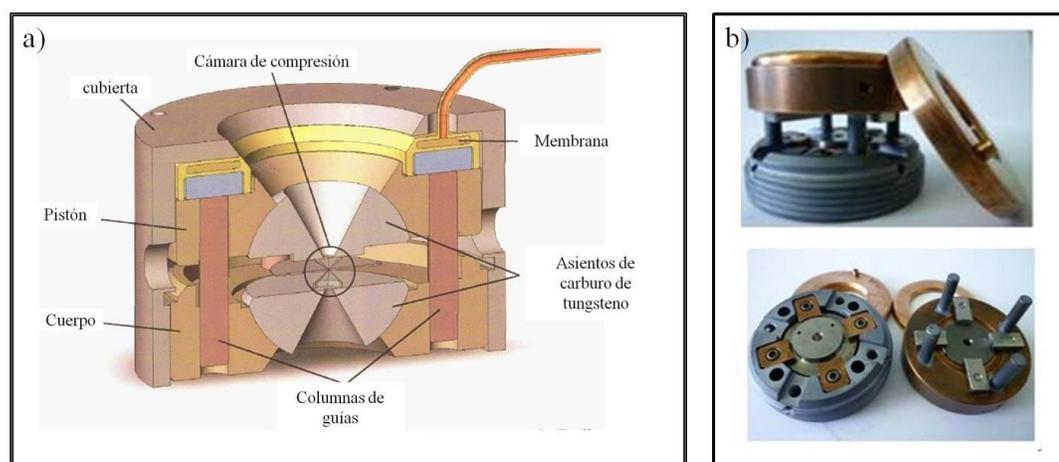


Figura 6.2.1: a) Esquema del DAC donde se detallan las partes que lo componen; b) Imágenes del cuerpo de la celda de 50 mm de diámetro y 32 mm de alto ^[6.2.1].

La muestra se coloca en la cámara de compresión, entre dos diamantes (los cuales fueron previamente cortados para que quede una cara lisa en cada uno de ellos) y es sometida a alta presión cuando se aplica una fuerza a través de los yunques. Para contener a la muestra, ésta se deposita en un orificio dentro de una junta o “gasket” de cobre-berilio (Cu-Be), donde también se coloca el medio compresor. Para nuestras mediciones se utilizó neón. A medida que se le va aplicando diferentes presiones, también se irradia con rayos X a través de los yunques de diamantes, pudiendo medir en simultáneo el difractograma resultante. De esta forma, la importancia de que se utilice diamante, no solo reside en la dureza de este material para la aplicación de altas presiones, sino que el hecho de que sea transparente permite la transmisión de radiación electromagnética. El rango de presión del DAC es de 0.1 GPa hasta 150 GPa.

En la figura 6.2.2 a) se muestra un esquema de la aplicación de la fuerza en la celda y en la figura 6.2.2 b) una foto de los yunques de diamantes y del gasket.

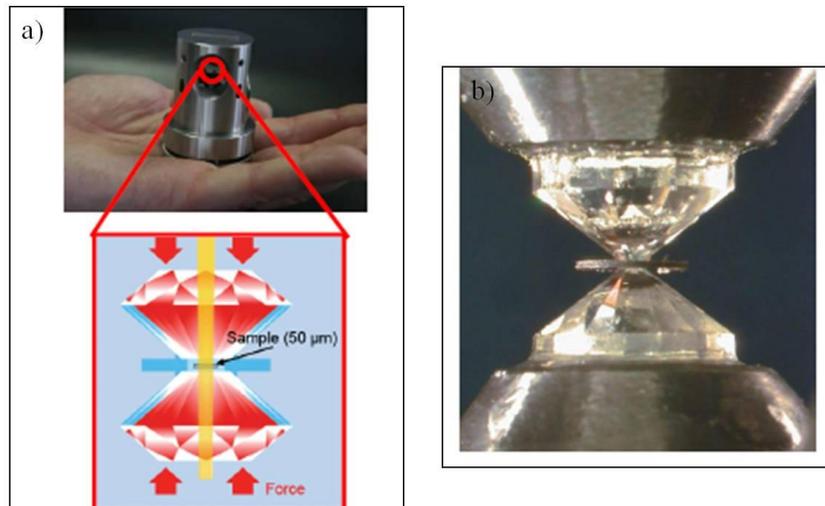


Figura 6.2.2: a) Esquema de la aplicación de la fuerza con los yunques de diamantes sobre la muestra; b) Imagen de los yunques de diamantes y el gasket ^[6.2.1].

En la figura 6.2.2 a) se esquematiza la dirección de la fuerza aplicada sobre la muestra, pudiendo comprimir de igual manera en todas las direcciones. Dado que el tamaño de las muestras que se analizan con este método es del orden de los 50 μm , se necesita que los rayos X sean intensos y focalizados. Los valores típicos de estos haces que se aplican en la línea ID27 son de 2 μm , con longitud de onda de $0.15 < \lambda < 0.4 \text{ \AA}$. Como las mediciones se realizan en cristales, se obtienen espectros típicos de cristal único (ver apéndice A), donde un programa propio al dispositivo analiza los picos de difracción del espectro, obteniendo difractogramas donde se puede refinar la estructura y obtener los parámetros estructurales para cada presión aplicada.

6.3. Magnetización

Para la realización de las mediciones de magnetización, m , bajo presión se construyó una celda hidrostática, cuyas dimensiones se adaptan al SQUID. El esquema y los materiales que se usaron se basaron en la bibliografía ya existente ^[6.3.1-6.3.3].

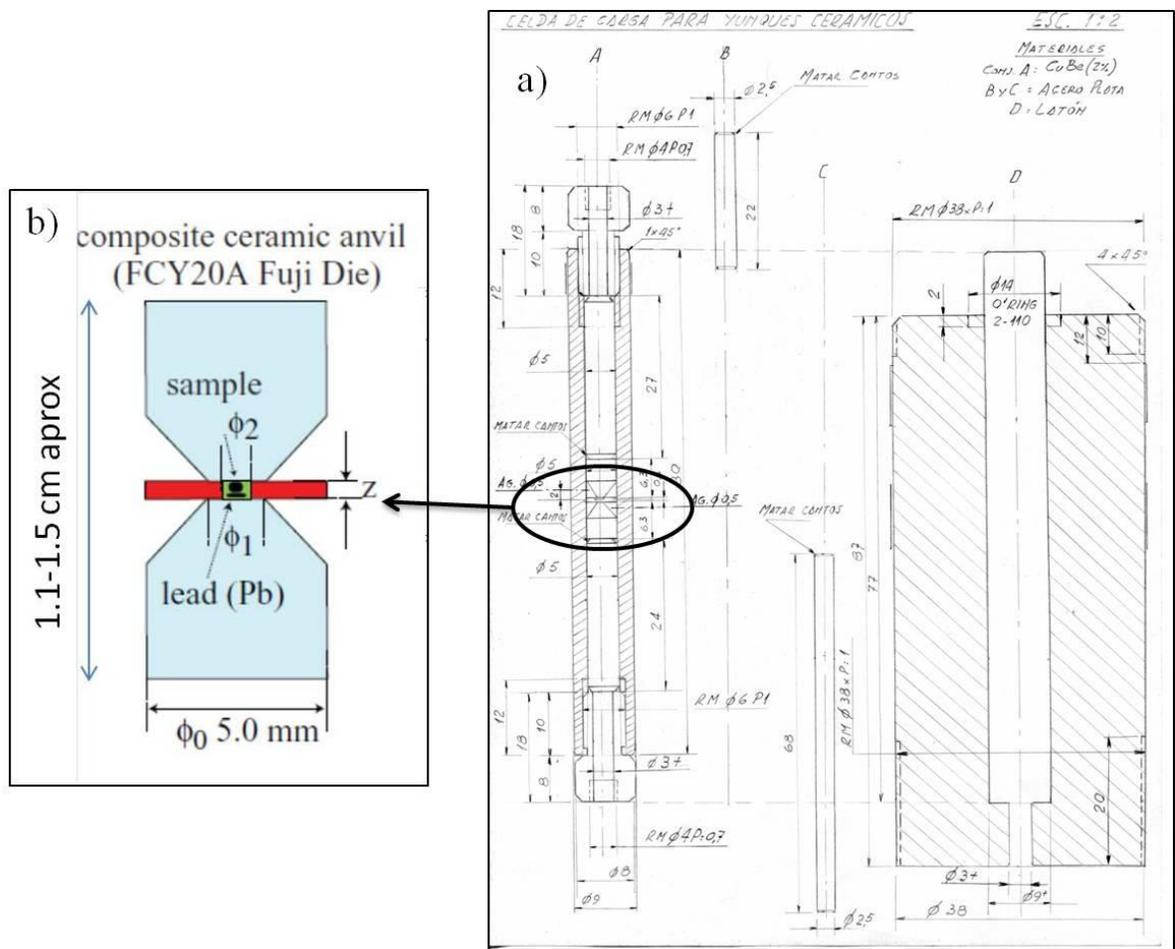


Figura 6.3.1: a) Esquema de la celda de alta presión para el SQUID; b) Detalle de los yunques y el gasket.

En la figura 6.3.1 a) se muestra el esquema de la celda (izq.) y el soporte que se utiliza para realizar el montaje de la muestra (der.), con sus respectivas dimensiones. El diseño de las piezas estuvo a cargo del Ing. Eduardo Pérez Wodtke del Laboratorio de Bajas Temperaturas. También se muestra el detalle de los yunques cerámicos del material FCY20A, que fueron comprados a la empresa japonesa Fuji Die Co (ver fig. 6.3.1 b). De acuerdo a los valores del diámetro de los yunques ϕ_1 se puede alcanzar diferentes presiones. En nuestro caso se poseen dos pares de yunques de diferentes valores: $\phi_{1a} = 1.2$ mm y $\phi_{1b} = 0.6$ mm, donde se esperaría alcanzar una presión máxima de (12.6 ± 0.5) GPa de acuerdo a la bibliografía consultada ^[6.3.2.]. Entre medio de los yunques se coloca una lámina de cobre de espesor $z = 0.3$ mm, utilizada como gasket, y que posee un orificio de diámetro $\phi_2 = 0.3$ mm, donde se coloca la muestra con el manómetro correspondiente. Como medio hidrostático se utiliza glicerina o alcohol isopropílico. En la figura 6.3.2 se muestran las fotos del cuerpo de la celda (fig. 6.3.2 a) y el gasket (fig. 6.3.2 b).

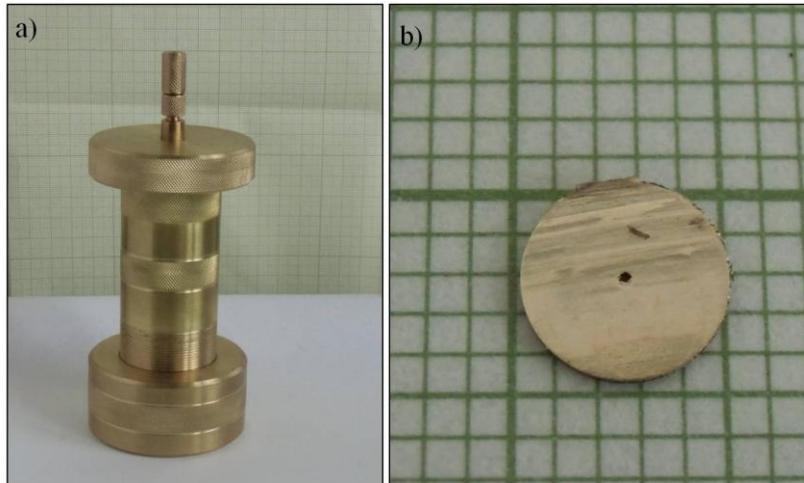


Figura 6.3.2:a) Foto del cuerpo de la celda para el SQUID dentro del soporte; b) Foto del gasket.

Como se observa de la figura 6.3.2 a), la celda se asoma por arriba del soporte, el cual facilita la realización del montaje. En la figura 6.3.2 b) se muestra el gasket con el orificio centrado de un diámetro de 0.3 mm, donde se coloca la muestra, el manómetro y el medio presurizante. Tanto la celda, el soporte y el gasket están hechos de material Cu-Be.

6.3.1 Caracterización de celda de presión hidrostática

Se buscó calibrar la celda de presión hidrostática descrita en el apartado anterior, mediante la medición de la T_c de los siguientes materiales: plomo (Pb) ($T_c = 7.19 \pm 0.04$ K), el superconductor Hg1223 ($T_c = 111.3 \pm 0.03$ K) y la aleación $Nb_{0.40}Zr_{0.60}$ ($T_c = 9.23 \pm 0.03$ K). Para llevar a cabo este estudio, primero se realizó una caracterización de la celda midiendo la señal magnética de los yunques y luego de todo el conjunto de la celda. Para el caso del Pb se logró medir con tres presiones distintas: sin aplicar fuerza con la prensa (P1), aplicando una fuerza de 52 kgf (P2) y con una fuerza de 100 kgf (P3). En la figura 6.3.1.1 se exhibe las curvas $m(T)$ medida con el protocolo FC y aplicando un campo de 10 G.

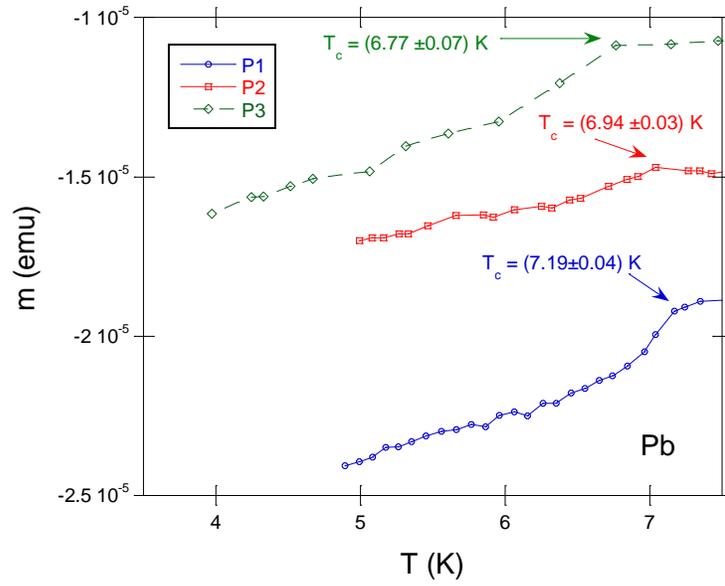


Figura 6.3.1.1: m vs T para el compuesto Pb con tres presiones distintas.

En la figura 6.3.1.1 se muestra que la T_c va disminuyendo a medida que se aplica presión, en concordancia con la bibliografía consultada [6.3.1.1-6.3.1.2]. Utilizando esta misma referencia se correlacionan las T_c medidas con las presiones correspondientes y se obtiene que $P1 = (0 \pm 0.1) \text{ GPa}$, $P2 = (0.5 \pm 0.1) \text{ GPa}$ y $P3 = (0.9 \pm 0.1) \text{ GPa}$, es decir, que se alcanzó a aplicar hasta 1 GPa, aproximadamente con la celda. Así se obtiene la curva de calibración entre la fuerza aplicada (F) y la presión (P) obtenida, como se muestra en la figura 6.3.1.2.

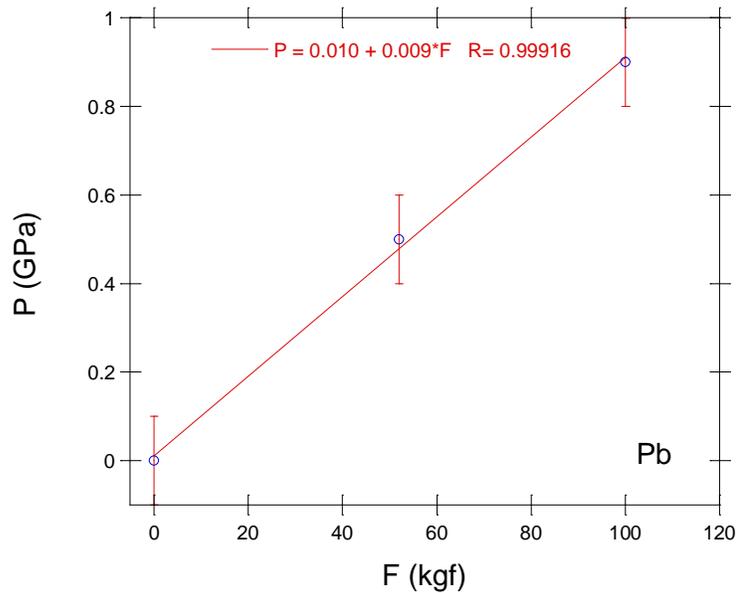


Figura 6.3.1.2: Curva de calibración P vs F para el Pb.

En la figura 6.3.1.2 se muestra la curva de calibración de P vs F para el Pb, donde se obtiene que:

$$P = 0.010 + 0.009 * F \quad \text{ec. (6.3.1.1)}$$

Lamentablemente, luego de la medición con el Pb, la celda comenzó a mostrar una transición en un valor parecido a la T_c de este material, concluyendo que los yunques quedaron contaminados luego de esta medición. Para poder seguir adelante con el estudio, se buscó materiales que tuvieran una T_c mayor que la del Pb, es por esto que se eligieron los compuestos Hg1223 y $\text{Nb}_{0.40}\text{Zr}_{0.60}$. Dado las complicaciones experimentales se logró medir sólo en la aleación $\text{Nb}_{0.40}\text{Zr}_{0.60}$ con tres presiones distintas: sin aplicar fuerza con la prensa (P1), aplicando una fuerza de 200 kgf (P2) y con una fuerza de 450 kgf (P3). En la figura 6.3.1.3 se muestra la medición de m vs T medida con el protocolo FC, donde se aplica un campo de 20 G, para estas tres presiones.

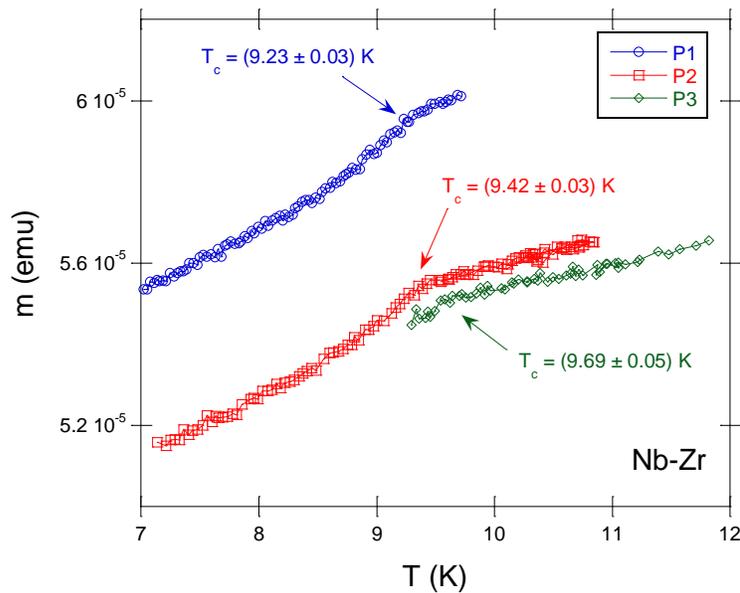


Figura 6.3.1.3: m vs T para el compuesto $\text{Nb}_{0.40}\text{Zr}_{0.60}$ con tres presiones distintas.

De la figura 6.3.1.3, se observan las T_c obtenidas para cada presión aplicada, cuyo valor fue en aumento a medida que se aplica presión. Para determinar el valor de presión correspondiente, de acuerdo a la T_c medida, se buscaron estos datos en la bibliografía. Según los autores Selvamani et al ^[6.3.1.3], se habría alcanzado los 3 GPa, pero el valor de P1 no coincide con el que reportan sin presión. Por lo tanto, se recurrió a los autores H. Kawamara et al ^[6.3.1.4], y se determinó, que según los valores medidos de T_c , la muestra medida correspondería al compuesto $\text{Nb}_{0.30}\text{Zr}_{0.70}$. Dados los datos que reportan en esta bibliografía, se estableció que la equivalencia con las presiones aplicadas son:

- P1 = $(0.3 \pm 0.1) \text{ GPa}$
- P2 = $(1.3 \pm 0.1) \text{ GPa}$
- P3 = $(2.6 \pm 0.2) \text{ GPa}$

Por otra parte, si se utiliza la curva de calibración de la ec. (6.3.1.1) los resultados no coinciden, dando valores mucho mayores para el caso de la calibración. Como se tienen pocos puntos para la curva de calibración, son más confiables los datos de presión obtenidos a través de la bibliografía. Si bien no se llegó a valores altos de presiones como se esperaba, se pudo llegar a medir, como resultado preliminar, presiones de hasta 2.6 GPa.

Muchos puntos quedan por resolver para el uso de la celda. Entre ellos, el hecho de cambiar los yunques para poder medir muestras con una T_c igual o menor a la del plomo y buscar el modo para que no vuelvan a contaminarse. También es necesario evaluar el uso de algún otro medio de compresibilidad distinto a la glicerina o el alcohol isopropílico para poder alcanzar valores mayores de presión.

Referencias del capítulo II

- [3.1] D. Vega et al, *J. Solid State Chem.*, **156**, 2 (2001).
[3.2] V. Ta Phuoc et al, *PRL*, **110**, 037401 (2013).
[3.3] V. Guiot et al, *Chem. Mater.*, **23**, 2611 (2011).
- [4.1] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **192**, 55 (1993)
[4.2] V. P. S. Awana et al, *J. Appl. Of Phys*, **107**, 09E128 (2010).
[4.3] R. A. Brand, Normos program, Internat. Rep. Angewandte Physik , Univ. Duisburg, 1987.
- [5.2.1] Ch. Pike et al, *Journal of Appl. Phys.*, **85**, 9 (1999).
[5.2.2] F. Preisach, *Z. Phys.*, **94**, 277 (1935).
[5.2.3] F.D. Saccone et al, *Phys. Rev. B*, **938**, 313 (2007).
[5.3.1] M. Nikolo, *Am. J. Phys.*, **63**, 57 (1995).
- [6.1] P. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, G. Bell & Son LTD, 1958.
[6.2] M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press Inc, New York, 1996.
- [6.1.1] M. Quintero et al, *Phys. Rev. Letters*, **98**, 116601 (2007).
[6.1.2] N. Lotter y J. Witting, *Europhys. Lett.*, **6**, 659, (1988).
[6.1.3] Y. Akahama et al, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 1979, (1993).
[6.1.4] B. Bireckoven y J. Witting, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **21**, 841, (1998).
- [6.2.1] Gentileza del Dr. Gastón Garbarino.
- [6.3.1] N. Tateiwa et al, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 053906 (2011).
[6.3.2] N. Tateiwa et al, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 053906 (2012).
[6.3.3] N. Tateiwa et al, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 046105 (2013).
[6.3.1.1] J. Thomasson et al, *J. Appl. Phys.*, **68**, 5933 (1990).
[6.3.1.2] B. Bireckoven y J. Wittig, *J. Phys. E*, **21**, 841 (1988).
[6.3.1.3] P. Selvamani et al, *Physica C*, **370**, 108 (2002).
[6.3.1.4] H. Kawamura et al, *Physica B*, **126**, 485 (1984).

Capítulo III

Resultados y discusiones

7. $\text{FeTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ (FTSeS)

7.1. Caracterización: EDX, difracción de rayos X y análisis estructural

Como ya se mencionó en el apartado de síntesis, se realizaron las muestras utilizando la técnica de reacción en estado sólido. Para corroborar que todos los elementos iniciales de las muestras estuvieran luego del tratamiento térmico, se procedió a medir con la técnica EDX sobre las muestras, obteniendo los resultados que se pueden observar en la figura 7.1.1.

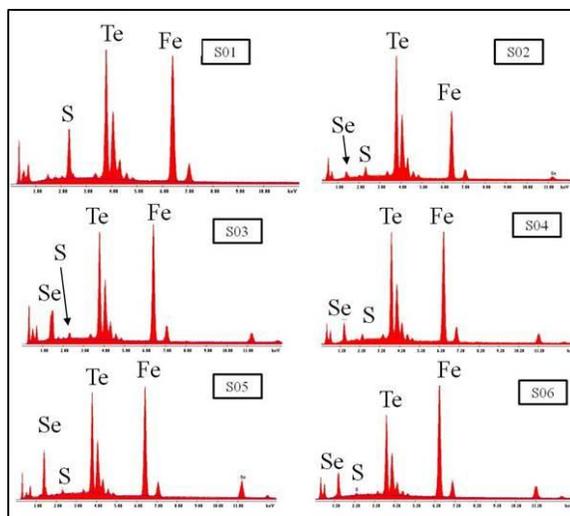


Figura 7.1.1: Espectros de EDX para las muestras S01 a S06.

En la figura 7.1.1 se observa la presencia de los elementos iniciales de las muestras que se midió en los espectros del EDX, concluyendo que ningún elemento del compuesto nominal se volatilizó. Los picos a baja energía pertenecen al carbono y el oxígeno, que son intrínsecos a la técnica. Se midió en diferentes áreas de la muestra, resultando ser homogénea.

En la tabla 7.1.1 se exhiben los nombres de las muestras, con su composición inicial y el valor real obtenido a partir de la técnica de EDX.

Muestras	Composición inicial	Composición por EDX (± 0.02)
S01	$\text{FeTe}_{0.89}\text{S}_{0.12}$	$\text{Fe}_{1.17}\text{Te}_{0.72}\text{S}_{0.28}$
S02	$\text{FeTe}_{0.80}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	$\text{Fe}_{0.88}\text{Te}_{0.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$
S03	$\text{FeTe}_{0.69}\text{Se}_{0.25}\text{S}_{0.06}$	$\text{Fe}_{1.25}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.27}\text{S}_{0.06}$
S04	$\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.05}$	$\text{Fe}_{1.18}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.05}$
S05	$\text{FeTe}_{0.58}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.02}$	$\text{Fe}_{0.92}\text{Te}_{0.50}\text{Se}_{0.46}\text{S}_{0.04}$
S06	$\text{FeTe}_{0.54}\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.01}$	$\text{Fe}_{1.13}\text{Te}_{0.51}\text{Se}_{0.47}\text{S}_{0.02}$

Tabla 7.1.1: Composiciones de la familia FTSeS.

En la figura 7.1.2 se muestran las imágenes SEM de las muestras.

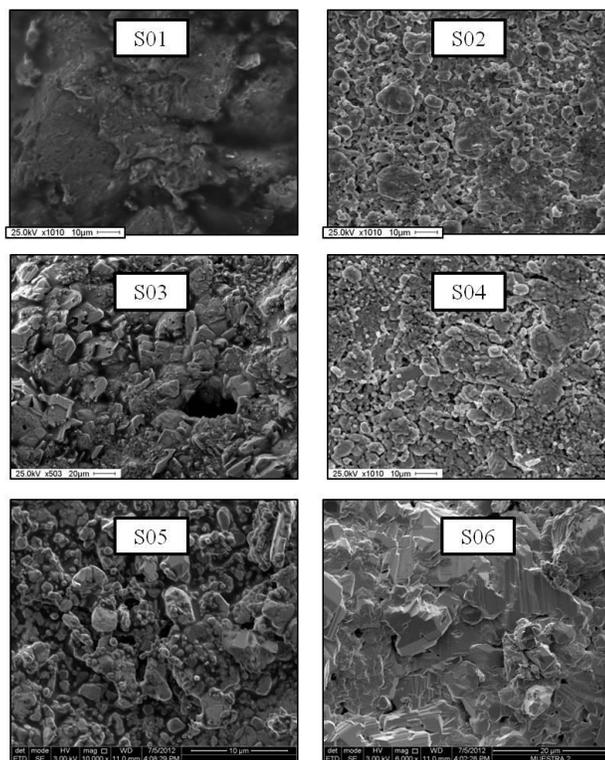


Figura 7.1.2: Imágenes SEM para las muestras S01 a S06.

Se puede notar que las superficies de las muestras están suficientemente pulidas como para poder estimar, de una forma más realista, la cantidad del contenido de la composición de cada muestra por EDX. Las muestras S02 y S04 exhiben similar morfología así como también las muestras S03 y S05. S02 y S04 tienen un tamaño de grano menor a $10\mu\text{m}$, mientras que S03, S04 y S06 tienen un tamaño de grano mayor. La morfología de la muestra S01 es poco definida, lo cual impide determinar el tamaño de grano típico. Se observa que todas las muestras tienen una forma de grano redondeada, excepto la S06, que exhibe una forma de grano con bordes angulares.

En la figura 7.1.3 se muestra un espectro típico de rayos X de los obtenidos para la familia FTSeS. Aquí se exhibe el difractograma de la muestra S05 con su respectivo refinamiento Rietveld. Resultados similares se obtuvieron para las demás muestras de la familia FTSeS.

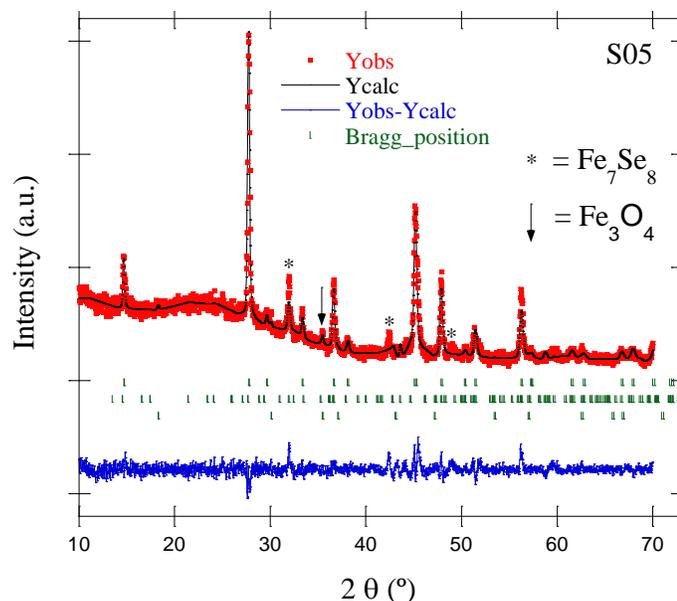


Figura 7.1.3: Difractograma de la muestra S05 (en rojo) y su correspondiente refinamiento Rietveld (línea negra). La diferencia entre los valores observados y los calculados se marcan con una línea azul y las líneas verticales verdes corresponden a las posiciones de Bragg. Las impurezas también se indican.

El refinamiento Rietveld indicó que la fase mayoritaria de las muestras de S01 a S06 se puede considerar de una estructura cristalográfica tetragonal, perteneciente al grupo espacial $P4/nmm$, de acuerdo a la Tabla Cristalográfica^[7.1.1]. Existen picos que no se pueden indexar dentro de esta estructura, lo cual revela la existencia de impurezas. Estas impurezas pertenecen a fases minoritarias: del orden del 4-5% correspondiente a magnetita, Fe_3O_4 (marcada con una flecha) y de un 9-10% de selenuro de hierro, Fe_7Se_8 (identificada con un asterisco). La fase de Fe_7Se_8 se indexó con una estructura hexagonal de grupo espacial $P3_121$, mientras que Fe_3O_4 se lo hizo con una estructura cúbica de grupo espacial $Fd-3m$. Este tipo de impurezas también fueron detectadas por otros autores en estudios previos^[7.1.2-7.1.4], lo cual revela la dificultad de realizar las síntesis de este grupo de familias, sin tener algún tipo de impureza y remarca la sensibilidad de este sistema a la formación de dichas impurezas (ver apartado 1.3 de “Diagrama de fases”).

En la figura 7.1.4 se muestra el pico de mayor intensidad, correspondiente a la reflexión (1,0,1), para todas las muestras.

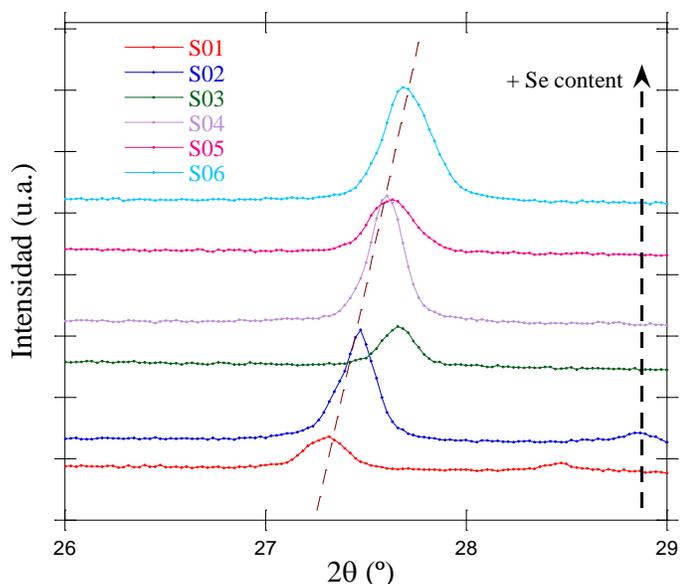


Figura 7.1.4: Reflexión (1,0,1) correspondiente al pico de mayor intensidad para las muestras S01-S06.

De la figura 7.1.4, se pudo observar que los picos desde S01 a S06 se desplazan a ángulos más altos, a excepción de S03 que es la muestra con mayor contenido de Fe, mostrando que el tamaño de celda es menor a medida que la cantidad de Te disminuye. Este resultado se debe a que el tamaño de radio iónico del Te es mucho mayor que el de Se y S. De esta forma, al realizar la sustitución de elementos químicos en las muestras, cuanto menor sea el radio iónico del elemento con el que se sustituye, se tendrá una mayor presión interna, achicando el tamaño de la celda.

Los parámetros estructurales de todas las muestras fueron obtenidos a partir del refinamiento Rietveld. La evolución de los parámetros estructurales a y c con el incremento del contenido de Te, se muestra en la figura 7.1.5.

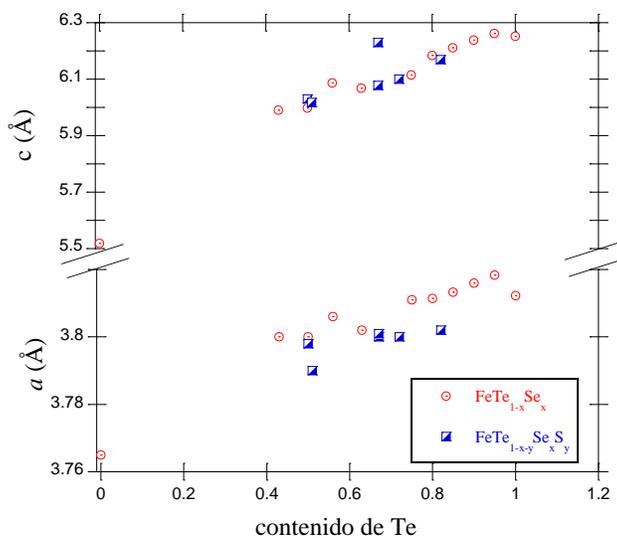


Figura 7.1.5: Parámetros a y c en función del contenido de Te para las muestras de FTSeS. Para comparar se agregan las muestras de la familia $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (FTSe) de la bibliografía [7.1.5 - 7.1.8].

En la figura 7.1.5 se compararon los resultados obtenidos de FTSeS con las muestras de la familia FTSe, cuyos parámetros cristalográficos fueron extraídos de bibliografía [7.1.5-7.1.8]. Se observó, al igual que en la figura 7.1.4, que los parámetros a y c disminuyen a medida que el contenido de Te presente en las muestras decrece, resultado similar al obtenido en la familia de FTSe. Nuevamente, para la muestra S03, se midió un valor alto del parámetro de celda c , al que se puede asociar con exceso de Fe presente en dicha muestra, que según estudios previos [7.1.9] ocupa un sitio intersticial en la celda (ver Tabla 7.1.1).

7.2. Mediciones de resistividad y magnetización

La resistividad en función de la temperatura para la familia FTSeS se muestra en la figura 7.2.1.

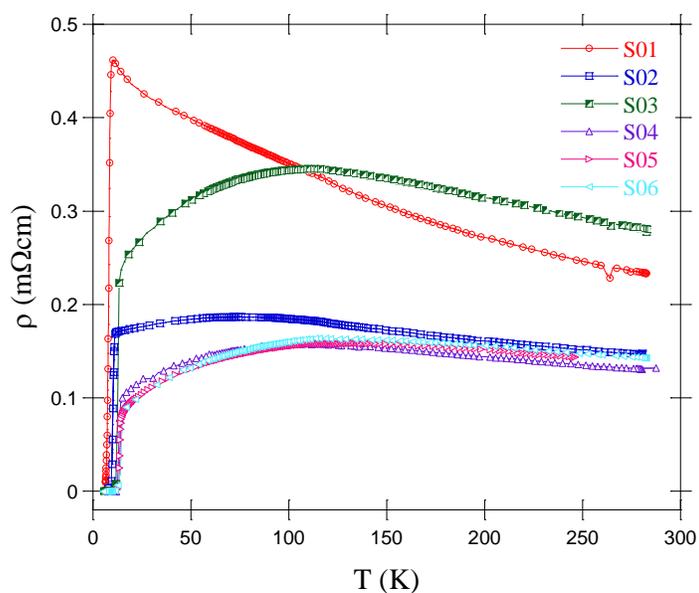


Figura 7.2.1: ρ vs T para las muestras S01-S06.

Se observa que a temperaturas mayores a 150 K, las muestras exhiben un comportamiento tipo semiconductor y en particular, para las muestras S02 a S06 también se destaca un máximo, seguido de un comportamiento metálico a medida que la temperatura disminuye. Sólo la muestra S01 se mantiene aislante de forma monótona hasta antes de la transición. Esta particular conducción metálica observada a bajas temperaturas, con una pendiente que crece a medida que decrece la temperatura, es característica de muchos SCFe. Se verificó que este comportamiento metálico se desarrolla por debajo del límite de BM, estimando de forma aproximada el ρ_{MIR} (ver apartado 1.6). Para ello se asumió una superficie de Fermi esférica y una densidad de portadores entre $1 \cdot 10^{20}$ - $6 \cdot 10^{20}$ [7.2.1], dando como resultado $\rho_{\text{MIR}} \approx 2$ - 6 mΩcm. Como los valores medidos de ρ de los compuestos FTSeS (0.2 a 0.4 mΩcm) están por debajo de este límite, es consistente nuestro análisis sobre que el comportamiento del NFL se desarrolla en un régimen RQP. La presencia del estado SC impide verificar la existencia de un régimen de FL a bajas temperaturas. Para ello, sería necesario deprimir la superconductividad aplicando campos magnéticos, $H > H_{c2}$ y verificar si la resistencia eléctrica tiene una dependencia en T^2 a bajas temperaturas.

Los valores menores de ρ se obtuvieron para las muestras S04 a S06, que corresponden a la de menor contenido de Te (ver Tabla 7.1.1), y son similares a los medidos para la familia de FTSe de la bibliografía [7.2.2]. Para la muestra S03 se registró un valor más alto de ρ que para las demás muestras, cuyo valor no era el esperado debido a su contenido de Te, pero es probable que esto sea consecuencia del exceso de Fe intersticial presente en la muestra.

En la figura 7.2.2 se muestran en detalle las T_c presentes en todas las muestras.

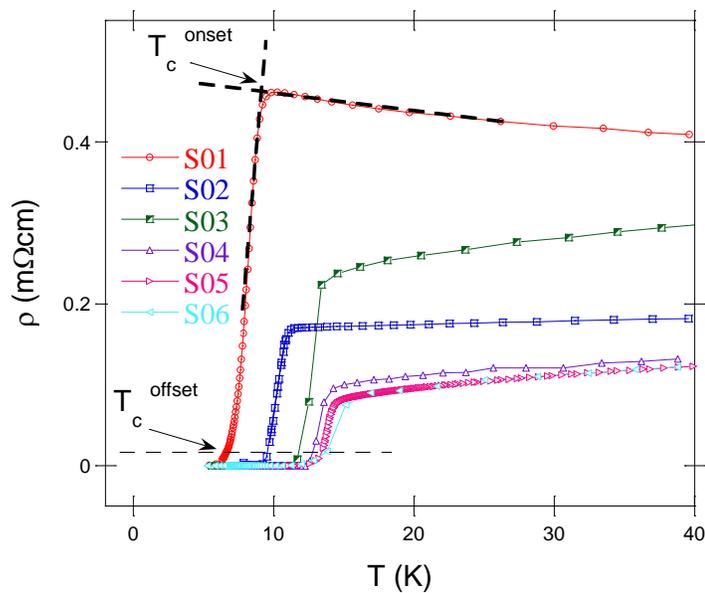


Figura 7.2.2: Detalle a bajas temperaturas de ρ vs T para las muestras S01-S06.

Se definió la T_c^{onset} como la temperatura donde se halla la intersección de dos líneas extrapoladas, una determinada a partir de la curva de ρ en el estado normal justo por encima de la T_c y la otra trazada en la parte más empinada de esta curva en el estado SC y la T_c^{offset} como la temperatura donde ρ cae al 5% del valor que tiene en T_c^{onset} (ver fig. 7.2.2). Este criterio para medir la T_c con las mediciones de ρ se aplica para todas las muestras estudiadas en esta Tesis. En la tabla 7.2.1 se reportan los valores de las transiciones como T_c^{onset} y T_c^{offset} . De la figura 7.2.2, se observa que las muestras S01 y S02 muestran un estado SC bastante deprimido ($T_c < 10$ K), mientras que las muestras S03 a S06 presentan una fase SC robusta ($T_c > 10$ K).

Se realizaron mediciones de m vs T con los protocolos FC y ZFC a un campo externo de 100 G. En la figura 7.2.3 se muestran los resultados.

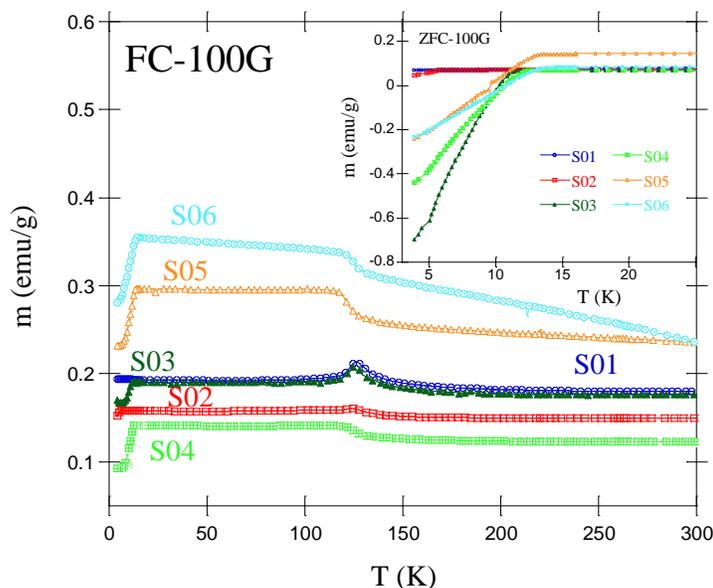


Figura 7.2.3: m en función de T con el protocolo FC para las muestras S01-S06. En la figura insertada se muestra las curvas medidas con el protocolo ZFC.

Se observan las T_c a bajas temperaturas en todos los compuestos, excepto en la muestra S01. A diferencia de las mediciones resistivas, donde la muestra S01 exhibía una T_c , las mediciones de la magnetización no muestran evidencias de dicha transición. De esta forma, se puede concluir que la superconductividad en la S01 es de naturaleza filamentaria. Se observa, también, un fondo ferromagnético en todas las muestras con un salto anómalo alrededor de los 125 K. Este fondo se asocia a la impureza de magnetita, con su correspondiente transición de Verwey ^[7.2.3] dada por este salto, como ya se ha observado en la bibliografía para esta familia de compuestos ^[7.2.4].

En la figura insertada, se muestran las curvas de m vs T para las muestras S01 a S06 realizadas con el protocolo ZFC a 100G. En ellas se destaca la T_c con su respectivo ancho de transición para las muestras S02 a S06, en un rango de temperaturas de 4 K a 13 K, confirmando la ausencia de la expulsión magnética para la muestra S01. La muestra S02 exhibe una pequeña señal diamagnética, indicando que la superconductividad se desarrolla en una fase minoritaria. La temperatura crítica T_c , se define a partir del comienzo del comportamiento diamagnético y se reporta en la tabla 7.2.1 como T_c^{mag} . Cabe destacar que la influencia de las impurezas se manifiesta solamente en el estado normal de la magnetización, pudiendo observarse las propiedades SC de las muestras en dichas mediciones, al igual que se observan en las curvas de resistividad (ver figura 7.2.2). Por otra parte, las propiedades de transporte no se ven afectadas por las impurezas. Este hecho se evidencia debido a que la transición de Verwey no es apreciable en las mediciones de resistividad de nuestras muestras, mientras que en la magnetita la resistividad diverge en esta transición ^[7.2.5].

En la figura 7.2.4 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura para los dos protocolos, FC y ZFC, para las muestras S01 y S05. Resultados similares se obtuvieron con las demás muestras.

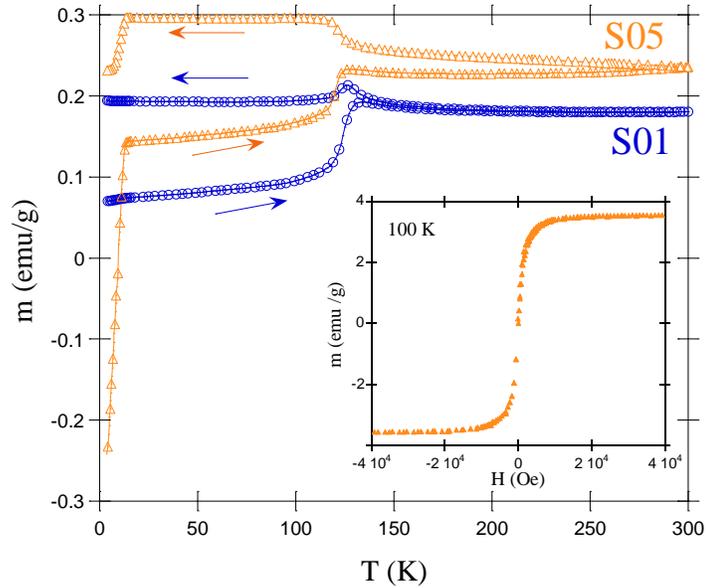


Figura 7.2.4: m vs T con ZFC y FC para las muestras S01 y S05, medidas a 100 G. En la curva insertada se muestra m vs H para S05 medida a 100 K.

En esta figura se observa que tanto la curva FC como para la ZFC, tienen un salto a los 125 K que, como se analizó en la figura anterior, corresponde a la transición de Verwey asociada a la presencia de la impureza de Fe_3O_4 . También se observa un comportamiento histerético para temperaturas mayores a 130 K, que es una señal típica de granos nanométricos ^[7.2.6] de los compuestos Fe_7Se_8 y Fe_3O_4 . Como se analizó antes, la mayoría de los valores de m en el estado normal están gobernados por estas impurezas, que si bien representan una fracción minoritaria (entre 5 y 10 %), su magnetización es tan alta que aporta la mayor parte de la señal en estas curvas. Esto se puede observar también en la curva insertada, donde se muestra el gráfico de m vs H para el compuesto S05, medida a 100K (por debajo de la transición de Verwey), donde el aspecto de la curva es típico de la magnetita. A partir de considerar el valor de la magnetización de saturación (3.4 emu/g), se pudo estimar la presencia de un 5% en masa de esta impureza ^[7.2.7], en concordancia con los valores medidos por DRX.

En la figura 7.2.5 a) se muestra las curvas m vs H a 100 K para todas las muestras de la familia FTSeS y en la figura 7.2.5 b) las curvas m - H para la magnetita a 10 K, 100 K y 200 K.

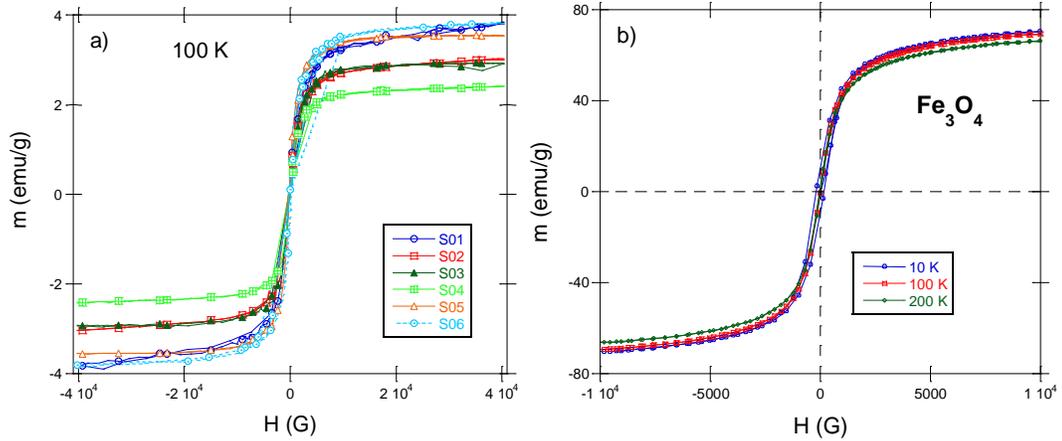


Figura 7.2.5: a) m vs H para las muestras S01-S06 a 200 K; b) m vs H para la magnetita a distintas temperaturas.

De la figura 7.2.5 a) se puede observar que la curva de m vs H medida a 100 K, por debajo de la transición de Verwey, es similar en todos los compuestos y no tiene una diferencia notoria a mediciones realizadas a 200 K, por arriba de la transición de Verwey (figura que no se muestra acá). De esta forma, la temperatura afecta poco a las curvas m - H , mostrando siempre la misma forma típica de una curva de histéresis de una magnetita, como se puede observar comparando las figuras 7.2.5 a) y 7.2.5 b). El valor de m_s para la familia FTSeS es de entre 2 y 4 emu/g, aproximadamente.

En la figura 7.2.6 se muestra las curvas χ' vs T (a) y χ'' vs T (b) para la familia FTSeS (correspondiente a mediciones de magnetismo AC.)

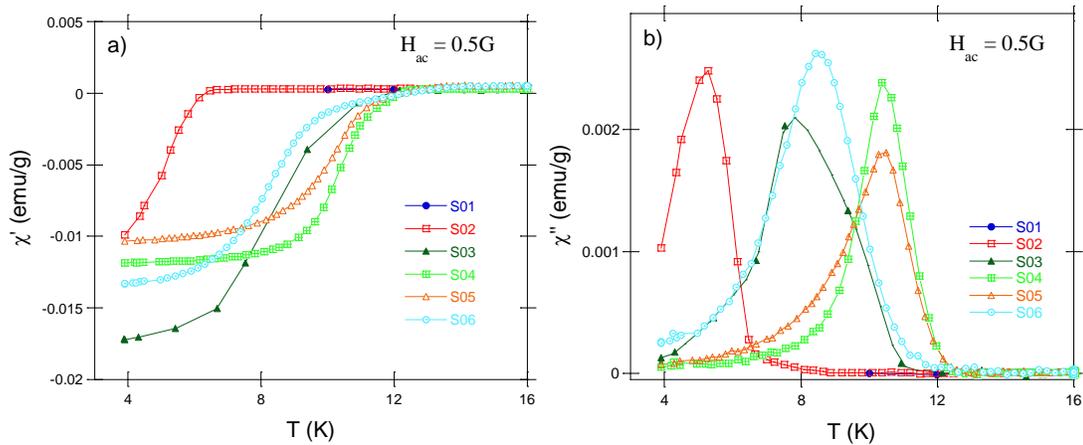


Figura 7.2.6: a) χ' vs T ; b) χ'' vs T para la familia FTSeS

De la figura 7.2.6 a) se observa, al igual que en las curvas m - T (ver fig. 7.2.3), que la muestra S01 no exhibe T_c dado que no se detecta apantallamiento de campo magnético. El resto de los compuestos muestran un estado SC, cuya T_c se puede determinar a partir del comienzo de la caída de la curva $\chi'(T)$ por debajo del cero. En la figura 7.2.6 b) se distinguen los picos de disipación de energía para todas las muestras, (excepto la S01) el cual coincide con el máximo de penetración del flujo magnético en los compuestos.

En la tabla 7.2.1, se exhiben los valores de las temperaturas críticas, T_c^{mag} , T_c^{suscep} , T_c^{onset} y T_c^{offset} , obtenidas de las mediciones de magnetismo, de las curvas $m(T)$ y $\chi^2(T)$ y de resistividad, respectivamente y los valores de los parámetros estructurales, obtenidos a partir del ajuste Rietveld de los difractogramas medidos con la técnica DRX.

Muestras	a (Å)	c (Å)	T_c^{mag} (K) (±0.1)	T_c^{suscep} (K) (±0.1)	T_c^{onset} (K) (±0.1)	T_c^{offset} (K) (±0.1)
S01	3.800(9)	6.10(4)	-	-	9.7	6,8
S02	3.802(5)	6.16(9)	6.6	6.5	11.1	9.9
S03	3.807(0)	6.23(8)	11.3	12.1	13.4	12,5
S04	3.802(9)	6.08(1)	12.2	12.3	14.0	12.6
S05	3.798(7)	6.03(4)	13.1	12.4	14.1	12.6
S06	3.798(0)	6.01(7)	13.3	12.6	15.0	12.8

Tabla 7.2.1: valores de los parámetros estructurales y de las temperaturas críticas extraídas de mediciones magnéticas y resistivas.

La diferencia de valores adquiridos de las T_c se debe a que fueron medidas con diferentes técnicas experimentales y como ya se mencionó antes, la muestra S01 sólo exhibe una T_c en las mediciones de resistividad, mostrando su carácter filamentario.

7.3. Influencia del desorden

Volviendo a las mediciones de ρ , se analizó el régimen de conducción en el comportamiento semiconductor, esto es entre 150 K y 300K. Para ello, se ajustó la dependencia con la temperatura de ρ , de acuerdo a la expresión:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^n \right], \quad \text{ec. (7.3.1)}$$

donde n , ρ_0 y T_0 son constantes. El objetivo fue determinar si el régimen de conducción efectivamente corresponde a un semiconductor o a un metal desordenado. En el primer caso, T_0 está asociado con el ancho de banda, mientras que en el segundo caso está relacionado con la longitud de localización electrónica, ξ_L , donde T_0 aumenta cuando aumenta el desorden ^[7.3.1-7.3.2], como se expresa en la ec. 7.3.2.

$$T_0 \cong \left\{ \frac{21.2}{k_B N(E_f) \xi_L^3} \right\}, \quad \text{ec. (7.3.2)}$$

donde k_B es la constante de Boltzman y $N(E_f)$ es la densidad de estados en la energía de Fermi.

Se encontró que el mejor ajuste es para $n = 0.25 \pm 0.02$, el cual es acorde a la ley de “variable range hopping” (VRH) en tres dimensiones, indicando que el desorden determina la conducción eléctrica para las muestras FTSeS en el rango de $T > 200$ K. En la figura 7.3.1 se muestran los resultados del ajuste para las muestras S01, S02 y S06 (resultados similares se obtuvieron para las demás muestras).

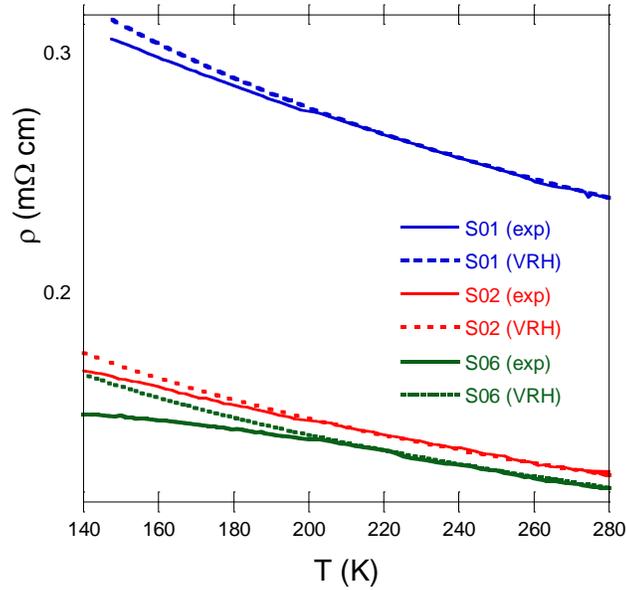


Figura 7.3.1: ρ vs T para las muestras S01, S02 y S06. La ley de VRH es la que mejor ajusta en el rango de temperaturas superiores a 200 K. Para valores menores de temperatura, los datos experimentales se desvían de esta ley.

Se comparan los datos experimentales con la ley de VRH, mostrando que para $T < 200$ K los compuestos se desvían de la ley, dado que son más conductores que el valor esperado. Esta desviación del ajuste VRH a altas temperaturas se puede asociar a un entrecruzamiento con otro tipo de régimen de conducción, particularmente, con el RQP que se mencionó antes, que domina el transporte eléctrico a bajas temperaturas, con un scattering asociado a la dinámica incoherente de carga de las muestras S02 a S06. El rango de bajas temperaturas para la muestra S01 no se puede ajustar por un VRH ni por una dependencia semiconductor. Para este compuesto, es claro que el régimen RQP no se desarrolló de la misma forma que en de las demás muestras, pero se puede observar que se produce una conducción distinta, la cual es difícil describir con una simple expresión. Este comportamiento es similar al observado en los compuestos FTSe, con $0.1 < x < 0.3$, correspondiente al régimen intermedio (ver fig. 1.3.2 b), donde la fuente de dispersión (incoherente) adicional en el transporte eléctrico se asoció con fluctuaciones de espín de vector de onda $(\pi, 0)$ ^[7.3.3].

En la figura 7.3.2 se graficó el parámetro T_0 del modelo de conducción de VRH (ver ec.7.3.1) en función de la desviación estándar del radio del calcogenuro σ (ver tabla 7.2.1).

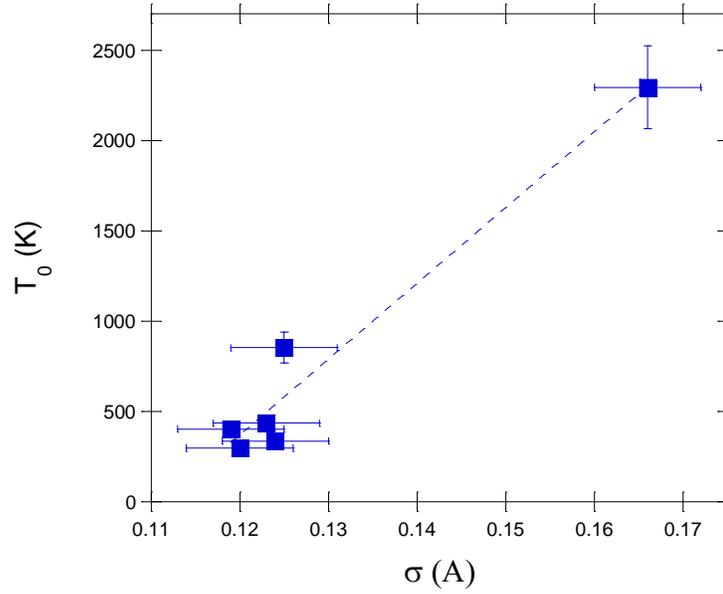


Figura 7.3.2: Parámetro T_0 en función del desorden σ .

Aunque la distribución de los valores de σ no es uniforme en el rango explorado, debido a que los compuestos medidos difieren de aquellos que se prepararon nominalmente, la tendencia de T_0 aumenta a medida que el desorden aumenta, indicando que el desorden estructural introducido por la sustitución en el sitio del calcogenuro afecta a la conducción eléctrica.

Para analizar la influencia del desorden en el estado SC, se muestra en la figura 7.3.3 la dependencia del contenido de Te con la T_c de la familia de superconductores $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (FTSe) ^[7.3.4-7.3.7], $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ (FTS) ^[7.3.8] y FTSeS (nuestro trabajo).

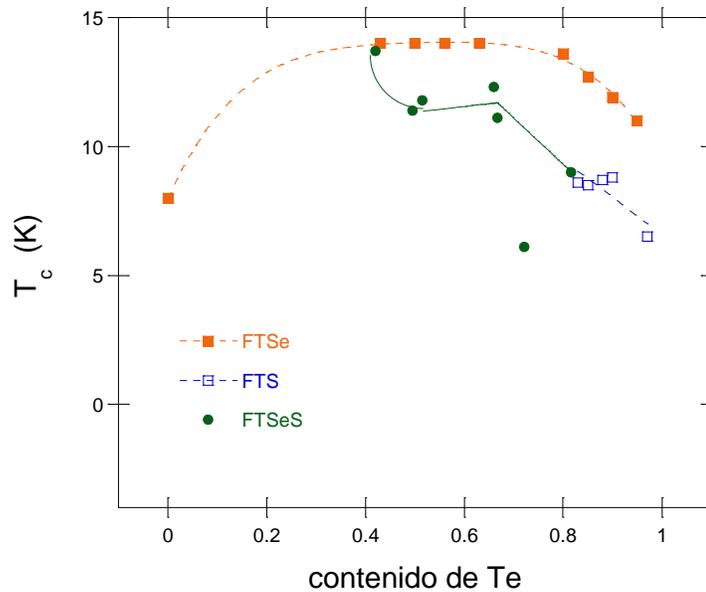


Figura 7.3.3: T_c en función del contenido de Te para las familias FTSe ^[7.3.4-7.3.7], FTS ^[7.3.8] y FTSeS (nuestro trabajo).

Se puede observar en la figura 7.3.3 que las muestras propias de la familia FTSeS tienen una T_c entre las correspondientes a las familias FTSe y FTS. Sorpresivamente, la T_c del compuesto S01 se deprime bastante con respecto a las demás muestras, quedando afuera del comportamiento general, aunque no sea una muestra que contenga la máxima cantidad de Te. Entonces, ¿a que se le puede atribuir este comportamiento? El exceso de hierro de esta muestra es alto pero tampoco es el más alto de toda la familia, que se encuentra en la muestra S03, la cual tiene incluso mayor T_c . La muestra S01 es aquella que tiene mayor desorden y podemos considerar que su estado SC débil y filamentario es consecuencia de su fuerte localización electrónica. En este sentido, en una aproximación simple, se sabe que la superconductividad se puede deprimir cuando la longitud de localización electrónica, ξ_L , es menor que la longitud de coherencia superconductora, ξ_{SC} [7.3.9]. Para verificar si se cumple esta condición en S01, se estimó el valor de $\xi_{SC} \approx 2.5$ nm a partir de la relación de Ginzburg-Landau 3D y del campo crítico H_{c2} tomado de la bibliografía [7.3.10-7.3.11]. La longitud de localización, ξ_L , de las muestras FTSeS (ver tabla 7.3.1) se puede obtener de la ecuación 7.3.2, considerando el volumen de la celda $V_c \approx 85$ Å, $N(E_f) \approx 2/\text{eV}/\text{volumen de celda}$ [7.3.12-7.3.13] y el parámetro T_0 obtenido de ajustar la conducción VRH a $T \geq 200$ K. Para S01, ξ_L (1.8 nm) es menor que ξ_{SC} , lo cual no sucede con las demás muestras (S02 a S06), concordando con el hecho de que el desorden afecta el estado SC.

En la tabla 7.3.1 se exhiben para cada muestra la desviación estándar del sitio del calcogenuro (σ) junto con la temperatura T_0 obtenida del ajuste VRH y el parámetro de longitud de localización.

Muestras	σ (Å) (± 0.01)	T_0 (K) (± 1)	ξ_L (Å) (± 0.1)
S01	0.166	2294	1.8
S02	0.119	403	3.3
S03	0.125	853	2.5
S04	0.123	435	3.2
S05	0.123	337	3.5
S06	0.120	297	3.6

Tabla 7.3.1: Desorden calculado a partir de la ec. 3.2, parámetro T_0 del ajuste de conducción VRH y longitud de localización, ξ_L , obtenida de la ec.7.3.2.

8. FeTe_{1-x}Se_x (FTSe)

Las composiciones de las muestras fueron elegidas por el contenido de dopaje “x”, con la idea de que éstas figuraran a ambos lados del máximo de la curva de T_c en función de h_a (ver figura 8.1).

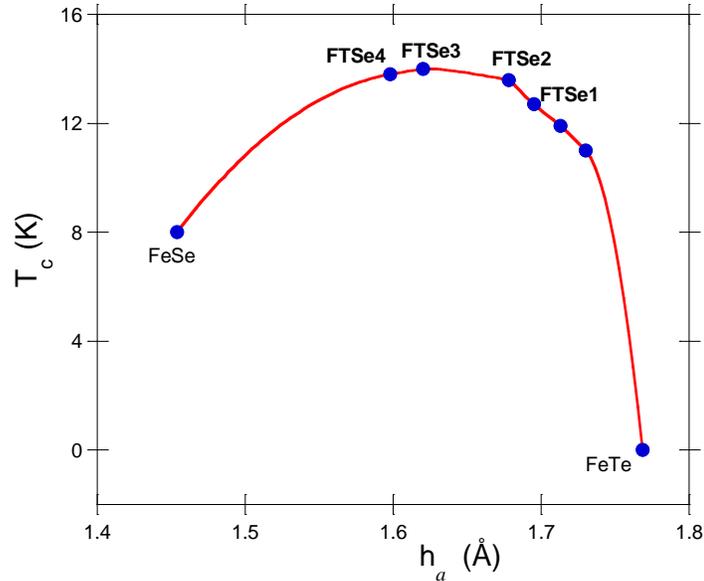


Figura 8.1: Curva T_c vs h_a para la familia FTSe^[8.1-8.3].

En la figura 8.1 se observan las muestras escogidas para su estudio, cuyas nomenclaturas se exhiben con sus correspondientes contenidos en la tabla 8.1.1. El estudio realizado tuvo como objetivo analizar los efectos de presión en la superconductividad, en el estado normal y en los parámetros estructurales de la familia FTSe, sobre estas cuatro muestras representativas.

8.1. Caracterización: EDX, SEM y difracción de rayos X

Las mediciones obtenidas por EDX para esta familia son similares a las medidas en la familia FTSeS (ver figura 7.1.1). Nuevamente se comprobó que todos los elementos de la síntesis nominal están presentes en la síntesis final y se pudo obtener la composición real de cada muestra como se reporta en la tabla 8.1.1. En esta tabla se muestran las denominaciones de los compuestos la familia FTSe junto con sus valores nominales y valores reales, obtenidos de las mediciones realizadas con la técnica EDX. También se reportan los valores estructurales obtenidos a partir de las mediciones de DRX (ver texto más abajo).

Muestras	Composición nominal	Composición real dada por EDX (± 0.02)	a (Å)	c (Å)	h_a (Å) (± 0.01)	α (°) (± 0.1)
FTSe1	FeTe _{0.75} Se _{0.25} (Cristal)	Fe _{0.95} Te _{0.78} Se _{0.22}	3.811(0)	6.11(5)	1.67	97.7
FTSe2	FeTe _{0.65} Se _{0.35} (Cristal)	Fe _{1.00} Te _{0.66} Se _{0.34}	3.804(3)	6.09(5)	1.77	94.1
FTSe3	FeTe _{0.50} Se _{0.50} (Cristal)	Fe _{0.95} Te _{0.57} Se _{0.43}	3.806(1)	6.00(8)	1.60	99.9
FTSe4	FeTe _{0.50} Se _{0.50} (Cerámico)	Fe _{0.99} Te _{0.42} Se _{0.58}	3.801(1)	6.00(8)	1.56	101.1

Tabla 8.1.1: Nomenclaturas, composiciones nominales, composiciones reales y parámetros estructurales de la familia FTSe.

Para corroborar la caracterización realizada por EDX, los cristales FTSe1 y FTSe3 fueron también caracterizados por la técnica de cristal único. En el caso de FTSe3, el cristal resultó ser un “twin o twinning” [8.1.1], en el cual dos cristales separados comparten algunos puntos de la celda cristalina de forma simétrica. Este tipo de cristales son difíciles de resolver mediante la técnica de rayos X, ya que no producen un patrón de difracción simple. En el caso del cristal FTSe1 se pudo obtener que la composición real es FeTe_{0.78}Se_{0.22} con un error del 5%, concordando con el valor obtenido con la técnica de EDX.

A partir de la técnica SEM se obtuvo que los tamaños típicos del cristal FTSe3 son de (0.6 x 0.5 x 0.05) mm y de (1 x 0.30 x 0.05) mm para FTSe1. En la figura 8.1.1 se muestra la imagen SEM para el cristal con x=0.5.

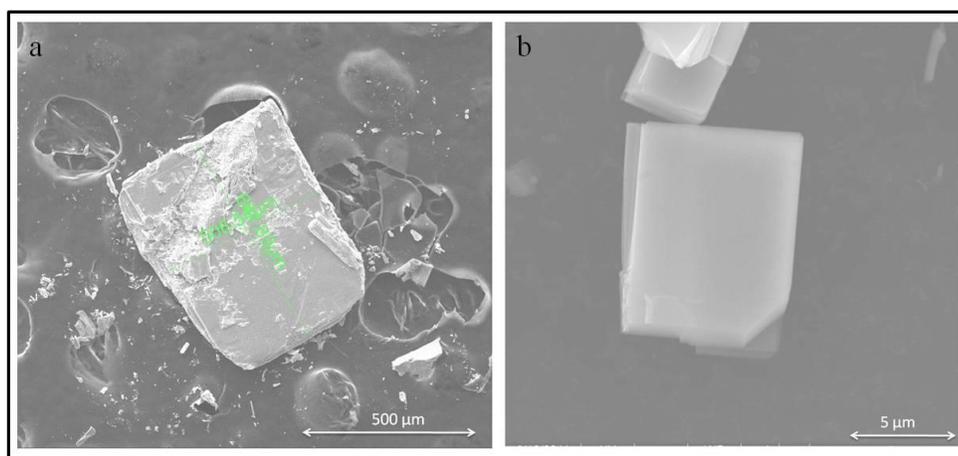


Figura 8.1.1: a) Imagen SEM del cristal FTSe3. b) Detalle de un cristal más pequeño del mismo lote, donde se puede observar la característica de “twin” del mismo.

En ambas figuras se muestra la imagen SEM para el cristal FTSe3. En particular, en la figura 8.1.1 b) se destaca la formación “twin” de este cristal. En la figura 8.1.2 se exhibe la imagen SEM para el cristal FTSe1.

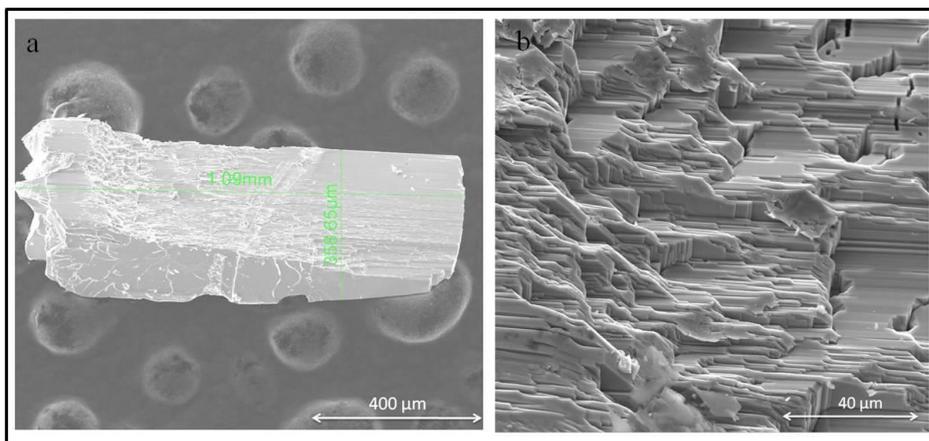


Figura 8.1.2: a) Imagen SEM del cristal FTSe1. b) Detalle del cristal, donde se puede observar el área de clivaje que compone al mismo.

En la figura 8.1.2 b) se exhibe un detalle de la muestra, destacando el clivaje de la composición.

En la figura 8.1.3 a) se muestra la superficie del cristal FTSe2, obtenido por Dr. Dariusz Jakub Gawryluk (Inst. de Fís. de la Ac. de Cs. de Polonia), mientras que en la figura 8.1.3 b) se muestra el cerámico FTSe4. En este caso se observa la granularidad de la muestra y unos pocos granos de menor tamaño que el resto de la muestra (marcados con círculos rojos), que podrían pertenecer a alguna impureza.

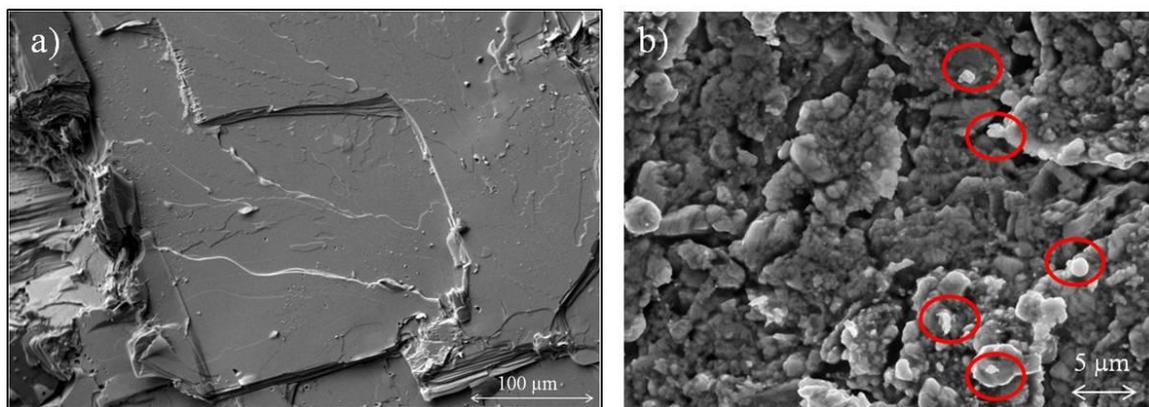


Figura 8.1.3: a) Imagen SEM del cristal FTSe2; b) Imagen SEM del cerámico FTSe4.

Cristales pertenecientes al lote de FTSe2, se molieron para poder medir con la técnica de DRX para polvos. En la figura 8.1.4 se muestra el resultado obtenido del difractograma y el análisis Rietveld del cristal FTSe2. Resultados similares se obtuvieron para las demás composiciones de esta familia.

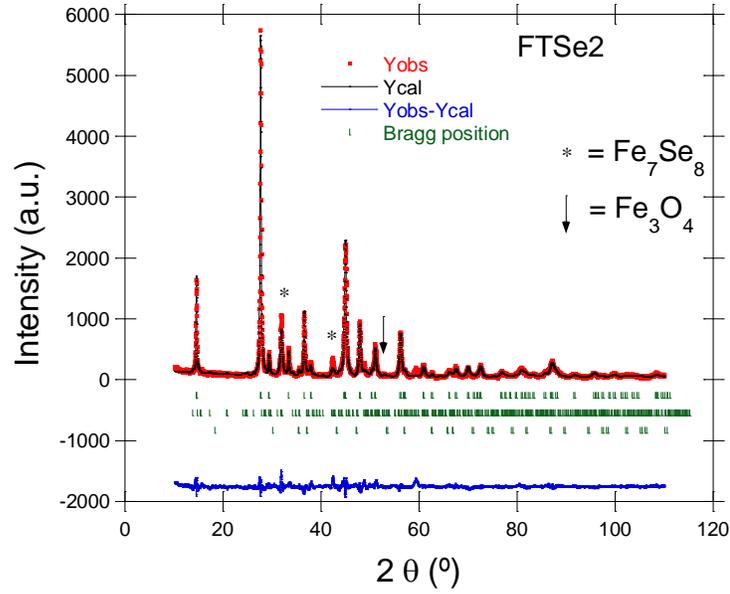


Figura 8.1.4: Difractograma del cristal FTSe2 (en rojo) y su correspondiente refinamiento Rietveld (línea negra). La diferencia entre los valores observados y los calculados se marcan con una línea azul y las líneas verticales verdes corresponden a las posiciones de Bragg.

En esta figura se muestra el espectro de rayos X junto con el análisis Rietveld, correspondiente a la muestra FTSe2. Aunque esta composición es ligeramente distinta, este DRX es similar al exhibido en la figura 4.1, correspondiente a la composición $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. En la figura se marcan con un asterisco y una flecha las impurezas de Fe_7Se_8 y Fe_3O_4 , respectivamente. Al igual que en la familia FTSeS, la fase mayoritaria perteneciente a la muestra se pudo indexar bajo la estructura cristalográfica tetragonal, correspondiente al grupo espacial $P4/nmm$, mientras que las fases minoritarias se indexaron con una estructura hexagonal de grupo espacial $P3_121$, en el caso de la impureza de Fe_7Se_8 y con una estructura cúbica de grupo espacial $Fd-3m$. Las fracciones de impurezas obtenidas para FTSe2 son similares a las que se obtuvieron para S05 (ver análisis de la figura 7.1.3). A partir del ajuste Rietveld se obtuvieron los parámetros estructurales, pudiendo realizar la imagen de la estructura cristalográfica con el programa Crystalmaker © (ver figura 8.1.5)

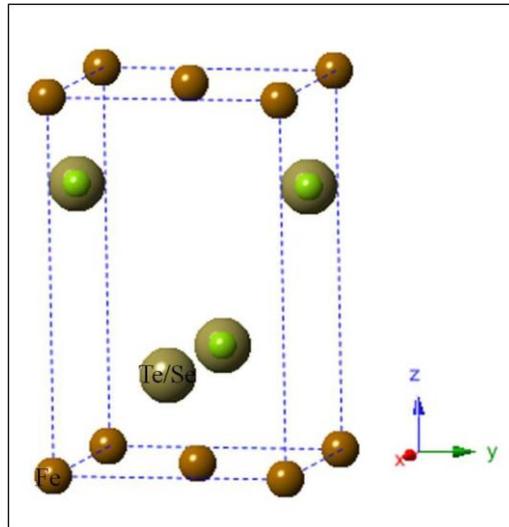


Figura 8.1.5: Esquema de la estructura cristalográfica para el cristal FTSe2.

Como se puede observar en la figura 8.1.5, la estructura del cristal FTSe2 es bastante simple, constituida por dos capas FeTe/Se (equivalente a la FeAs de los nitruros), donde a grandes rasgos se puede interpretar que la posición cristalográfica del Te y Se es prácticamente la misma. El esquema de la estructura es similar para las demás muestras de esta familia. Los valores de los parámetros estructurales se muestran en la tabla 8.1.1.

Para una caracterización estructural más detallada del cerámico FTSe4 se realizó un estudio con la técnica Mössbauer (ver Apéndice C). Debido a que es una técnica que requiere gran cantidad de muestra, se pudo realizar dicha medición sólo con esta composición. De todas formas, es un análisis complementario, en nuestro caso, al realizado con la técnica de DRX y los resultados obtenidos se pueden extender a todas las composiciones de las familias FTSe y FTSeS, dado que estructuralmente son parecidas.

En la figura 8.1.6 se muestra la medición Mössbauer para el cerámico FTSe4.

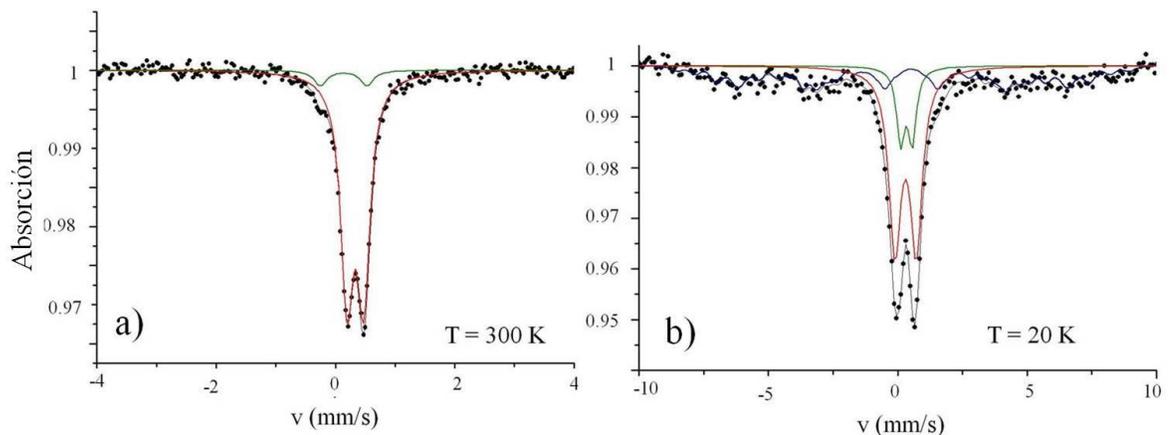


Figura 8.1.6: Espectros Mössbauer de la muestra FTSe4; a) Absorción vs velocidad a 4 mm/s y a temperatura ambiente; b) Absorción vs velocidad a 10 m/s y 20 K.

Primero se realizó una medición a una velocidad de 10 mm/s y a temperatura ambiente (resultado que no se exhibe acá), donde se observó que el espectro tenía una parte central prominente, la cual denotaba que podría estar constituido por uno o más dobletes cuadrupolares y mostrando una posible fase magnética minoritaria de impurezas que se confundían con el fondo. De esta forma, para obtener una mejor resolución, se midió el mismo espectro a 4 mm/s (ver figura 8.1.6 a), obteniendo dos componentes paramagnéticas, las cuales son claramente distinguibles entre sí. La componente principal (ajustada con el color rojo), caracterizada con Fe^{2+} , mostró un ajuste de parámetros hiperfinos donde el corrimiento isomérico (CI) es alrededor de ~ 0.45 mm/s y el desdoblamiento cuadrupolar (DC) de ~ 0.28 mm/s, coincidiendo con los parámetros reportados en la literatura para el compuesto $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [8.1.2-8.1.3]. La otra componente, minoritaria (ajustada con color verde), se ve representada por un doblete superparamagnético con CI de ~ 0.26 mm/s y DC de ~ 0.78 mm/s. Este “subespectro”, caracterizado con Fe^{3+} , es generado por una contribución de impurezas con tamaños de partícula inferiores a 10 nm.

Para realizar una asignación de fases más certera a la componente minoritaria, se fijaron estos parámetros en el espectro de 10 mm/s, bajando la temperatura a 20 K (ver figura 8.1.6 b). Este espectro se ajustó por una distribución de campos hiperfinos y por dos dobletes. Las fases impuras se asociaron a la magnetita (Fe_3O_4), la cual se distingue en este valor de temperatura debido a la Transición de Verwey [8.1.4] y a Fe_7Se_8 , debido a la reorientación del spin que sucede al bajar la temperatura de medición [8.1.5]. En la figura 8.1.7 se muestra la distribución de los campos hiperfinos a temperatura ambiente (8.1.7 a) y a 20 K (8.1.7 b) para las contribuciones magnéticas de Fe_7Se_8 y Fe_3O_4 .

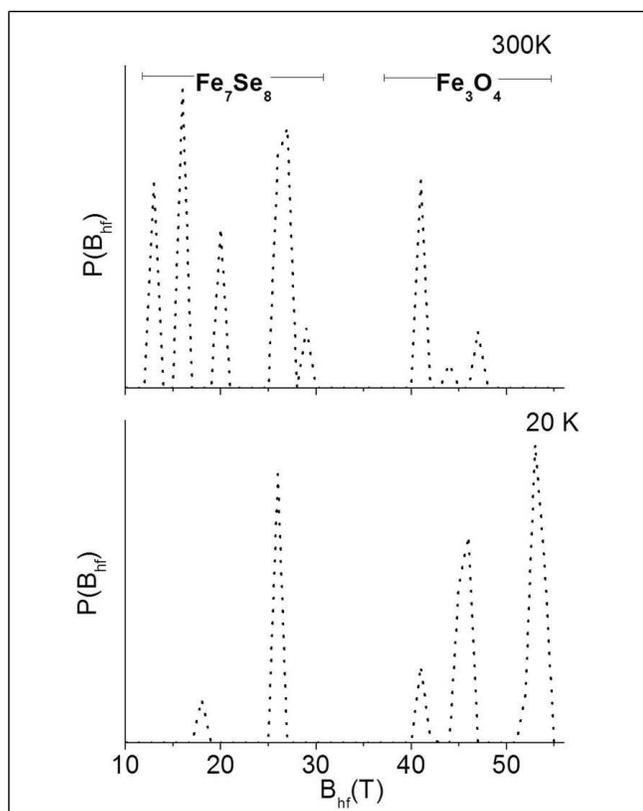


Figura 8.1.7: Distribución de campos hiperfinos para las impurezas magnéticas de Fe_7Se_8 y Fe_3O_4 ; a) Temperatura ambiente; b) a 20 K.

De esta forma, se corroboró el mismo tipo de impurezas medidas con la técnica de DRX. A partir de las áreas relativas de los subspectros de Mössbauer se pudo obtener la proporción de impurezas. En el caso de Fe_3O_4 se obtuvo una fase de alrededor de un 3% y para la impureza de Fe_7Se_8 de un 9%, para la muestra cerámica de la familia FTSe.

8.2. Mediciones de magnetización

Se llevaron a cabo mediciones de m vs T de las muestras de la familia FTSe con los protocolos FC y ZFC a 100G. En la figura 8.2.1 a) y b) se exhiben dichas curvas.

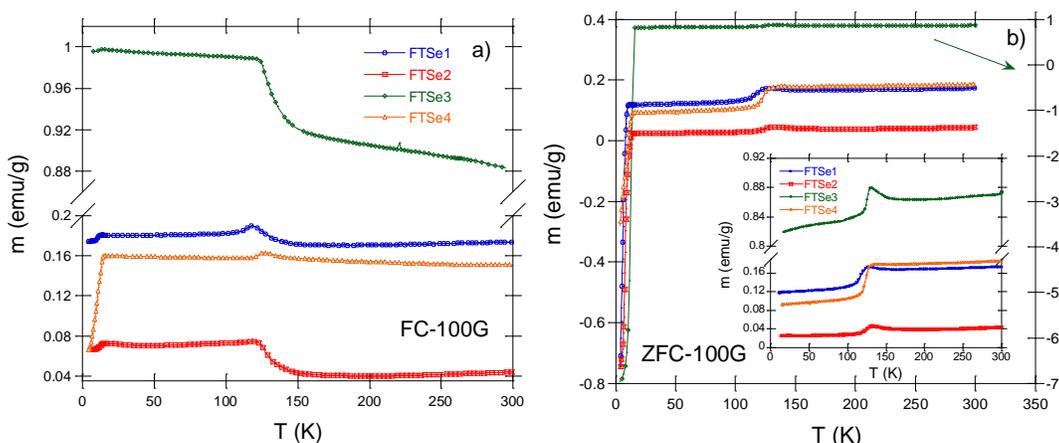


Figura 8.2.1: a) m vs T FC a 100 G para los cuatro compuestos; b) m vs T ZFC a 100 G. En la figura insertada se muestra en detalle la región normal para la curva medida con el protocolo ZFC.

En la figura 8.2.1 a) se observa la curva m vs T para todos los compuestos de la familia FTSe, realizada con el protocolo FC, aplicando un campo constante de 100 G, mientras que en la figura 8.2.1 b), se muestra la curva m vs T medida con el protocolo ZFC, aplicando el mismo valor de campo externo. Al igual que en la familia FTSeS, se observa un salto alrededor de los 125 K para todas las muestras que se asocia a la influencia de las impurezas y se destaca que estas impurezas no afectan taxativamente al establecimiento del estado SC dado que su transición se observa en todos los casos, sin poderse correlacionar el contenido de impurezas con la depresión del volumen superconductor (ver tabla 8.2.1). En las mediciones realizadas con el protocolo ZFC, la forma del salto es, en el caso de los cristales, como un pico, mientras que en el cerámico un escalón. La forma cambia en el protocolo FC, donde se observa que los cristales FTSe2 y FTSe3 tienen un salto de forma escalonada, mientras que el salto está dado por un pico en los otros dos casos (FTSe1 y FTSe4). Si bien, por la forma del salto no se puede distinguir qué tipo de impureza predomina en nuestras muestras, se sabe que la transición de Verwey tiene un salto abrupto en $m(T)$ ^[8.2.1], mientras que para la transición de “spin axis”, asociada al compuesto Fe_7Se_8 , la curva $m(T)$ es más suave ^[8.2.2]. De esta manera, se puede deducir que en las curvas $m(T)$ medidas con ambos protocolos revelan una influencia de ambas impurezas en el estado normal.

De las mediciones de m vs T también se analizó la transición superconductor. En la tabla 8.2.1 se muestran los valores de T_c obtenidos a partir de estas mediciones, junto con los valores de

magnetización máxima en el estado normal (m a T_{amb}) y el porcentaje de volumen superconductor (% Vol SC).

Muestra	$m(\text{emu/g})$ a T_{amb} (± 0.01)	T_c^{mag} (K) (± 0.3)	% Vol SC (± 0.1)
FTSe1	0.17	10.0	5.6
FTSe2	0.05	13.3	36.4
FTSe3	0.88	13.8	36.5
FTSe4	0.18	14.3	13.0

Tabla 8.2.1: Magnetización a temperatura ambiente, T_c obtenida de las mediciones magnéticas y porcentaje de volumen superconductor (% Vol SC).

En la tabla se muestra el valor de m a temperatura ambiente tomado de las curvas m vs T , que se muestran en la figura 8.2.1. Este valor nos da una idea del fondo ferromagnético de las muestras. También se exhibe la T_c obtenida de estas mismas mediciones correspondientes al valor “onset”, el cual se define como la temperatura en la que comienza a disminuir el valor de m debido a la expulsión del campo magnético en el estado SC. Se puede observar el porcentaje de volumen SC, tomado a partir de las mediciones de m en función H (no mostrado aquí). De estos valores, se puede observar que los cristales FTSe2 y FTSe3 son las muestras que tienen mayor porcentaje de volumen SC, mostrando una mejor calidad de las propiedades SC, mientras que el cristal FTSe1 es el de menor volumen, determinando una superconductividad del tipo filamentaria.

En la figura 8.2.2 se muestran las curvas m vs H para las todas las muestras, donde se observa un comportamiento para FTSe1 y FTSe3 muy similar para las tres mediciones realizadas a distintas temperaturas; no hay histéresis y la m_r es casi nula, al igual que el H_c . En la curva m vs H medida a 200 K para FTSe1 se observa que alcanza una m_s antes que para las otras dos mediciones con temperaturas distintas

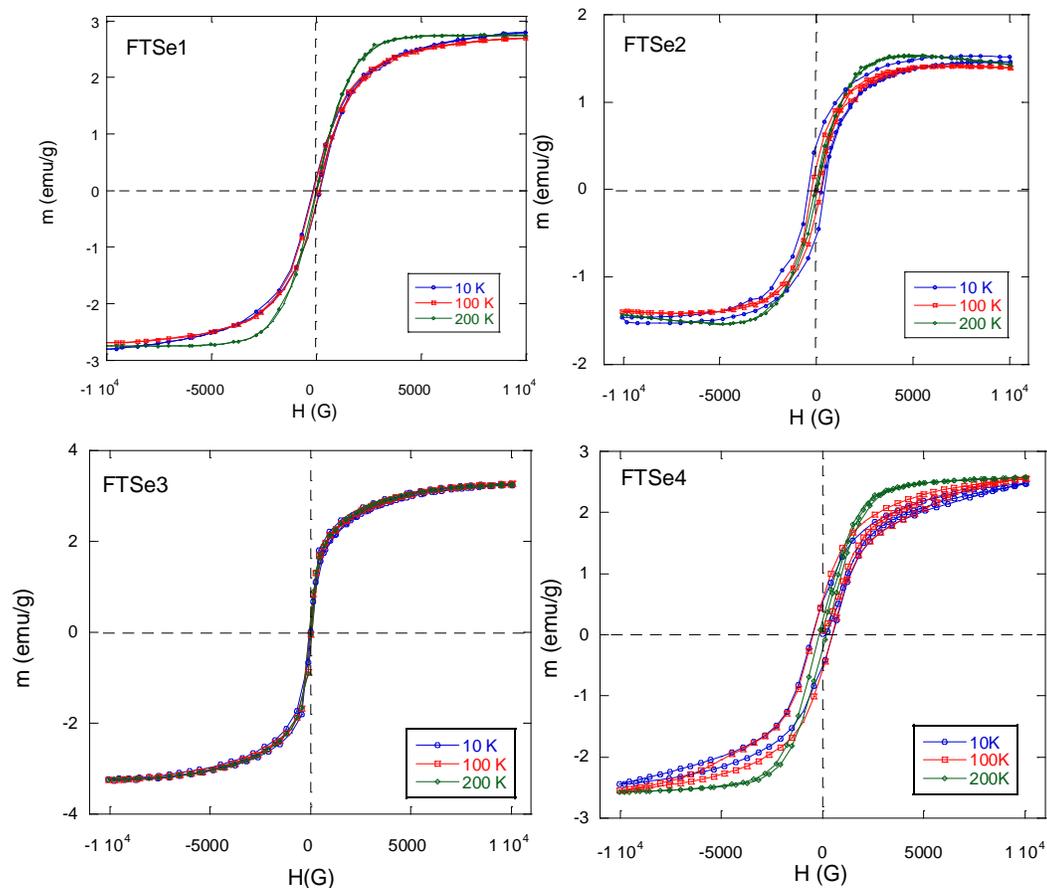


Figura 8.2.2: m vs H para la familia FTSe, medidas a 10 K, 100 K y 200 K.

En general, todas las curvas de las cuatro muestras tienen una forma parecida a la de la magnetita, como ya se había observado para la familia FTSeS (ver figura 7.2.5). Mientras que en el caso de las muestras FTSe2 y FTSe4, se observa una irreversibilidad en las mediciones realizadas a 10 K y 100 K, con valores de $m_r = (0.6 \pm 0.1)$ emu/g y $H_c = (458 \pm 3)$ G, aproximadamente.

Para profundizar sobre el origen de las interacciones magnéticas presentes en estas curvas histeréticas, se analizaron las curvas y diagramas de FORC de los compuestos FTSe2 y FTSe4. Para ello, se realizaron las curvas FORC de estos compuestos a 100 K (ver figura 8.2.3).

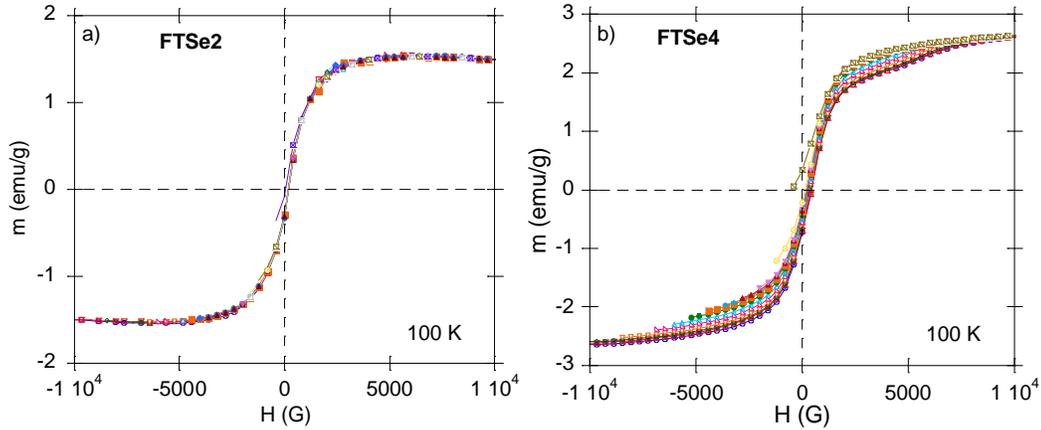


Figura 8.2.3: Curvas FORC para la muestra FTSe2 (a) y FTSe4 (b).

Como se puede observar en la figura la 8.2.3 a), el cristal FTSe2 no posee una irreversibilidad apreciable, mientras que en la figura 8.2.3 b) el cerámico FTSe4 exhibe curvas histeréticas en la región de valores de campos alrededor de 5000 G. Dados estos resultados se consideró realizar el diagrama de FORC sólo para la muestra cerámica, con el objetivo de analizar de forma cualitativa sus interacciones magnéticas. Como se explicó en el capítulo de “Técnicas experimentales”, los diagramas FORC se obtienen al realizar una derivada segunda cruzada de ciertos campos aplicados (ver ec. 5.2.1). Como este procesado de datos no es sencillo, se procedió a realizar una rutina en el programa RStudio© (<http://www.rstudio.com/>), cuyo objetivo es construir una matriz de 50x50, con los datos correspondientes a los archivos obtenidos de las mediciones de las curvas FORC. Finalmente, para realizar el procesado gráfico, se utiliza el programa Origin©, donde se obtienen las curvas de nivel pertenecientes al diagrama FORC.

En la figura 8.2.4 se muestra el diagrama de FORC para el cerámico FTSe4.

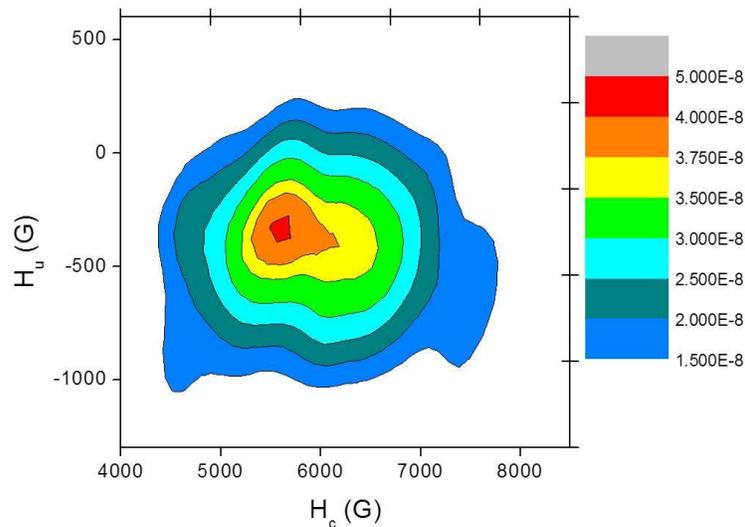


Figura 8.2.4: Diagrama FORC para la muestra FTSe4. Los valores de la escala son en unidades arbitrarias ya que se trata de la función de distribución (ver apéndice E).

Como se explicó en el apartado 5.2, es conveniente interpretar estos resultados en función de los campos coercitivos, H_c y de interacción, H_u , que están relacionados con los campos H_b y H_a a partir de una transformación lineal. De la figura 8.2.4 se observa que las curvas de nivel se expanden de forma vertical, mostrando interacciones magnéticas entre partículas, que según el modelo de interacción de campo local se pueden tomar como un campo dipolar. Si bien estas curvas están corridas del eje $H_u = 0$, lo cual implicaría que podría tratarse de un campo de interacción medio (más que local), estas curvas no presentan una pendiente de elongación, característica propia de este tipo de campos de interacción. La distribución se centra en las coordenadas (5600 G, -340 G). De esta forma, dado que el ensanchamiento del pico de distribución es un efecto dominante por sobre el corrimiento del eje cero, se puede decir que la distribución exhibe la presencia de un campo local que varía aleatoriamente de una partícula a otra.

Como sólo en la muestra FTSe4 se observó una irreversibilidad en la curva $m(H)$, únicamente para ella se pudo analizar qué tipo de interacciones magnéticas se encuentran presentes. Por otra parte, esta muestra es la única de la familia FTSe estudiada que es cerámica, por lo que es la que podría contener una mayor cantidad de fases, ya sea por segregaciones de impurezas en bordes de grano o por las deformaciones estructurales que se producen en la superficie de los mismos. Dado que las impurezas magnéticas influyen el estado normal, como se analizó antes, se puede inferir que la irreversibilidad observada en $m(H)$ podría ser producto de estas impurezas. En particular, en esta muestra se detectó mayor contribución de impurezas de Fe_7Se_8 , que podrían estar asociadas a las segregaciones en borde de grano que se observan fig. 8.1.3 b. Además, si se comparan las curvas $m(H)$ de la muestra FTSe4 y de Fe_7Se_8 (ver figs. 8.2.3 b y 8.2.5) se observa que las formas son similares, corroborando que estas impurezas serían las responsables del campo de interacción local del tipo dipolar que se revela en el diagrama FORC y que se asocia al carácter ferrimagnético de dichas impurezas.

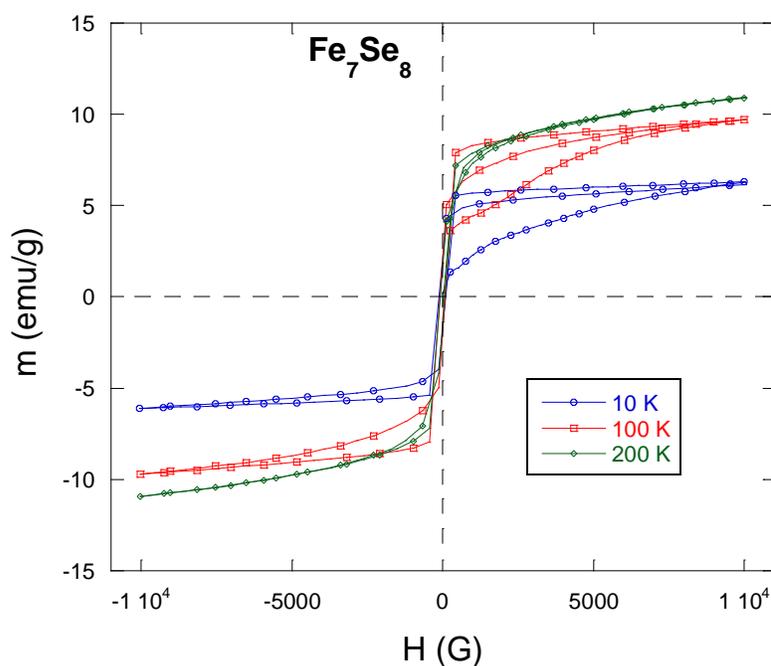


Figura 8.2.5: Curva $m(H)$ para el compuesto Fe_7Se_8 .

8.3. Mediciones de resistividad y estructura bajo presión

Se midieron las curvas ρ vs T a altas presiones para las muestras FTSe2, FTSe3 y FTSe4. En las figuras 8.3.1, 8.3.2 y 8.3.3 se muestran dichas curvas, respectivamente.

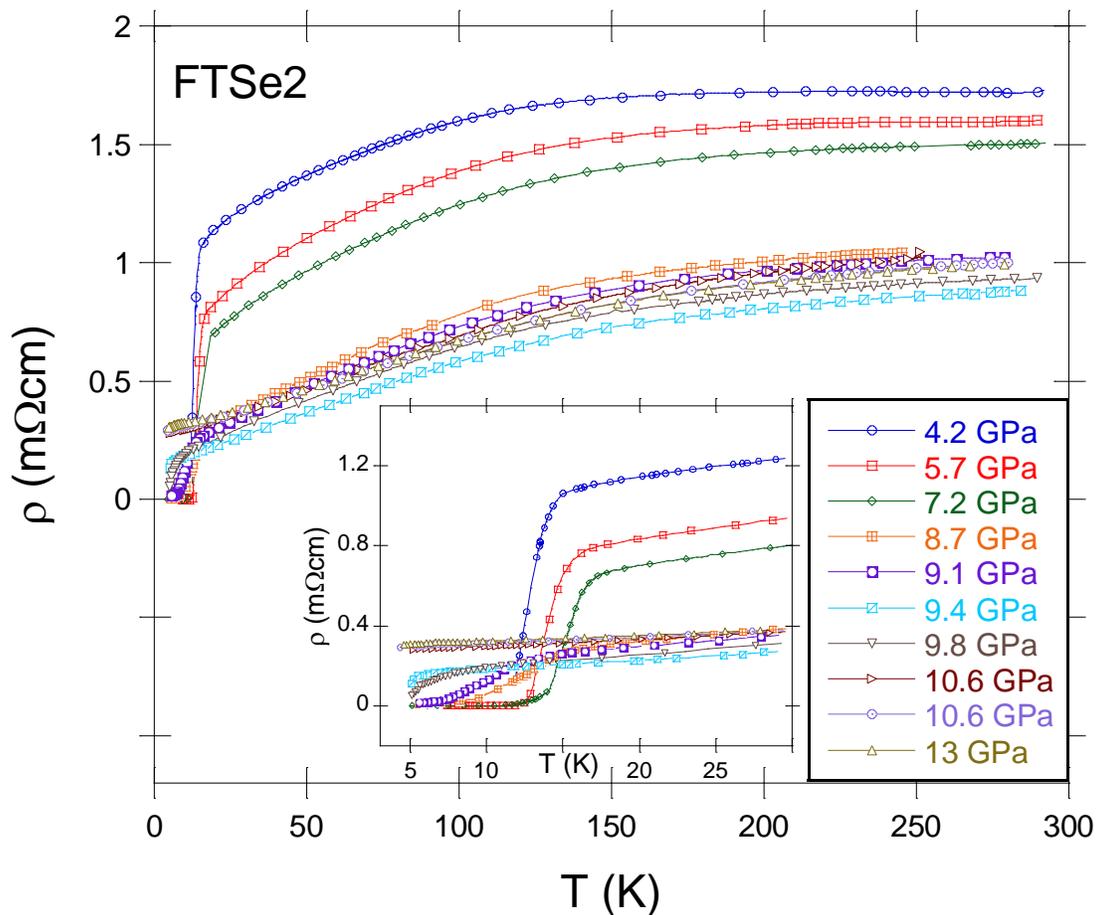


Figura 8.3.1: ρ vs T a distintas presiones para el cristal FTSe2. En la figura insertada se muestra en detalle la transición superconductora.

En la figura 8.3.1 se muestran las mediciones de ρ vs T a distintas presiones para el cristal FTSe2. Para las presiones más bajas (4.2 GPa, 5.7 GPa y 7.2 GPa) se observa un máximo en ρ que se puede asociar con una transición aislante-metálica (T_{MI}). A medida que se aplican presiones más altas, el máximo se corre a altas temperaturas. Por debajo de este máximo, se desarrolla un régimen de BM o de RQP (concavidad negativa), dado que $\rho \approx \rho_{MIR}$ (ver apartado 1.6). También se observa que para presiones mayores que 7.2 GPa (donde se obtiene el máximo de $T_c = 16.8$ K), los valores de ρ decaen a la mitad y presentan una menor sensibilidad a la presión. Por arriba de 10.6 GPa no se registra fase SC hasta los 4 K y se observa que la curva tiene un aspecto más metálico (concavidad positiva) para $T < 100$ K.

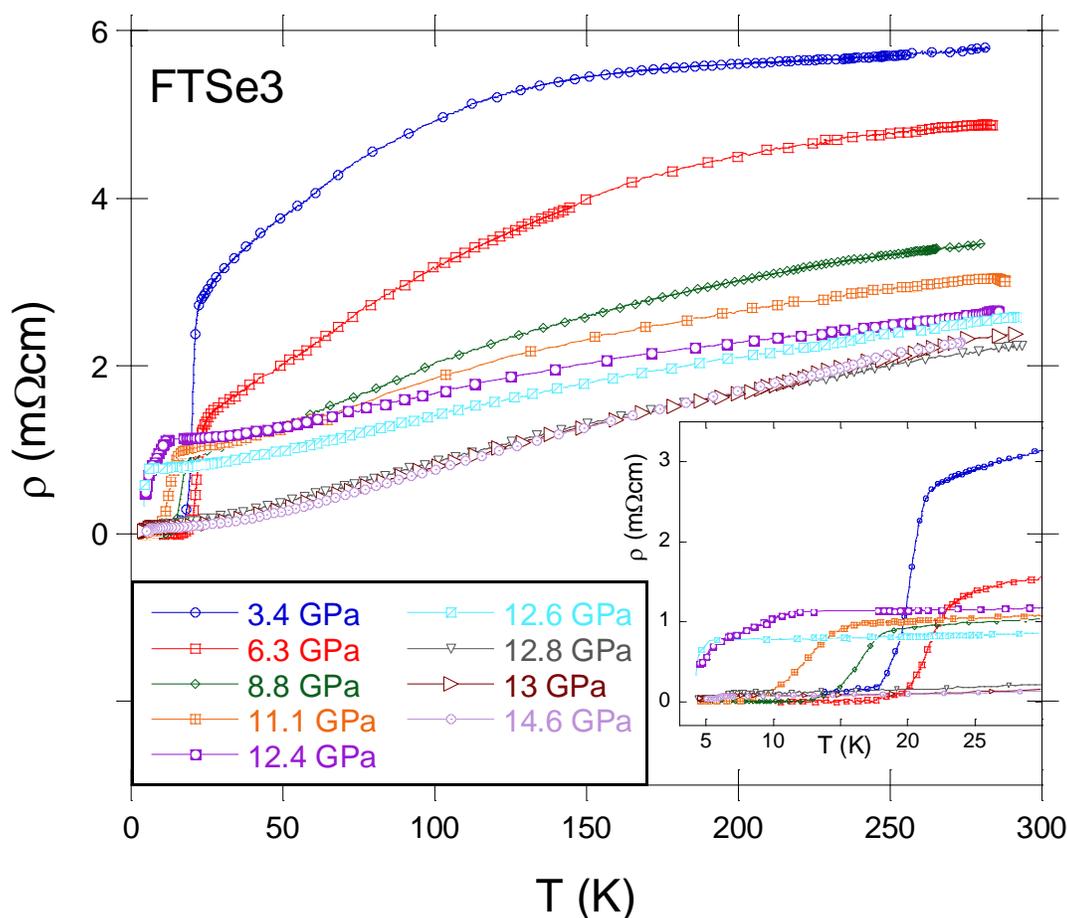


Figura 8.3.2: ρ vs T a distintas presiones para el cristal FTSe3. En la figura insertada se observa un detalle para las temperaturas cercanas a la T_c .

En la figura 8.3.2 se exhibe la curva ρ vs T a distintas presiones para el cristal FTSe3, donde se puede apreciar la disminución del valor de ρ y el cambio de forma de la curva de transporte a medida que las presiones aumentan. A diferencia de la figura 8.3.1, no se observa el máximo en ρ de forma tan marcada como en el cristal FTSe2, por lo que no se detecta una transición metal aislante como en el caso anterior. Para la presión más baja medida, se observa que la curva tiene una especie de domo, que al aplicar presión se achata. Para esta muestra se alcanza el máximo valor de T_c de los compuestos que pertenecen a la familia FTSe, correspondiente a 22 K a 6.3 GPa. Los valores de ρ medidos también son los más altos comparados con el resto de los compuestos estudiados ($\sim 5.8 m\Omega cm$, contra $\sim 1.8 m\Omega cm$ para FTSe2 y $\sim 4.8 m\Omega cm$ para FTSe4). De todas formas, todas las muestras de la familia FTSe medidas, a diferencia de la familia FTSeS (ver sección 7.2), están en el límite $\rho_{MIR} \approx 2-6 m\Omega cm$, desarrollando un comportamiento de BM a bajas presiones (ver apartado 1.6). A partir de los 8.8 GPa para esta muestra también se empieza a observar un comportamiento más metálico a bajas temperaturas (concavidad positiva).

Por otra parte, para FTSe3 se mide un mínimo de T_c a 12.6 GPa y al seguir aumentando la presión se vuelve a medir un aumento de la T_c . Esto corresponde a una reemergencia de la

superconductividad, como se puede observar en la figura insertada en la fig. 8.3.2 y en la curva de T_c vs P que se muestra en la figura 8.3.4. Para los valores de presión donde sucede esta reemergencia, las curvas de ρ son similares, dado que presentan una dependencia con la temperatura parecida entre ellas, como se observa para 12.8 GPa (color gris), 13.0 GPa (color marrón) y 14.6 GPa (color lila) en la figura 8.3.2.

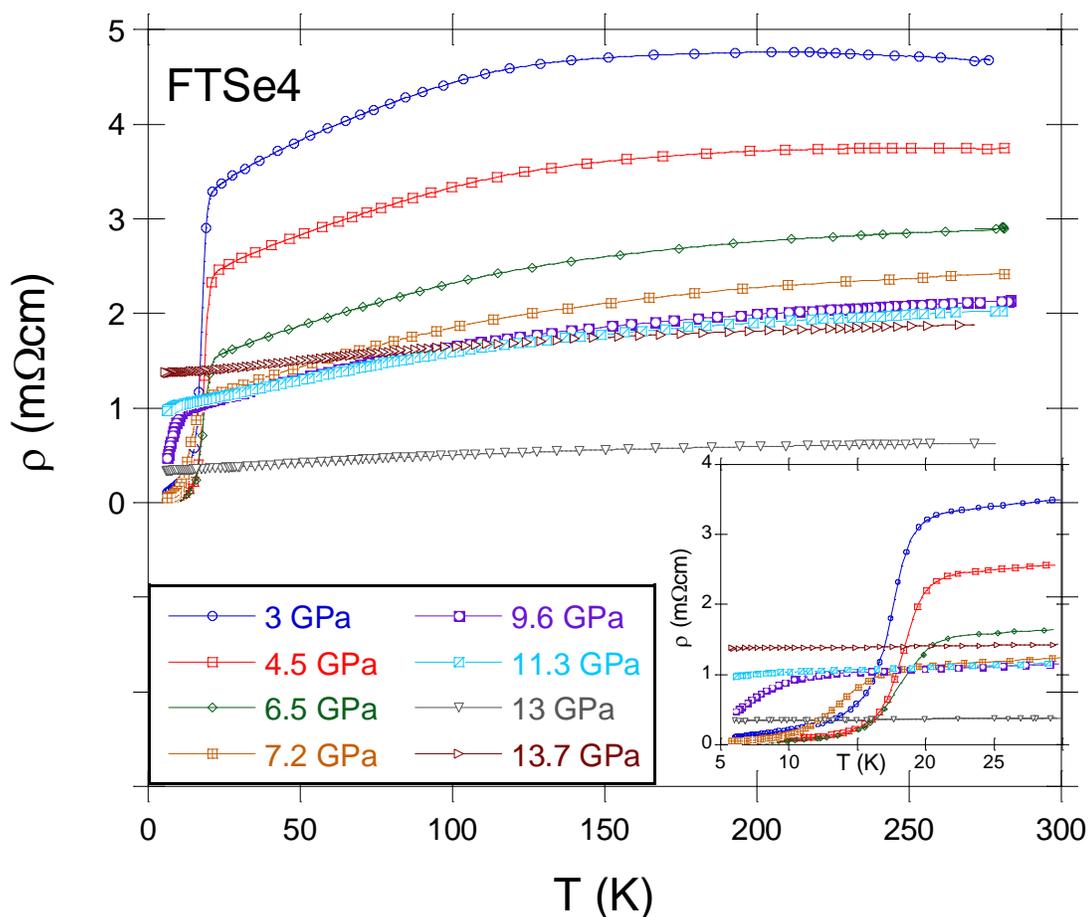


Figura 8.3.3: ρ vs T a distintas presiones para el cerámico FTSe4. En la figura insertada se muestra el detalle de la transición superconductor.

En la figura 8.3.3 se observa que, al igual que el cristal FTSe2 (ver fig. 8.3.1), el cerámico FTSe4 exhibe un máximo en la curva $\rho(T)$ que se puede asociar a una T_{MI} . También se observa un comportamiento de BM/RQP a bajas presiones que deriva en una dependencia metálica a bajas temperaturas y presiones intermedias. La dependencia de T_c con la presión también es similar a la observada en FTSe2: a presiones bajas, T_c aumenta con la presión hasta alcanzar un valor máximo de 21.3 K en 6.5 GPa. Al seguir incrementando la presión, T_c disminuye, llegando a un mínimo en 11.3 GPa. Para las dos siguientes presiones aplicadas (13 GPa y 13.7 GPa), donde ya no se registra la presencia de la superconductividad, las curvas de ρ tienen un comportamiento prácticamente constante a lo largo de todo el rango de temperatura. Lo llamativo de estas curvas es que el valor de ρ correspondiente a 13 GPa es bastante menor que el de 13.7 GPa. Esto podría

indicar la presencia de una fuente adicional de dispersión para el transporte de carga. El hecho de que la curva de $\rho(T)$ a 13.7 GPa sea bastante similar a la de 13 GPa, a menos de una constante, hace pensar en la aparición de defectos, con contribuciones elásticas en $\rho(T)$.

En la figura 8.3.4 se muestra la T_c en función de la presión para las tres muestras.

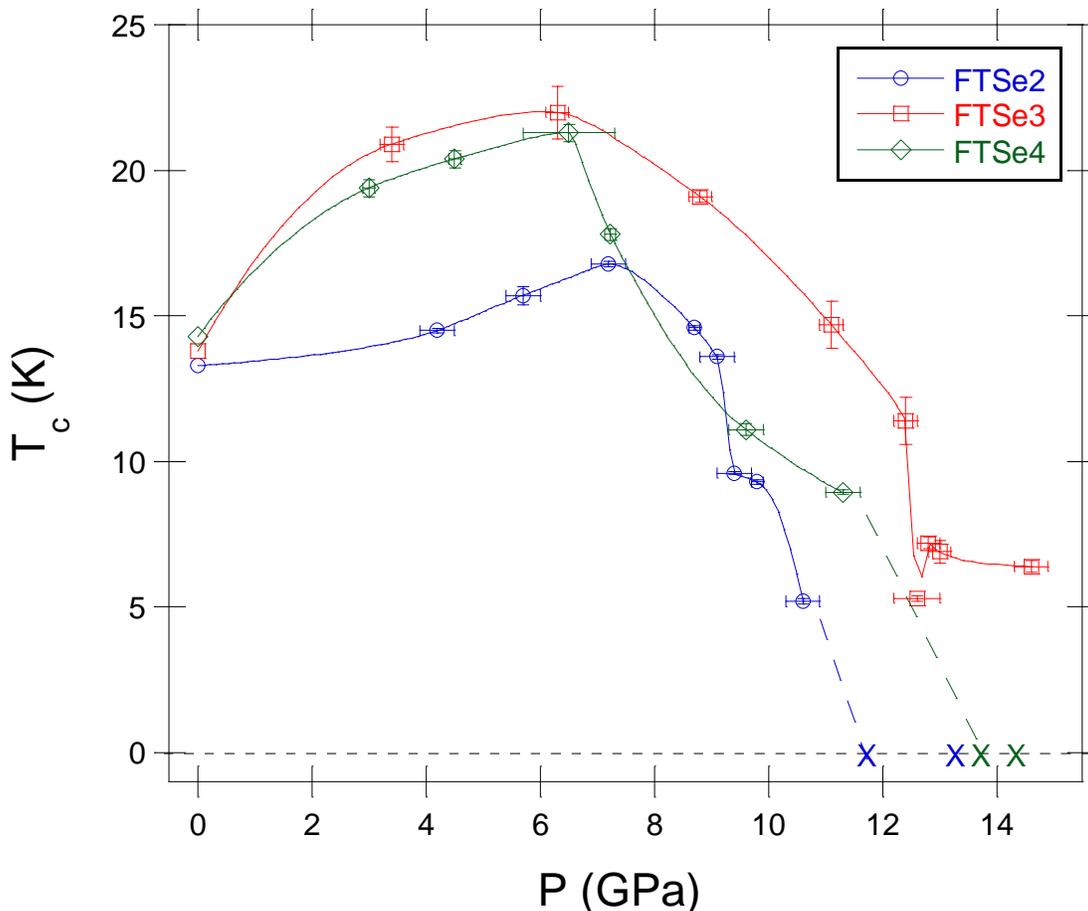


Figura 8.3.4: T_c vs P para los cristales FTSe2 y FTSe3 y el cerámico FTSe4.

Como se puede observar en la figura 8.3.4, el cristal FTSe3 alcanza un máximo de $T_c = (22.0 \pm 0.9)$ K en (6.3 ± 0.2) GPa, mientras que el cristal FTSe2 tiene un máximo en $T_c = (16.8 \pm 0.1)$ K para la presión de (7.2 ± 0.3) GPa. En el caso del cerámico FTSe4, el máximo es en $T_c = (21.3 \pm 0.3)$ K en la presión (6.5 ± 0.8) GPa.

Alrededor de los 12 GPa se observa que la superconductividad se deprime en FTSe2 y FTSe4, mientras que en el cristal FTSe3, como se anticipó antes, reemerge para valores superiores a dicha presión. Algunos autores ^[8.3.1-8.3.2] ya habían estudiado la dependencia de T_c vs P para el compuesto nominal $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, sin haber observado la reemergencia, e indicaron además, sobre una posible amorfización de la muestra a altas presiones. Este hecho indica, probablemente, la falta de un medio hidrostático efectivo en este rango de presiones, produciéndose entonces una compresión uniaxial, con una gran deformación de la estructura, hasta su amorfización. Es por ello que no se puede comparar estos resultados con los nuestros, dado que en nuestro caso, las

condiciones siempre resultaron hidrostáticas, ya que se corroboró que el medio transmisor estuviera rodeando la muestra dentro de la celda una vez finalizado el experimento.

Dado este llamativo resultado de la reemergencia de la superconductividad, se procedió a estudiar la estructura cristalográfica del cristal FTSe3 bajo presión, con la idea de analizar si pudiera haber una correlación con las propiedades estructurales, como ya se había observado para los SCFe, donde la mayor T_c se obtiene para ángulos α cercanos a 109° (ver apartado 1.1 “Estructura cristalina”). De esta forma, a través de una colaboración con el Dr. Gastón Garbarino (ESRF), se midió el DRX para FTSe3 aplicando diferentes presiones (ver figura 8.3.5).

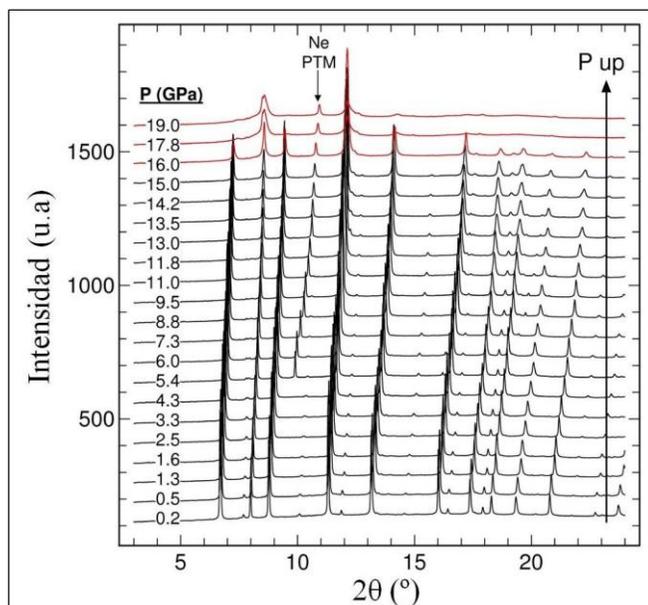


Figura 8.3.5: Intensidad en función del ángulo 2θ para el cristal FTSe3 a distintas presiones.

En la figura 8.3.5 se muestra el difractograma para el compuesto FTSe3 a medida que la presión externa aplicada aumenta. Con el aumento de presión se observa que los picos de difracción se corren, sutilmente, a ángulos mayores, mostrando una compresión de la celda cristalográfica. A los 5.4 GPa aparece un pico alrededor de los 10° el cual se asocia al neón (Ne), el medio transmisor (PTM, por sus siglas en inglés), que se solidifica a dicha presión. Al aplicar presiones mayores, este pico se corre de forma más abrupta que los máximos pertenecientes a la muestra. Para las más altas presiones aplicadas ($P > 16$ GPa), se observa que la mayoría de los picos de la muestra desaparecen y los pocos que se miden se ensanchan, sugiriendo una posible amorfización del cristal, dado que la muestra ya no difracta. De esta forma, se consideran válidas sólo las mediciones realizadas hasta los 16 GPa.

En la figura 8.3.6 se exhiben las mediciones de cristal único de FTSe3 para cuatro presiones distintas.

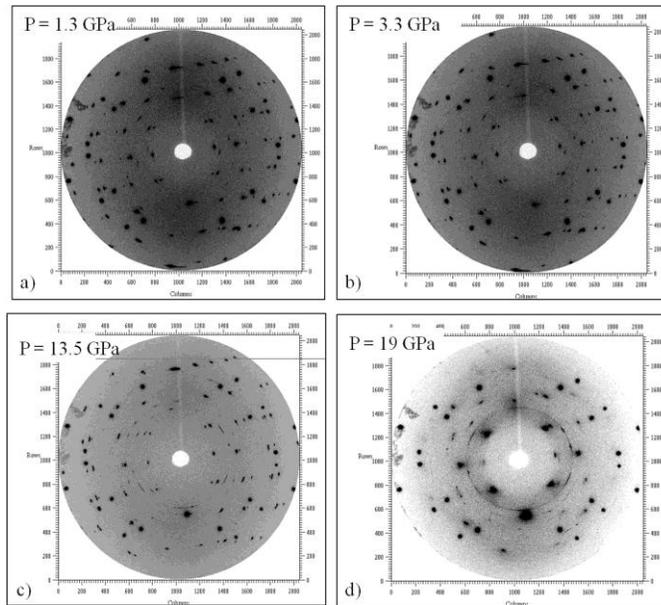


Figura 8.3.6: Espectros de difracción de cristal único para la muestra FTSe3 a distintas presiones: a) $P = 1.3$ GPa; b) $P = 3.3$ GPa; c) $P = 13.5$ GPa; d) $P = 19$ GPa.

En el espectro de difracción de cristal único se observan los picos de la muestra, identificados por los puntos alargados, mientras que los puntos redondos son los que pertenecen al diamante del yunque. Al ser una muestra imperfecta, los puntos se distorsionan teniendo este aspecto alargado. En algunos casos se llegan a observar dos puntos alargados muy cercanos pertenecientes a la parte “twin” del cristal FTSe3. En la figura 8.3.6 a) y b), correspondiente a bajas presiones, se observan varios picos de difracción de la muestra. En la figura 8.3.6 c) se siguen observando los picos de difracción de la muestra, pero también comienza a observarse una línea casi continua a bajo ángulo (cercanas al centro) que corresponde al Ne. Por último, para la presión de 19 GPa (ver fig. 8.3.6 d), casi no se observan picos de la muestra, sólo algunos a bajos ángulos, en contraste con los picos del diamante que aún están presentes y la línea concéntrica del Ne.

Luego, realizando el ajuste Rietveld de los difractogramas de la figura 8.3.5 se obtuvieron los parámetros de la celda a y c a distintas presiones, como se muestra en la figura 8.3.7.

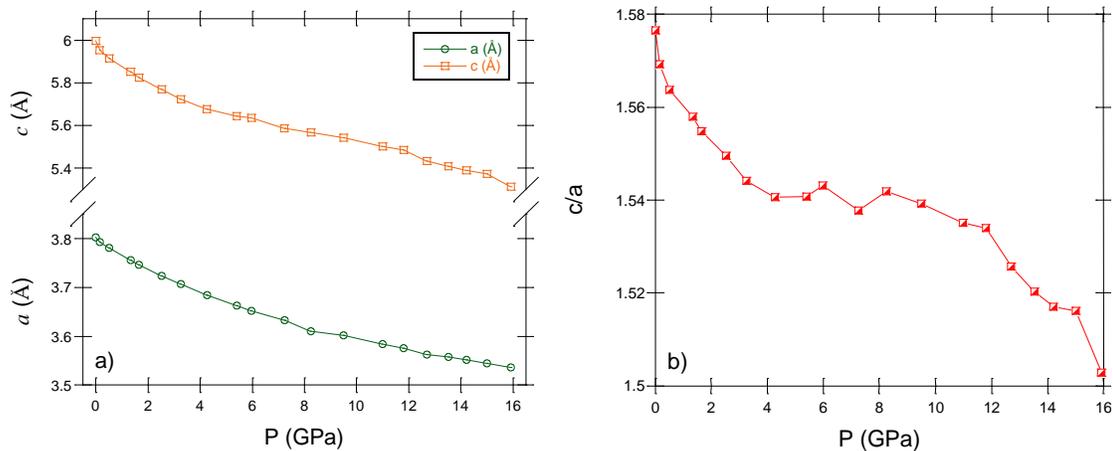


Figura 8.3.7: a) Parámetros estructurales a y c vs P ; b) c/a vs P para el cristal FTSe3

En la figura 8.3.7 a) se puede observar que ambos parámetros disminuyen a medida que se aplica presión, aunque, c disminuye el doble que el parámetro a entre presión ambiente y los 16 GPa. Sin embargo, este comportamiento no es monótono, como se observa en la fig. 8.3.7 b). La variación más rápida del eje c respecto de la observada para el eje a es un hecho esperable, acorde a la estructura cristalográfica de la muestra, con tetraedros $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_4$ separados a lo largo del eje c (ver fig. 8.1.5). Aquí llama la atención que la relación c/a satura en un rango intermedio de presiones (~ 4 a 10 GPa) y luego disminuye notablemente a presiones mayores. Para poner en evidencia esta sensibilidad estructural a la presión, se recurrió al análisis de las deformaciones finitas. En este caso resulta útil considerar distintas funciones matemáticas ^[8.3.3]. Entre ellas, la fuerza euleriana, f , (ver ec. 8.3.1) sirve para evidenciar pequeñas variaciones en volumen. De esta forma, se procedió a analizar los datos de la fuerza normalizada, F , (ver ec. 8.3.2) en función de f , para resaltar cualquier anomalía que podría llegar a haber en la compresión del volumen de la muestra FTSe3 (ver figura 8.3.8).

La fuerza euleriana se define por ^[8.3.4]:

$$f = \frac{[(V_0/V)^{-2/3}-1]}{2}, \quad \text{ec. (8.3.1)}$$

donde V_0 es el volumen a presión ambiente, mientras que la fuerza normalizada es:

$$F = \frac{P}{[3f(1+f)^{2.5}]} \quad \text{ec. (8.3.2)}$$

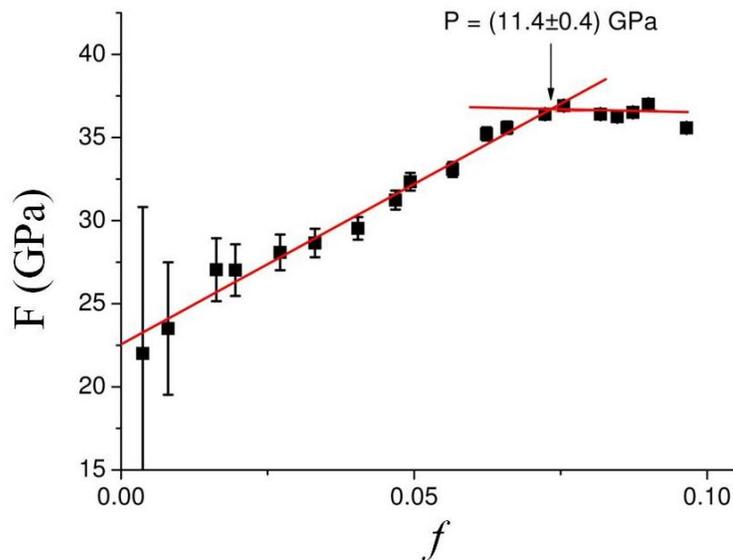


Figura 8.3.8: Fuerza normalizada, F , en función de la fuerza euleriana, f , para el cristal FTSe3.

En la figura 8.3.8 se observa un cambio en la pendiente de la curva F vs f alrededor de $f=0.075$ correspondiente a $P = (11.4 \pm 0.4)$ GPa. Esta anomalía indica un cambio en la respuesta estructural del compuesto FTSe3 a la presión aplicada, sin que se trate de una transición de fase, como si se detectó en otros compuestos ^[8.3.5, 8.3.6]. Este resultado está en acuerdo cualitativo con el cambio observado en c/a para presiones $P > 10$ GPa. Eventualmente puede indicar un cambio en las

interacciones magnéticas si el acoplamiento magneto-estructural es importante, y podría ser responsable del comportamiento de T_c con P en este rango de presiones.

8.4. Diagrama de fases y posible punto crítico cuántico (QCP)

Se estudiaron las propiedades del transporte en la familia FTSe a partir de las curvas $\rho(T)$ bajo presión y se construyeron los diagramas de fase para los compuestos FTSe2, FTSe3 y FTSe4. Para ello, se propuso como ajuste general para las curvas $\rho(T)$ la relación funcional de la ec. (1.5.1). Dado que el valor del exponente obtenido era muy sensible a la región de temperatura en donde se realizaba el ajuste, se utilizaron dos métodos para determinar con menor dispersión los valores del exponente n .

- El método 1 consiste en el siguiente análisis:

Se toma la derivada de la resistividad con respecto a la temperatura:

$$\frac{d\rho}{dT} = AnT^{n-1}$$

Luego se aplica el logaritmo:

$$\ln\left(\frac{d\rho}{dT}\right) = \ln(An) + (n-1)\ln T$$

Finalmente, se vuelve a aplicar la derivada a este logaritmo con respecto al logaritmo de la temperatura, obteniendo el exponente n :

$$\frac{d[\ln(\frac{d\rho}{dT})]}{d\ln T} + 1 = n \quad \text{ec. (8.4.1)}$$

Este método puede llegar a generar bastante dispersión en el tratamiento de los datos, dada por la aplicación de las derivadas. De esta forma se propone un segundo método:

- El análisis del método 2 consiste en:

Se resta el ρ_0 y se aplica el logaritmo:

$$\ln(\rho - \rho_0) = \ln A + n\ln T \quad \text{ec. (8.4.2)}$$

Luego se realiza la derivada de este logaritmo con respecto al logaritmo de la temperatura, obteniendo n :

$$\frac{d[\ln(\rho - \rho_0)]}{d\ln T} = n \quad \text{ec. (8.4.3)}$$

La desventaja de este último método es que depende del valor de ρ_0 , el cual se obtiene, previamente, ajustando la curva $\rho(T)$ con la ec. (1.5.1). Por ello, no deja de ser sensible al rango de temperatura en el cual se realiza el ajuste. De esta forma, se obtuvieron las curvas n vs $\ln T$ y se buscó determinar el intervalo de temperaturas donde el exponente tomará un valor constante y representativo, tal como se discutió en el apartado 1.5.

Además, antes de analizar la resistividad con algunos de los dos métodos mencionados, se estudió la curva $\frac{d\rho}{dT}$ vs T , para verificar que la relación funcional dada por la ecuación 1.5.1 sea la que mejor ajusta a los datos experimentales. Algunos autores ^[8.4.1, 8.4.2] utilizan para analizar el transporte una ley que combina una componente lineal con una cuadrática de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_0 + AT + BT^2 \quad \text{ec. (8.4.4)}$$

Sin embargo, la forma funcional que nosotros describimos en la ecuación 1.5.1, donde se tiene una ley de potencia única, es la forma más general utilizada para el análisis del transporte ^[8.4.3, 8.4.4]. De esta manera, realizando la derivada de la resistividad se puede distinguir entre el análisis

del transporte de las ec. (1.5.1) y (8.4.4), dando una ordenada al origen nula en el primer caso y un valor constante en el segundo. En nuestro caso en todas las muestras, a diferentes presiones, se observó (dentro del error experimental) una ordenada al origen nula, lo cual permitió analizar las curvas de transporte con la ec. (1.5.1) y con los dos métodos derivados de esta relación funcional.

En la figura 8.4.1 se muestra la curva $d\rho/dT$ vs T para el cristal FTSe2 a diferentes presiones.

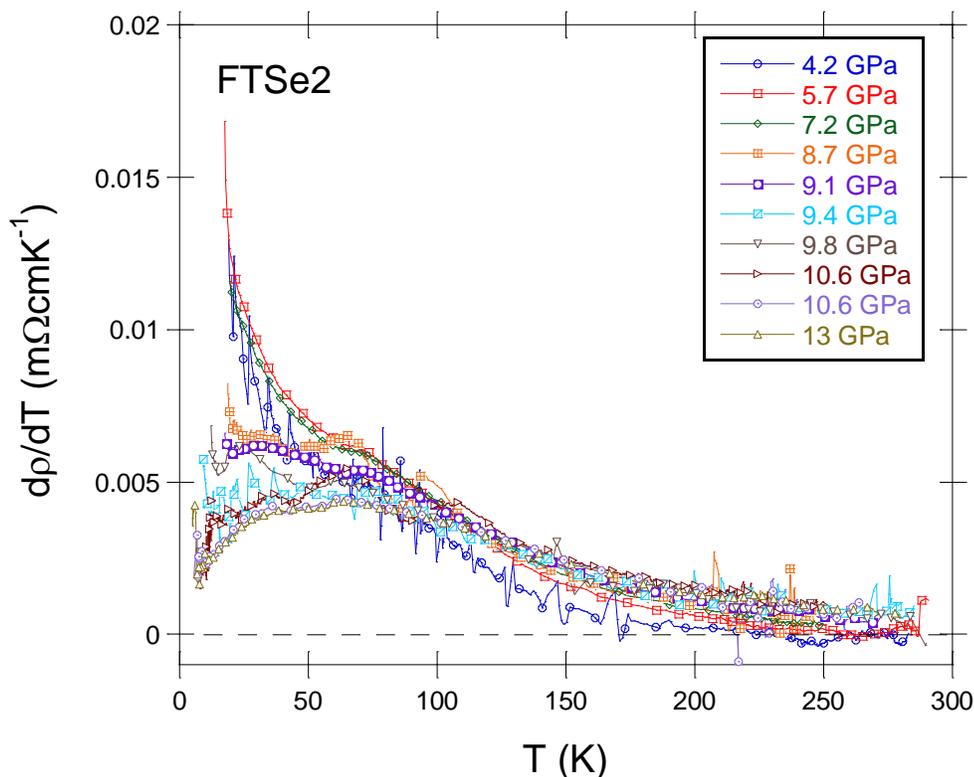


Figura 8.4.1: Curva $d\rho/dT$ vs T para el cristal FTSe2 a distintas presiones.

Las curvas que se muestran en la figura 8.4.1 fueron tratadas para poder analizar sólo la parte de ρ que pertenece al estado normal, recortando el máximo que se observa a bajas temperaturas ligado a la aparición del estado SC. En estas curvas se observa, salvo a bajas presiones ($P < 8$ GPa), un máximo en la derivada alrededor de los 80 K, marcando un punto de inflexión en la curva de $\rho(T)$. Por arriba de esta temperatura, la derivada tiene un comportamiento creciente a medida que la temperatura disminuye, mostrando un cambio de la pendiente alrededor de los 150 K, el cual representa un cambio en la concavidad (negativa) en la curva $\rho(T)$ (ver figura 8.3.1).

Para las presiones más bajas (4.2 GPa, curvas azul, y 5.7 GPa, curva roja) y cerca de temperatura ambiente, se destaca que la derivada alcanza un valor nulo (marcado con una línea punteada), el cual se atribuye al máximo de la resistividad que se observaba en la curva ρ vs T de la figura 8.3.1 y que se asocia con una T_M . También en estas presiones se observa el régimen del comportamiento BM/RQP, dado por la forma de la curva, como se analizó en las mediciones $\rho(T)$ (ver fig. 8.3.1).

En la figura 8.4.2 se muestra, como ejemplo, el análisis del exponente n obtenido con los dos métodos para la presión de 9.1 GPa en el cristal FTSe2.

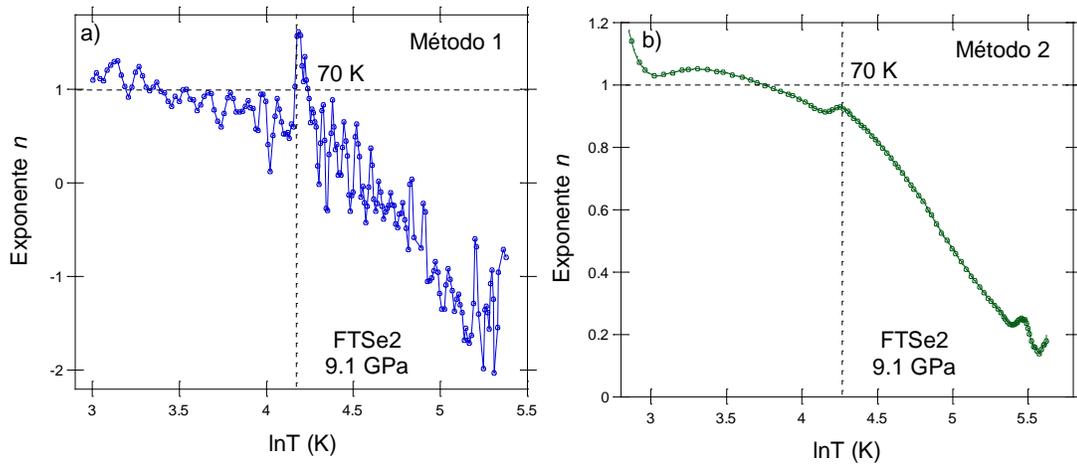


Figura 8.4.2: Exponente n vs $\ln T$ obtenido con: a) método 1 y b) método 2 para el cristal FTSe2 a 9.1 GPa.

En la figura 8.4.2 a) se muestra la curva de n vs $\ln T$, donde el exponente n se obtuvo con la ec. (8.4.1), mientras que en la figura 8.4.2 b) se exhibe la misma curva, pero donde n se calculó mediante la ec. (8.4.3). Para el método 2 se utilizó un valor $\rho_0 = 1.8 \text{ m}\Omega\text{cm}$. En ambas figuras se marca, con una línea punteada, la región de temperatura donde n tiene un comportamiento relativamente constante, con un valor próximo a 1. Si bien el análisis obtenido con el método 1 es más ruidoso, se observa que ambas curvas muestran un comportamiento parecido. Este procedimiento se aplicó a todas las presiones medidas en la muestra FTSe2, obteniendo el exponente n correspondiente a cada presión y la región de temperatura donde su valor se mantiene constante. A partir del análisis de estas curvas, se procedió a estudiar la relación funcional entre ρ vs T dada por la ec. (1.5.1) y se graficó, también, la relación $\ln(\rho - \rho_0)$ vs $\ln T$ según la ec. (8.4.2), con la idea de corroborar el valor de n obtenido en los gráficos de la figura 8.4.2. En el primer caso, se obtiene el exponente n del ajuste, mientras que en el segundo caso se ajusta la curva por una función lineal, obteniendo el valor del exponente de la pendiente de la misma (ver figura 8.4.3).

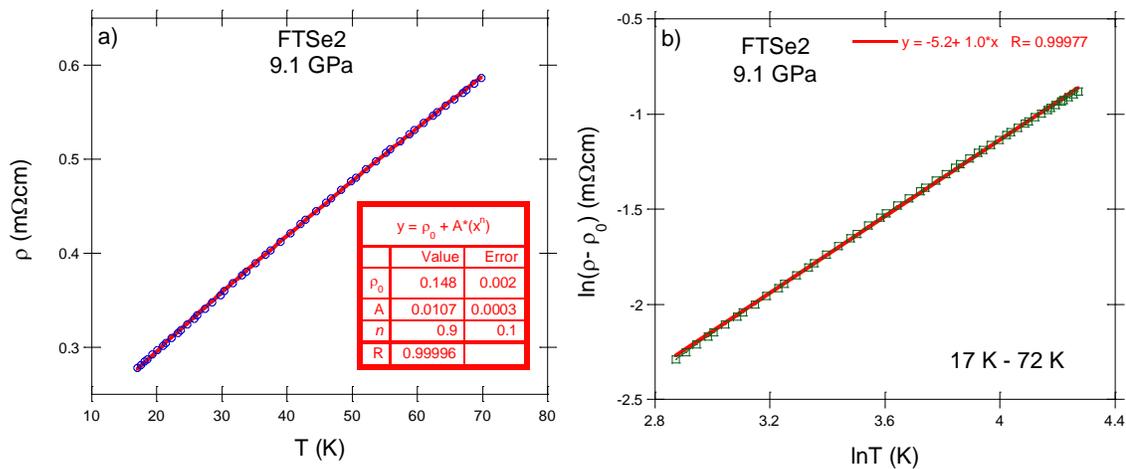


Figura 8.4.3: a) Resistividad en función de la temperatura con el ajuste según ec. (1.5.1); b) $\ln(\rho - \rho_0)$ vs $\ln T$ con el ajuste según la ec. (8.4.2) en 9.1 GPa.

En la figura 8.4.3 a) se observa el ajuste de la ley de potencia única realizado sobre la curva $\rho(T)$, donde se obtiene $n = (0.9 \pm 0.1)$ en un rango de temperaturas entre 17 K- 70 K. Por otra parte, en la figura 8.4.3 b) se realizó el ajuste lineal según la ec. (8.4.2), en el mismo rango de temperaturas, y se obtuvo un valor del exponente de 1. De esta forma, se corroboró el valor del exponente obtenido por ambos métodos y se determinó que para la presión de 9.1 GPa el comportamiento del transporte en el estado normal y por debajo de 70 K corresponden a un NFL con un exponente $n = 1$. Según T. Moriya y T. Takimoto ^[8.4.5] el caso de $\rho \sim T$ correspondería al comportamiento que se tiene cuando la fuente principal de dispersión en el transporte eléctrico proviene de las fluctuaciones de espín del tipo AF 2D. Estos autores desarrollaron un modelo para explicar las fluctuaciones de espín cerca de las transiciones de fases y en particular, para describir el comportamiento de criticalidad en sistemas de magnetismo itinerante con electrones d , aportando predicciones sobre las dependencias en temperatura esperadas para el calor específico, la susceptibilidad magnética y el transporte eléctrico en el régimen de NFL. Aunque se desarrollaron varios modelos que proponen diferentes dependencias con la temperatura para las magnitudes mencionadas en el régimen crítico de los NFL ^[8.4.6], se aplicó el enfoque de T. Moriya y T. Takimoto ^[8.4.5] para nuestros resultados, dado que los resultados experimentales obtenidos por otro grupo ^[8.4.7] en este tipo de sistemas pudieron ser descriptos exitosamente con el modelo de estos autores.

Este análisis se repitió para el resto de las presiones, donde se obtuvieron los exponentes n en el rango de temperatura en donde alcanzan un valor constante y se determinó así el tipo de fluctuaciones de espín presentes. Finalmente, gracias a este estudio se construyó el diagrama de fases para el cristal FTSe2, como se muestra en la figura 8.4.4.

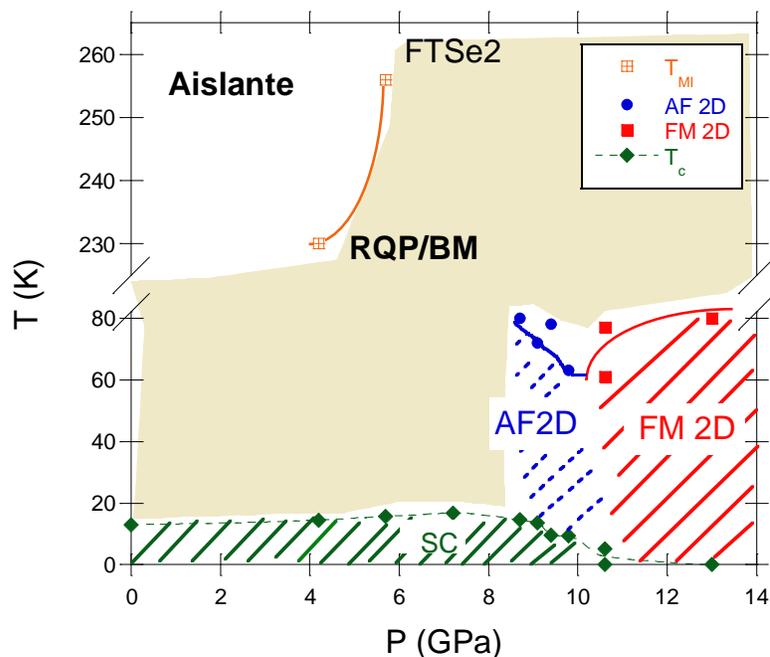


Figura 8.4.4: Diagrama de fases de T vs P del cristal FTSe2 (las líneas que unen los puntos son para guiar al ojo). Se indican las zonas donde se desarrolla el estado SC (T_c), aquellas con un transporte del tipo BM/RQP y donde el transporte eléctrico está dominado por fluctuaciones de espín (AF 2D y FM 2D).

En el diagrama de fases de T vs P para la muestra FTSe2 se puede observar a altas temperaturas y bajas presiones el límite de la transición T_{MI} , mientras que la superconductividad se desarrolla por debajo de los 20 K. También se marca la región donde se desarrolla el régimen BM/RQP. Luego, a medida que se aplica presión y en particular, entre 8 GPa y 10.5 GPa, el transporte tiene un comportamiento de NFL con un exponente de $n = 1$, el cual puede asociarse a una dispersión de los portadores de carga dominada por fluctuaciones de espín AF en dos dimensiones. El comienzo de esta fluctuación AF coincide con el máximo de la T_c y su posterior disminución. Esto nos llevaría a considerar que estas fluctuaciones AF debilitan el estado SC. Para presiones mayores a 10.5 GPa, no se observa transición SC hasta 4 K, coincidiendo con la aparición de fluctuaciones ferromagnéticas en dos dimensiones (FM 2D)^[8.4.5], correspondientes a un exponente a $n = 1.3$.

En resumen, de la figura 8.4.4 se observa que a medida que se aplica presión la SC alcanza un máximo, dentro de un régimen de transporte del tipo BM/RQP. Luego, a mayores presiones, la T_c disminuye junto con el desarrollo de fluctuaciones de espín del tipo AF. Finalmente, para presiones todavía mayores, la SC se deprime completamente cuando las fluctuaciones cambian su orden y pasan a ser del tipo FM. Claramente, las fluctuaciones magnéticas están afectando al estado SC y en el caso donde son AF, la fase SC coexiste con las fluctuaciones, mientras que si se trata de fluctuaciones FM ya no se desarrolla el estado SC.

El procedimiento de todo este análisis se aplicó de forma similar para las otras dos muestras, FTSe3 y FTSe4. En el caso del cristal FTSe3 la aplicación del método 1 se dificultó dado por el ruido de las mediciones. De esta forma, se estudiaron las propiedades del transporte sólo con el método 2. Previamente, se analizaron las curvas de las derivadas de las resistividades a distintas presiones para corroborar la validez del ajuste de ley de potencia única (ver figura 8.4.5).

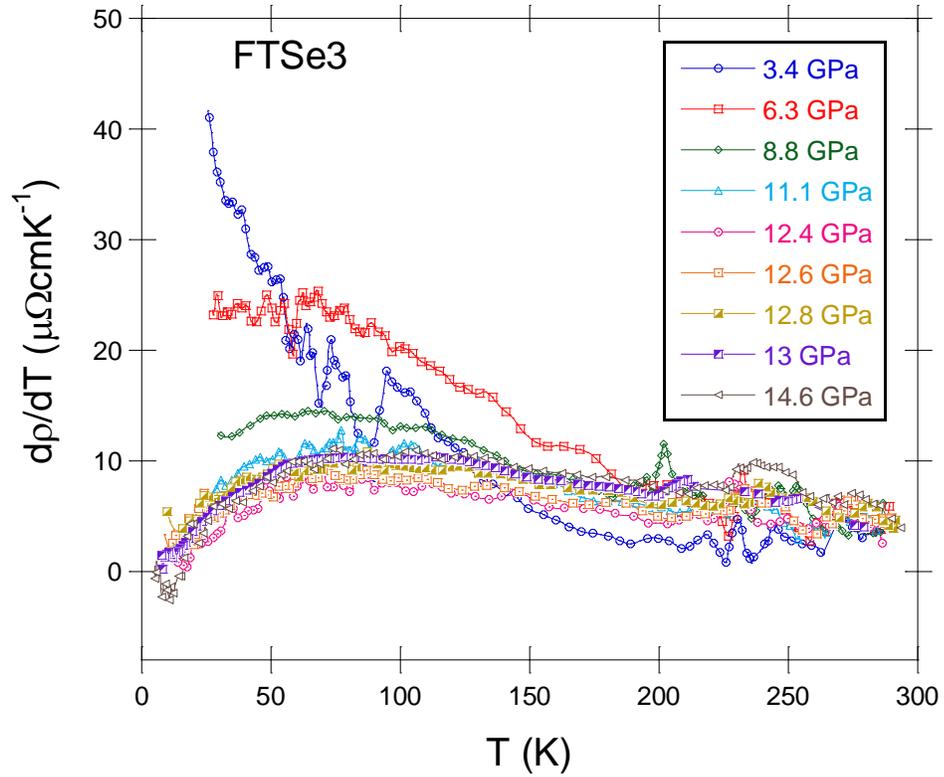


Figura 8.4.5: Curva dp/dT vs T para el cristal FTSe3.

En la figura 8.4.5 se corrobora que no hay T_{MI} (dado que dp/dT no alcanza el cero a altas temperaturas). Para la presión más baja de 3.4 GPa (curva azul) no se distingue el máximo local, por lo cual se comienza a analizar el exponente n para $P > 6$ GPa. Las curvas dp/dT para presiones mayores a dicha presión tienden a cero a bajas temperaturas, validando la aplicación del método de ley de potencia única.

En la figura 8.4.6 se muestra, como ejemplo, un conjunto de curvas $\ln(\rho - \rho_0)$ en función del $\ln T$, de acuerdo a la ec. (8.4.2), donde se analiza la linealidad de la curva (método 2).

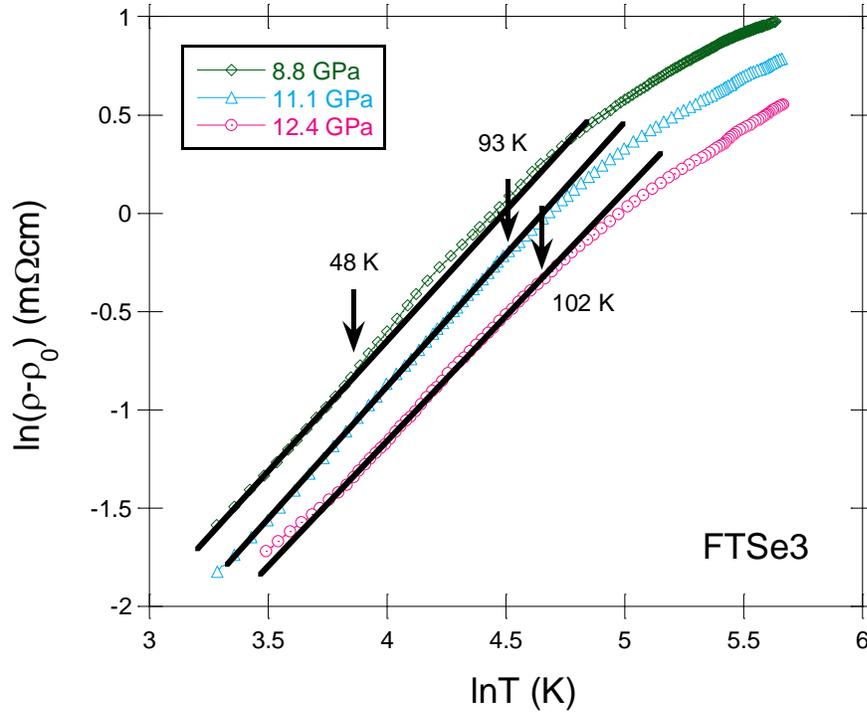


Figura 8.4.6: Curvas $\ln(\rho-\rho_0)$ vs $\ln T$ para las presiones 8.8 GPa, 11.1 GPa y 12.4 GPa en FTSe3. Las rectas indican una dependencia del tipo $\rho = \rho_0 + AT^n$ con $n = 1.3$. Las flechas marcan la temperatura hasta donde es válida esta dependencia.

En la figura 8.4.6 se muestran las curvas logarítmicas de la resistividad para las presiones 8.8 GPa (curva azul), 11.1 GPa (curva roja) y 12.4 GPa (curva verde), donde se distingue la región de temperatura donde se tiene un comportamiento lineal ($n = 1.3 \pm 0.1$) y donde se indicó con una flecha el límite de temperatura a partir del cual pierde validez. Las demás presiones se analizaron de la misma forma. Así, utilizando la ec. (8.4.2) se obtuvo el exponente n para cada presión y se determinó el tipo de fluctuación de espín correspondiente. Como resultado, en la figura 8.4.7 se exhibe el diagrama de fases del cristal FTSe3.

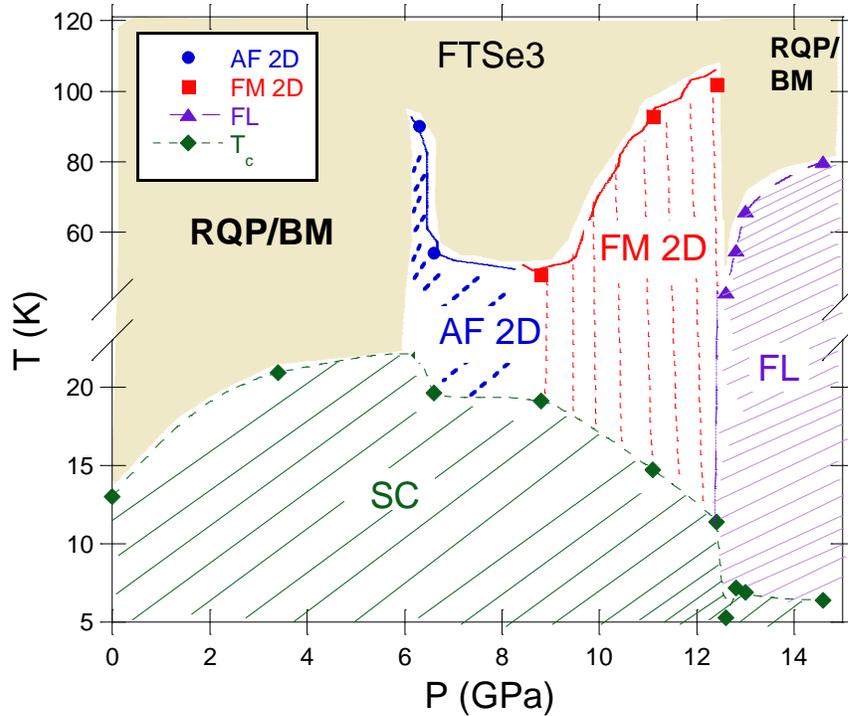


Figura 8.4.7: Diagrama de fases de T vs P para el cristal FTSe3 (las líneas que se utilizan para unir los puntos sirven para guiar al ojo).

El diagrama de fases de este compuesto también muestra una región de BM/RQP a bajas presiones, donde T_c aumenta con P. Luego, para presiones cercanas a las que generan el máximo de T_c ($P \approx 6$ GPa), se observa una región de fluctuaciones AF en dos dimensiones. Posteriormente, a medida que se aplican presiones mayores a 8 GPa, se observa que la fase SC comienza a disminuir mientras que se distinguen fluctuaciones del tipo FM en dos dimensiones en el estado normal. Finalmente, en la zona de presiones correspondientes a la reemergencia de la SC, ρ desarrolla un comportamiento de FL antes de la fase SC. Además, para esta región de altas presiones también se observa un comportamiento del tipo BM/RQP.

Finalmente, se realizó el mismo tratamiento y análisis con el cerámico FTSe4, obteniendo el diagrama de fases que se observa en la figura 8.4.8.

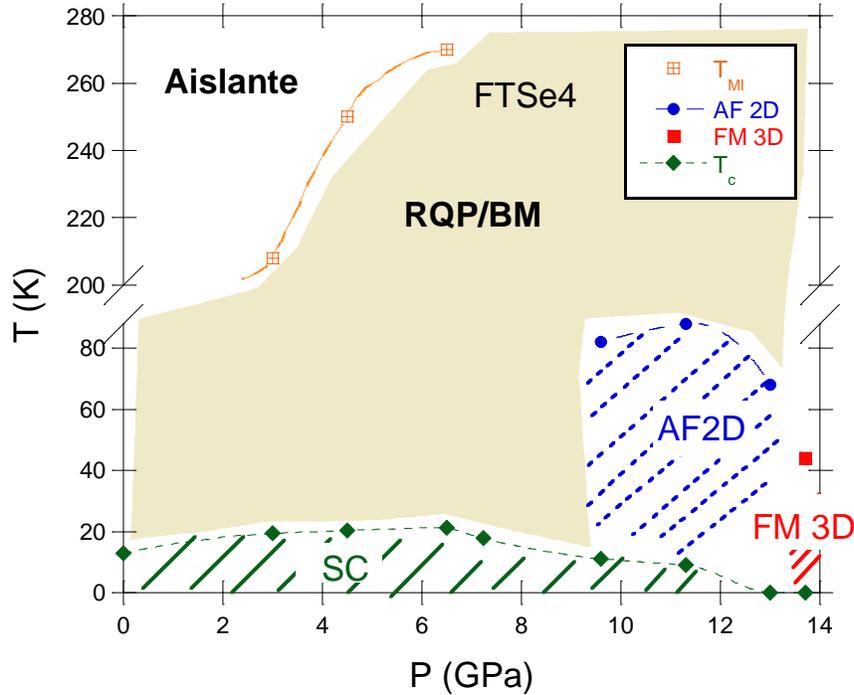


Figura 8.4.8 Diagrama de fases de T vs P para el cerámico FTSe4.

Para esta muestra, al igual que en la FTSe2 (ver fig. 8.4.4), se observa una T_{MI} , donde también se tiene un comportamiento de BM/RQP en la zona donde T_c crece con presión. Además, se desarrollan fluctuaciones AF 2D en las cercanías del máximo de T_c , así como en la región donde la fase SC se deprime. Para la región donde la SC está totalmente deprimida, las fluctuaciones son del tipo FM, pero a diferencia del cristal FTSe2, en este caso se tratan de fluctuaciones en tres dimensiones ($n = 1.66$).

Si se comparan los tres diagramas de fases (ver figs. 8.4.4, 8.4.7 y 8.4.8) se observa un transporte del tipo BM/RQP en la región de bajas presiones donde la T_c aumenta al aumentar la presión. Por esto último, es claro que se trata de una región del diagrama de fases donde se fortalece el estado SC. Aquí no fue posible detectar el régimen de FL, asociado a este tipo de transporte, que podría estar enmascarado por el estado SC. Para el caso de la reemergencia del estado SC a altas presiones (compuesto FTSe3), se pudo determinar la existencia de la fase FL a bajas temperaturas, previa al estado SC. De esta manera, la zona donde la SC empieza a deprimirse, en la que se detecta un transporte eléctrico del tipo NFL (ligado a fluctuaciones magnéticas) podría estar rodeada por dos regiones de FL. Esto indicaría la posibilidad de tener un punto crítico cuántico (QCP) para la zona de presiones donde se obtiene la T_c máxima y cuya influencia se extiende para una amplia región de temperaturas y presiones en las que se observa el comportamiento de NFL. En la figura 8.4.9 se muestra un posible esquema de un diagrama de fases que reúne las características antes descritas.

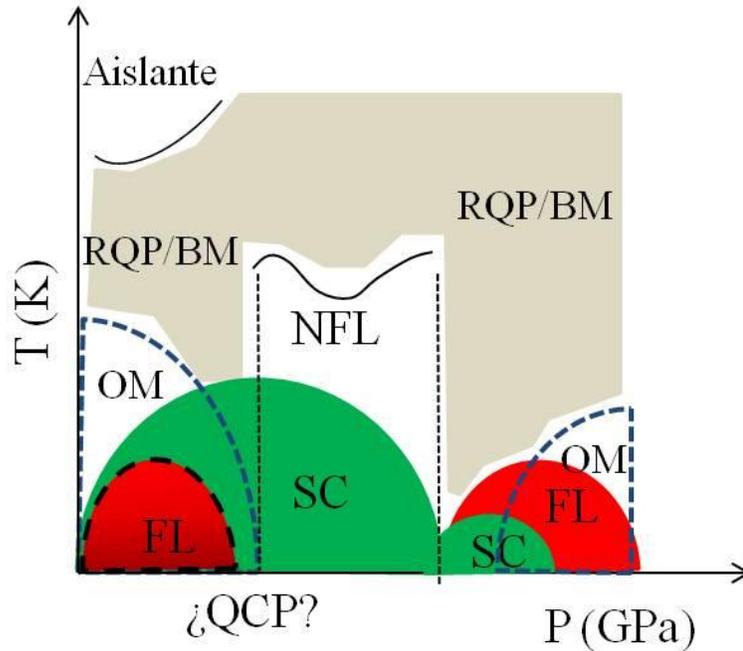


Figura 8.4.9: Esquema de un posible diagrama de fases T-P para la familia FTSe, donde se marca una hipotética fase FL a bajas presiones, enmascarada por la SC, la fase FL observada a altas presiones (FTSe3), la región de NFL por arriba del domo SC asociada a la presencia del QCP. También se indicaron las zonas donde se podría estar desarrollando un orden magnético (OM) de largo alcance. El estado SC se ve fortalecido en las zonas donde el transporte eléctrico es del tipo RQP/BM.

Para confirmar esta posibilidad, habría que poder detectar la presencia de una fase magnética de largo alcance, cuya transición debiera tender a 0 K a estas presiones. Apoyando esta posibilidad, en el caso del compuesto FeSe, se detectó ^[8.4.8-8.4.9] la aparición y la coexistencia de una fase AF de largo alcance con el estado SC en la región donde T_c aumenta con presión. Al aparecer las fluctuaciones AF, la fase SC comienza a deprimirse y a mayores presiones dan paso a fluctuaciones FM, donde la SC se deprime aún más, hasta dejar de detectarse, particularmente para FTSe2 y FTSe4. Esto nos lleva a considerar que las fluctuaciones magnéticas compiten y hasta son las responsables del deterioro y desaparición del estado SC. Particularmente para las muestras FTSe2 y FTSe4, no se observa superconductividad cuando las fluctuaciones son FM, que hasta llegan a ser 3D, probablemente por la fuerte reducción de c/a en este rango de presiones. Sólo en el caso de la muestra FTSe3 se observa que hay una coexistencia de la SC, con fluctuaciones del tipo FM, y la reemergencia del estado SC en coincidencia con un régimen de FL a bajas temperaturas.

Otra posibilidad para poner en evidencia si las fluctuaciones medidas podrían estar revelando un posible QCP en la zona de T_c máxima ó para la presión crítica de 12.6 GPa, que es donde ocurre la reemergencia, es complementar este análisis con el estudio del comportamiento de la constante A , correspondiente a la ec. (1.5.1), dado que su divergencia puede indicar la presencia de un QCP, como se describió en el apartado 1.5. En la figura 8.4.10 se exhibe la curva de A vs P para FTSe2, FTSe3 y FTSe4.

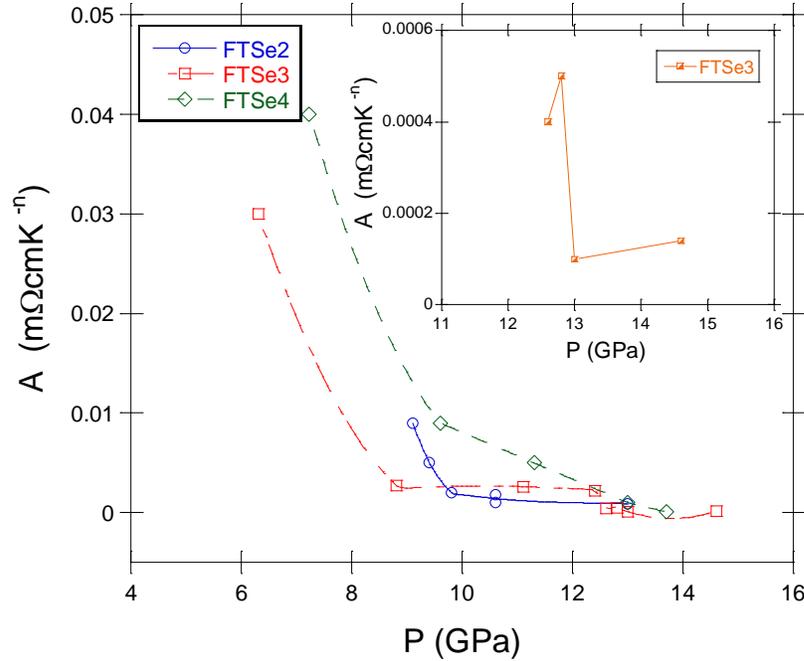


Figura 8.4.10: A vs P para FTSe2, FTSe3 y FTSe4, donde el coeficiente A se obtuvo del ajuste de $\rho(T)$ mediante la ec. (1.5.1). En la figura insertada se muestra el detalle de evolución de A con presión para FTSe3, donde se puede observar un máximo local para presiones en la zona cercana a la reemergencia.

En la figura 8.4.10 se observa que el coeficiente A muestra una tendencia a diverger para los valores de presión cercanos al máximo de T_c de los tres compuestos estudiados (ver fig. 8.3.4). La presencia del régimen RQP/BM y del estado SC a bajas presiones no permiten determinar el valor de presión crítica en el que se tendría el QCP para el que se esperaría que A resulte máximo. Esta aparente divergencia de A , coincidente con el máximo de T_c y con la aparición del comportamiento de NFL favorece la hipótesis de la efectiva presencia de un QCP debajo del domo SC (ver apartado 1.5).

También se observa un máximo local en A para las presiones donde reemerge el estado SC sólo en FTSe3. No queda claro si efectivamente también aquí hay un QCP. Para ello debiera existir un orden magnético de largo alcance que se desarrolla también en el máximo de T_c y que es el responsable de la desaparición del estado SC a mayores presiones. Definitivamente se requerirían técnicas sensibles a la presencia de fases magnéticas en este rango de presiones para tratar de dilucidar la múltiple presencia de QCPs en la zona estudiada del diagrama de fases.

9. Modelo fenomenológico

Volviendo a la discusión del comportamiento de la T_c con los parámetros estructurales de la familia FTSe, que se analizó en el apartado 1.1, se observó que estos compuestos no respondían al comportamiento tipo Gaussiano que sigue T_c vs α para varios nitrogenoides de Fe (ver fig. 1.1.5), ni tampoco al de la Lorentziana con que se describe la evolución de T_c vs h_a (ver fig. 1.1.6). Sin embargo, en este último caso, se mostró que la evolución de la T_c del compuesto FeSe con presión (P) podía ser descripta dentro de dicha distribución. A partir de aquí se comenzó a analizar cuáles

eran los parámetros relevantes para la superconductividad en FTSe y tomando como punto de partida el estudio de la curva Lorentziana, se trató de establecer un modelo fenomenológico basado en estos aspectos estructurales, que pudiera predecir el comportamiento estructural y superconductor de los calcogenuros al aplicar una presión externa.

Como motivación, algunos antecedentes que valen la pena mencionar donde se estudia la dependencia de la temperatura de ciertas transiciones con algunos parámetros, son el caso de los cupratos HTSC ^[9.1] y de las manganitas ^[9.2]. En el primer caso los autores encuentran una relación entre la T_c y la concentración de huecos, mientras que en el segundo caso se propone una relación fenomenológica entre la Temperatura de Curie y parámetros estructurales y electrónicos.

Observando la curva Lorentziana de la figura 1.1.6, se consideró que la T_c no sólo dependía de h_a sino de algún otro parámetro. Se planteó la existencia de una familia de curvas Lorentzianas que, dependiendo de un nuevo parámetro de control, b , asociado al ancho de la distribución Lorentziana, se pudieran ajustar todos los compuestos. De esta forma, definimos la ecuación de la Lorentziana como:

$$T_c(h_a, b) = \frac{T_c^{\max}}{\left(\frac{h_a - h_0}{b}\right)^2 + 1}, \quad \text{ec. (9.1)}$$

donde, para el caso de la Lorentziana de la figura 1.1.6, $T_c^{\max} = 60 \text{ K}$ y $h_0 = 1.39 \text{ \AA}$.

En la figura 9.1 se muestran los datos de T_c vs h_a tomados de la figura 1.1.6, a los que se les agregaron los valores de más compuestos de la familia FTSe ^[9.3] y los del compuesto $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ^[9.4]. Estas mediciones se ajustaron con un conjunto de curvas Lorentzianas donde se fue variando el parámetro b .

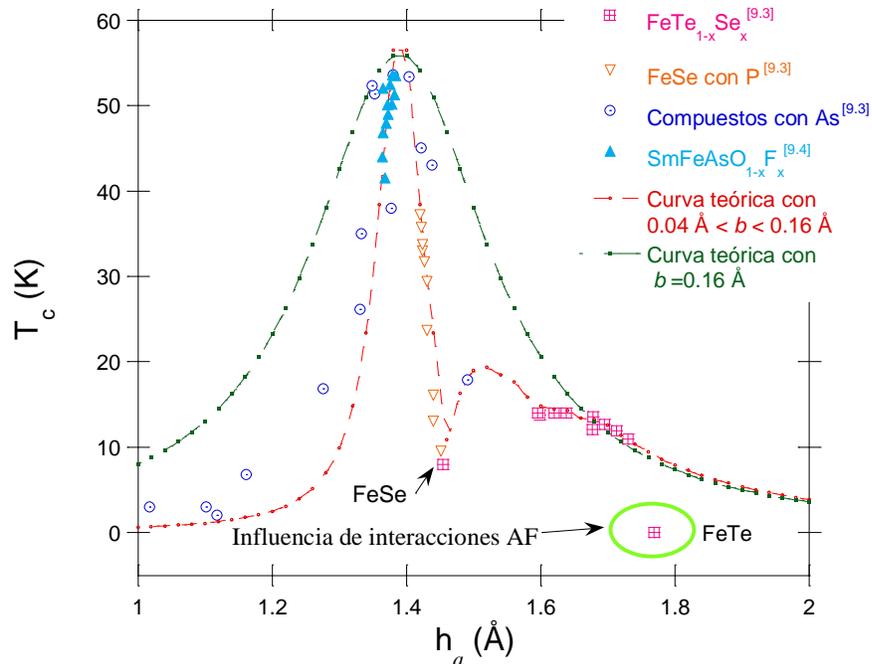


Figura 9.1: Curva de T_c en función del h_a para la familia FTSe, FeSe con presión, compuestos con arsénico (As) ^[9.3] y el sistema $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ^[9.4], junto con el ajuste de la distribución Lorentziana.

En la fig. 9.1 se observa que, principalmente, la mayoría de los datos se pueden ajustar por dos distribuciones Lorentzianas. La primera, con un $b = 0.04 \text{ \AA}$, es la curva que ajusta a los nitruros y al FeSe con presión, que pertenecen a los compuestos con valores de α y h_a cercanos al tetraedro regular y que alcanzan los valores de T_c más altos. La segunda, es una Lorentziana con un $b = 0.16 \text{ \AA}$, que abarca una parte de la familia FTSe, cuyos compuestos poseen ángulos menores y h_a mayores al valor regular, y por lo tanto, serían menos “regulares”. Sin embargo, la otra parte de la familia FTSe, que son los que poseen más cantidad de selenio (mayor presión interna), pueden ser descriptos con un b variable: $0.04 \text{ \AA} < b < 0.16 \text{ \AA}$. De esta forma, se observa que con la presión se puede “mover” a los compuestos de una Lorentziana a otra, cambiando su estructura de una forma menos regular (b mayor) a una más regular (b menor) y en consecuencia, modificando su T_c . Por otro lado, para el compuesto FeTe, que tiene un valor alto de h_a y no es superconductor (marcado con un círculo verde), se observa que no forma parte de ninguna de las distribuciones Lorentzianas antes mencionadas. La particularidad de esta muestra es que tiene una transición AF, que inhibe el estado SC, por lo que la influencia del magnetismo es tan fuerte, que aplicando presión no se ha logrado que sea superconductor ^[9,51], ya que se favorece una fase FM. Es por ello que este modelo no buscará describir la dependencia de $T_c(h_a)$ de los compuestos FTSe con $x < 0.2$, al existir la competencia con la fase AF de largo alcance.

Resulta entonces natural ligar el parámetro b a la regularidad de los tetraedros $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_4$. Dado que la regularidad se puede asociar con el ángulo α por medio de la ec. (1.1.2), bastará con hallar la relación $b(\alpha)$. Para ello, gracias a los datos de la bibliografía ^[9,6-9,9] para la familia FTSe correspondientes a la T_c , h_a y α , se halló el valor de $b(\alpha)$ para que la ec. (9.1) ajuste los datos experimentales. Así se obtuvo el $b(\alpha)$ para las muestras FTSe sin presión que se exhibe en la figura 9.2.

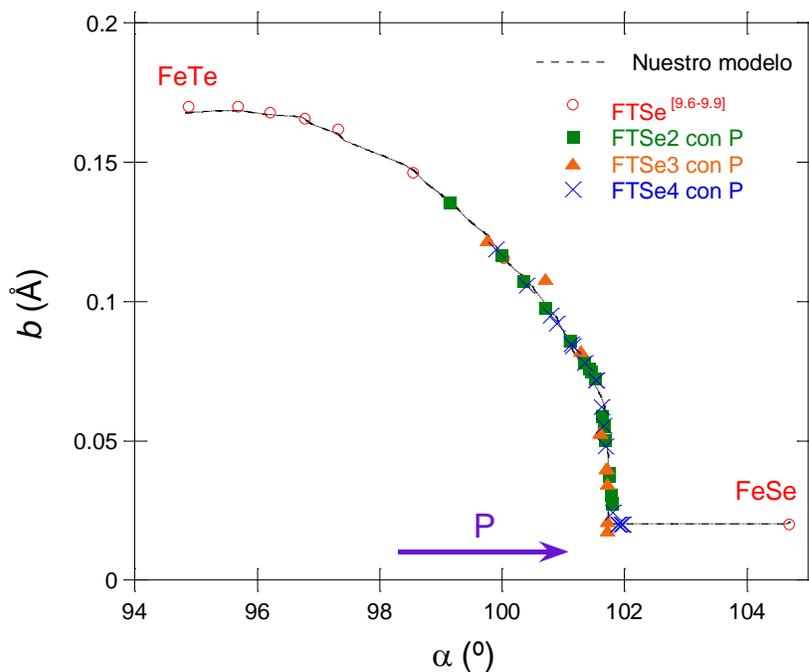


Figura 9.2: Parámetro de control b en función del ángulo α para la familia FTSe con y sin presión.

Como se observa en la figura, el compuesto FeTe tiene el ángulo más bajo y valor más alto de b , mientras que la muestra FeSe tiene el ángulo mayor para el grupo de esta familia (que corresponde al valor más cercano del tetraedro regular) y un b bastante pequeño del orden de 0.02 Å. El resto de las muestras de la familia FTSe, que van desde FeTe a FeSe, se van distribuyendo a la largo de la línea marcada con puntos (modelo propuesto), de forma que los compuestos con menos (más) cantidad de selenio se ubicarían más lejos (cerca) del ángulo regular de 109.47 °. También se incluyeron en la figura los valores de $b[\alpha(P)]$ que se obtuvieron a partir de ajustar las dependencias de $T_c(P)$ obtenidas para las muestras de FTSe2, FTSe3 y FTSe4 con la ec. (9.1). Para los compuestos con presión se observa que a medida que se aplica P , el b disminuye y el ángulo aumenta tendiendo a valores más “regulares”.

En cuanto a la construcción de la figura, es importante destacar, que no en todas las referencias se dan los valores de los ángulos, pero, generalmente, sí se dan los valores sobre otros parámetros estructurales, tales como a , c y $z_{Se/Te}$. A partir de estos datos se puede simular la estructura con el programa Crystalmaker© y de allí obtener el valor del ángulo α de forma gráfica.

Para el caso de las mediciones con presión el procedimiento para obtener $b(\alpha)$ fue más complicado, ya que casi no se reportan valores estructurales bajo presión dada la complejidad de estas mediciones. Primero, se supuso una relación cuadrática entre h_a y la presión:

$$h_a(P) = h_0 + h_1P + h_2P^2, \quad \text{ec. (9.2)}$$

donde h_0 es el valor de la distancia al anión sin presión y h_1 y h_2 constantes. Sólo para el caso del compuesto FTSe3, en el que se había medido la evolución del parámetro de celda a con la presión (ver fig. 8.3.7), se aplicó la relación entre parámetros estructurales de la ec. (1.1.1) y se obtuvo la relación $\alpha(P)$. De esta manera, se ajustaron los valores experimentales de $T_c(P)$ con la distribución Lorentziana, propuesta en la ec. (9.1), buscando los valores h_1 , h_2 y $b(\alpha)$ de forma tal que se minimicen las diferencias. Por otra parte, para las muestras FTSe2 y FTSe4, como no se contaba con la dependencia experimental de $a(P)$, se propuso una relación cuadrática:

$$a(P) = a_0 + a_1P + a_2P^2, \quad \text{ec. (9.3)}$$

donde a_0 es el valor estructural sin presión y a_1 y a_2 son constantes. Así, se ajustó $h_a(P)$ y $a(P)$ iterando los coeficientes del ajuste de forma tal que con el modelo propuesto de $b(\alpha)$ se reprodujera la relación de $T_c(P)$ medida.

En la figura 9.3 se muestran las curvas $h_a(P)$ calculadas con el modelo antes descripto para las muestras FTSe2, FTSe3 y FTSe4 y en la figura 9.4 se compara esta dependencia para FTSe3 con las curvas de $h_a(P)$ y $h_a(x)$ obtenidas de bibliografía ^[9.6, 9.8, 9.11, 9.12].

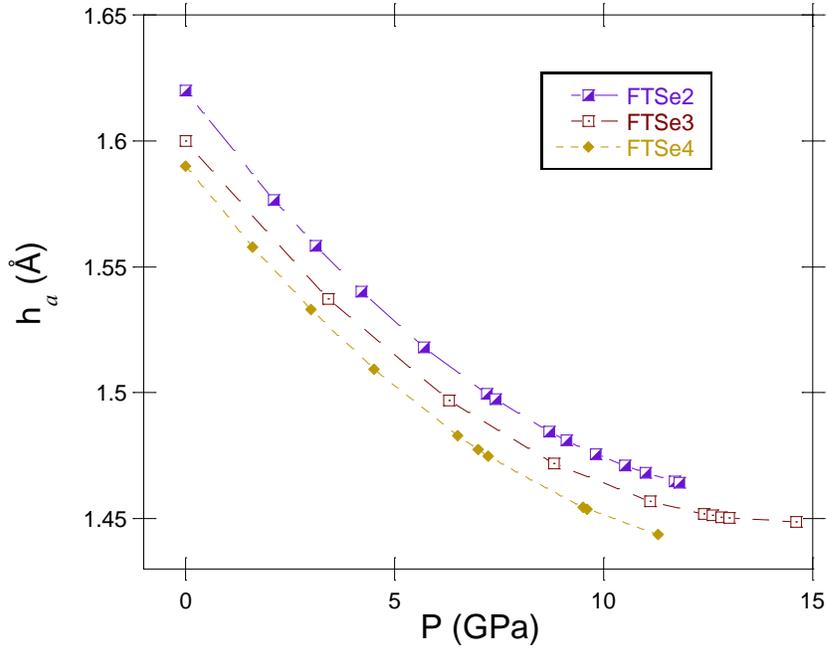


Figura 9.3: h_a vs P para las muestras FTSe2, FTSe3 y FTSe4 calculados a través del modelo de T_c [ver ec. (9.1)] y $b(a)$ (ver fig.9.2).

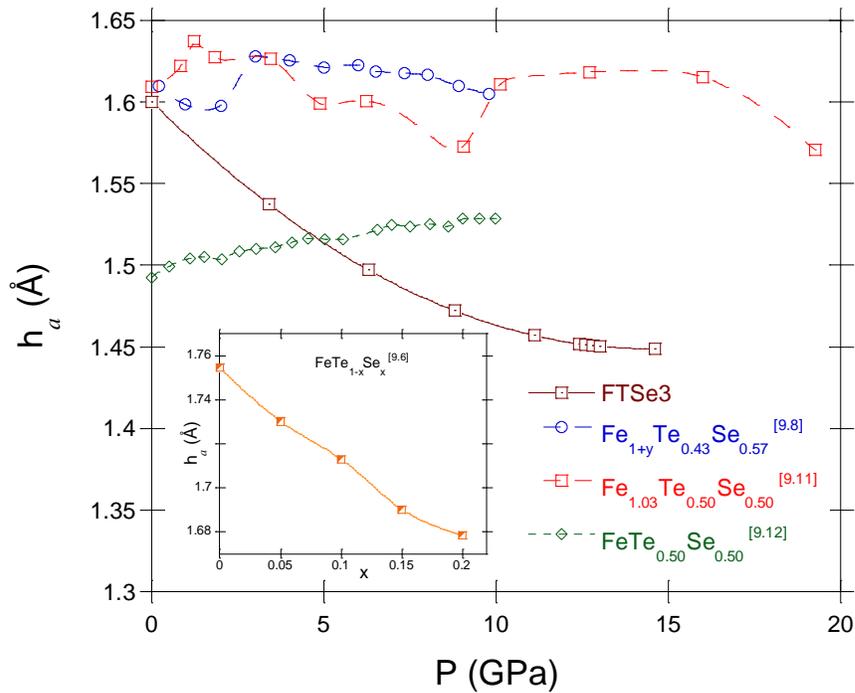


Figura 9.4: h_a vs P para las muestras FTSe3, $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.43}\text{Se}_{0.57}$ [9.8], $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ [9.11] y $\text{FeTe}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ [9.12]. En la figura insertada se muestra h_a vs x para $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [9.6].

En la fig. 9.3 se observa que h_a disminuye a medida que la presión aumenta, con un cambio de hasta un 10% en su valor para las presiones más altas. Este resultado es compatible con el comportamiento de h_a en función del dopaje (presión interna), que se puede deducir de los datos

reportados por los autores A. Martinelli et al ^[9.6] (ver fig. insertada en 9.4) y de cierta forma, concuerda con la tendencia decreciente de este parámetro en función de la presión de valores que se obtienen de los datos publicados por N. Gresty et al ^[9.8], estudiados en el compuesto con $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ y considerando una simetría monoclinica en la zona de altas presiones (ver fig. 9.4 curva azul). Ya en el compuesto FeSe, que fue uno de los más estudiados, también se observó que h_a disminuye a medida que se aplica presión, alcanzando un mínimo para 6 GPa, con un aumento a mayores presiones de menor medida con respecto a lo que disminuyó ^[9.10]. En una de las últimas publicaciones realizadas en el compuesto $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ por los autores Malavi et al ^[9.11], se reportaron datos de los que se deduce que $h_a(P)$ también decrece con la presión, pero a los 10 GPa aumenta, coincidiendo con el valor de presión donde ocurre la transición estructural que ellos observan en dicho compuesto (ver fig. 9.4 curva roja). En contraposición, se observó que los cálculos teóricos reportados $\text{FeSe}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ ^[9.12] no coinciden con nuestros resultados, mostrando una dependencia creciente de h_a con la presión (ver fig. 9.4 curva verde). De todas formas, dadas las referencias y esquematizando que al aplicar presión en la celda estructural, ésta se compacte en la dirección del parámetro c , es coherente creer que el comportamiento de h_a es decreciente con respecto a la presión aplicada, más allá de los resultados teóricos reportados, pero la forma en que lo hace y si hay un punto de cambio en el comportamiento aún es tema de discusión. Es importante resaltar que, nuestros resultados expuestos en la figura 9.3 no dejan de ser curvas obtenidas a partir de cálculos, por lo que esto sería un motivo de las diferencias que se observan con las curvas experimentales que se reportan en la bibliografía. Se necesitaría medir los parámetros estructurales bajo presión, a pesar de su complejidad experimental, para poder resolver esta discusión.

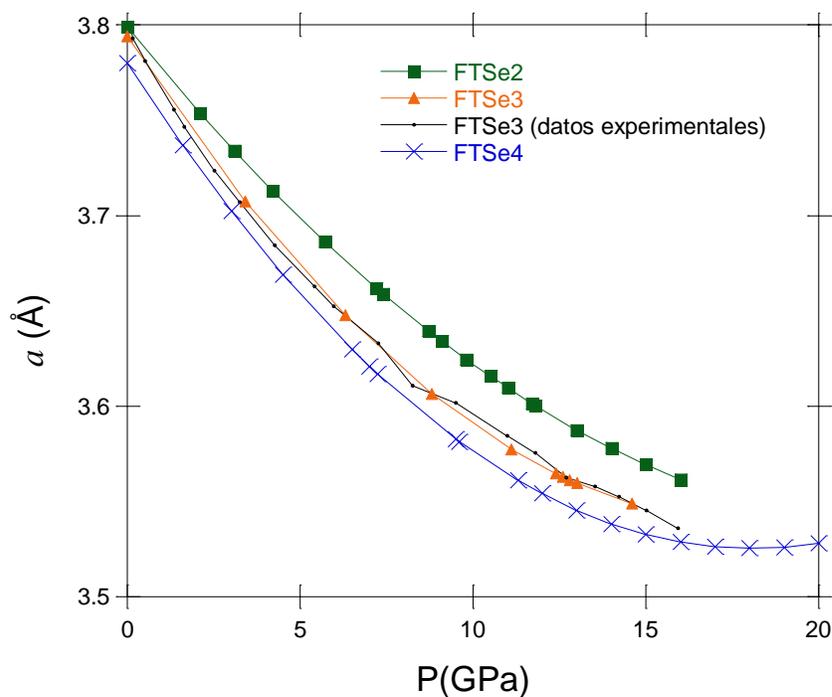


Figura 9.5: a vs P para las muestras FTSe2, FTSe3 y FTSe4 calculados a través del modelo de T_c [ver ec. (9.1)] y $b(a)$ (ver fig.9.2).

En la figura 9.5 se exhiben las curvas calculadas, a través del modelo, de a vs P para los compuestos FTSe2, FTSe3 y FTSe4, donde se observa que a tiene un comportamiento decreciente a medida que se aplica presión, en concordancia con las mediciones reportadas en la literatura [9.6, 9.8-9.11]. El cerámico FTSe4 muestra que a una presión alrededor de los 15 GPa, el parámetro a se estanca, manteniendo un valor constante para presiones mayores. Para el cristal FTSe3, se compara esta curva con los valores medidos de $a(P)$ (ver fig. 8.3.7) y se observa que se reproduce los datos experimentales con bastante concordancia.

Finalmente, luego de calcular $h_a(P)$ y proponer el modelo b vs $\alpha(P)$ para las muestras de la familia FTSe con presión, se calculó la $T_c(P)$ utilizando la ec. (9.1) para predecir su comportamiento en la región de altas presiones donde no se llegó a medir (ver figura 9.6).

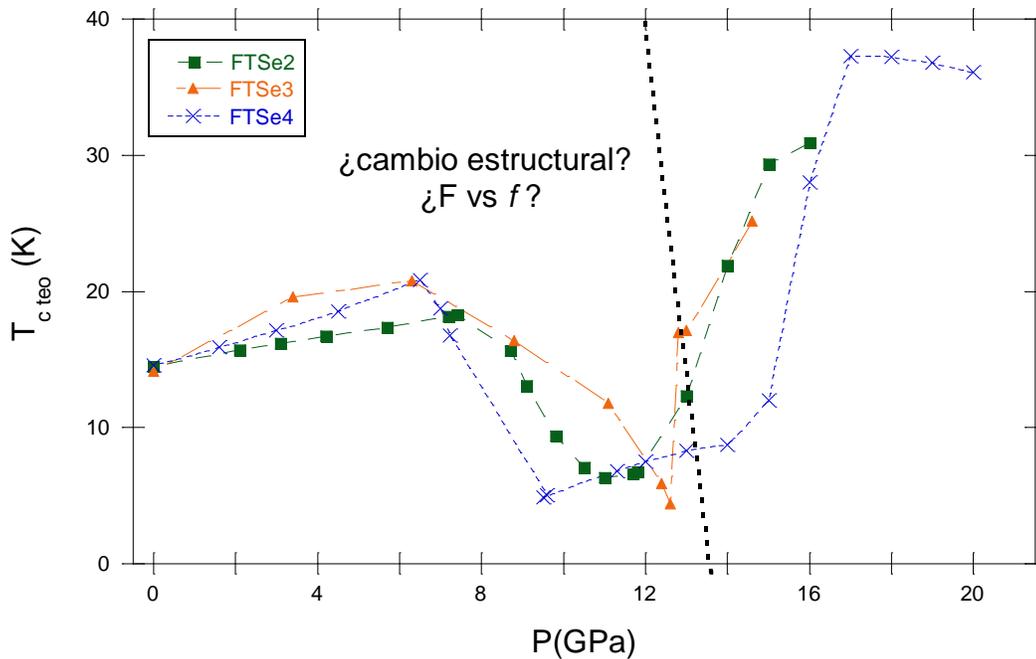


Figura 9.6: T_c teórica vs P calculada a partir del modelo para las muestras FTSe2, FTSe3 y FTSe4. La línea punteada marca un posible cambio estructural (ver figura 8.39).

Analizando la figura 9.6, se observa que nuestros cálculos predicen una reemergencia para $P > 12$ GPa, aunque este hecho depende del dopaje, x . Se cree que en este sector de presiones podría estar influenciado por el cambio estructural que se observa en la curva f vs F (ver figura 8.3.9) a $P = (11.4 \pm 0.4)$ GPa y que podría estar desplazado a mayores presiones al bajar la temperatura. Si el origen de este cambio estuviera asociado a la presencia de interacciones magnéticas de largo alcance se podría entender la inhibición de la SC a altas presiones. Por esto sólo se vería la reemergencia en una ventana de valores de h_a y α , como se obtuvo para la muestra FTSe3 con $x(\text{Se})=0.43$.

El aporte de nuestro modelo fenomenológico es el de correlacionar los parámetros estructurales con la superconductividad que se desarrollan en los calcogenuros y nitrogenoides de Fe.

Estructuralmente, se entiende que con la presión se modifica h_a y el parámetro de celda a , lo que es equivalente a cambiar α . Partiendo de compuestos con distinta cantidad de selenio (x) y aplicando presión es que se fue mapeando la dependencia $b(\alpha)$. Si bien no es claro el origen físico de esta relación, este modelo podría aportar información sobre aspectos microscópicos que regulan al estado superconductor en estos materiales.

Por otra parte, el modelo predice la reemergencia para todos los compuestos de la familia FTSe medidos con presión, aunque sólo se la llegó a medir para el cristal FTSe3. Se interpreta que la influencia de una variable adicional, ligada al cambio estructural bajo presión evidenciado en la curva f vs F , es la que podría estar deprimiendo este resurgimiento de la superconductividad. Este hecho también se ve reflejado en el compuesto FTSe3, donde, según la predicción, la reemergencia debería alcanzar valores de T_c mayores a los medidos y sin embargo, alcanza un máximo y se vuelve a deprimir. La aparición de una fase magnética de largo alcance a altas presiones podría ser el factor que afecta a la superconductividad. Harían falta mediciones de magnetización o de difracción de neutrones bajo presión para comprobar esta posibilidad.

10. GaTa₄Se₈ (GTS)

Como se mencionó en la introducción, también se estudiaron los efectos de la presión sobre las propiedades de transporte del compuesto GTS, que es un prototipo de aislante de Mott.

En la figura 10.1 se muestra la dependencia de la resistividad, ρ , con la temperatura para varias presiones cuasi-hidrostáticas, medidas en una muestra A del lote del compuesto GTS.

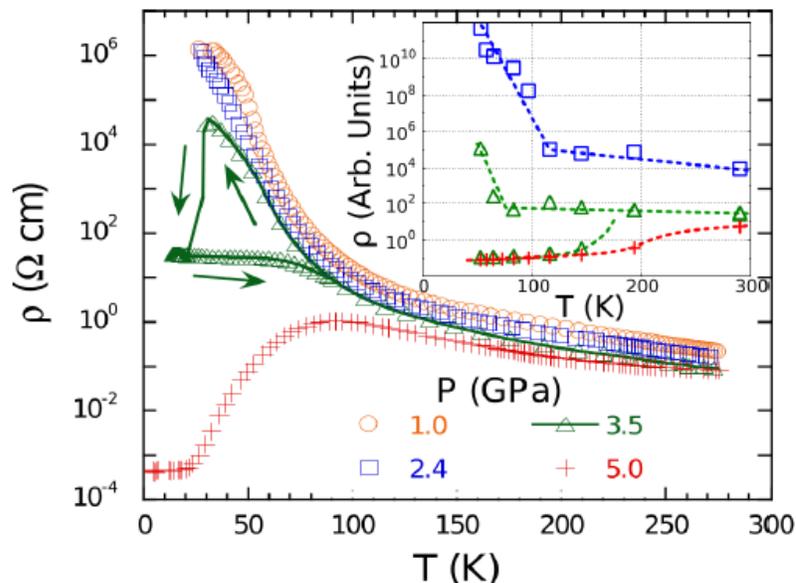


Figura 10.1: Resistividad en función de la temperatura para presiones de 1 a 5 GPa medidas en el cristal GTS (muestra A). En la figura insertada se muestran los resultados obtenidos de $\rho(T)$ con los cálculos LDA+DMFT (ver explicación más abajo). Las líneas sirven para guiar al ojo.

A bajas presiones ($P < 3.5$ GPa) se observa un comportamiento de ρ con la temperatura propio de un aislador, con un valor muy elevado de ρ a bajas temperaturas. A altas presiones ($P > 3.5$

GPa), la muestra tiene una ρ metálica, con una dependencia con la temperatura anómala, propia de un metal con fuertes correlaciones electrónicas. Entre ambos estados se observa un enorme cambio en ρ a bajas temperaturas, de alrededor de 10 órdenes de magnitud. A presiones intermedias ($P \approx 3.5$ GPa) se observa una transición metal-aislante (TMA). Es importante destacar, que nuestros resultados develan dos características novedosas con respecto a mediciones realizadas con anterioridad ^[10.1.1]: una es el comportamiento no-monótono en la fase metálica a altas presiones (~ 5 GPa) y la otra es un fuerte efecto histéretico en la región de la presión crítica de la transición de Mott (~ 3.5 GPa). El comportamiento no-monótono de ρ es un indicio de un efecto de correlaciones fuertes. Esta característica se había predicho en estudios teóricos previos, basados en el modelo de Hubbard de una sola banda dentro de DMFT ^[10.1.2-10.1.3]. En este caso, se observa a bajas temperaturas, que la curva $\rho(T)$ exhibe una ρ metálica, que aumenta al incrementar la temperatura. Aunque, alrededor de los 100 K se observa que, de repente, ρ se aplana, volviéndose semiconductor a más altas temperaturas. En la presión crítica, dentro de la región de TMA, ρ muestra una marcada histéresis entre la curva medida enfriando y la realizada calentando. Este efecto histéretico es una marcada indicación de una transición de primer orden. Es importante remarcar, que la histéresis observada no es un efecto ordinario de memoria, sino más bien debido a la presencia de dos estados cuánticos, uno conectado al aislante de Mott y la otra al metal correlacionado. Para poner esto en evidencia se estudió con más detalle el rango irreversible. En la figura 10.2 se exhibe el fuerte efecto de histéresis en la región de transición, medido en una muestra B del mismo lote anterior.

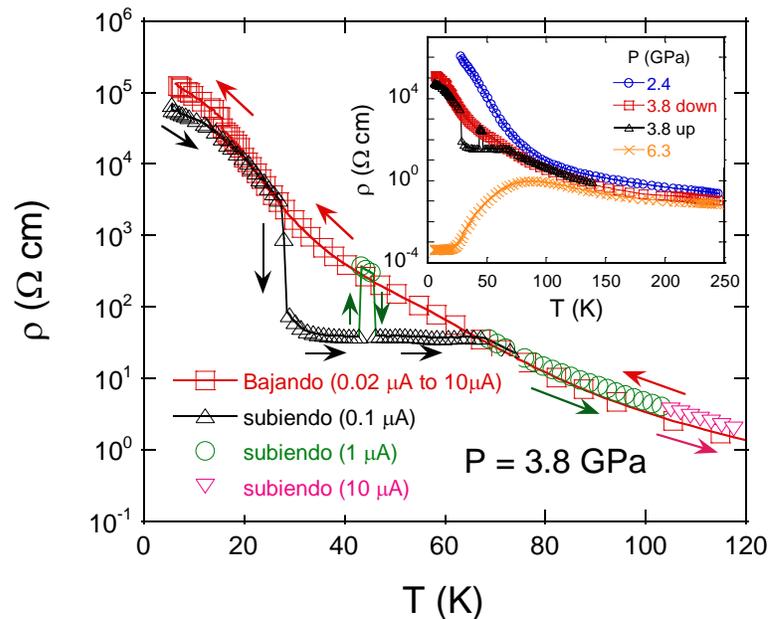


Figura 10.2: Resistividad del cristal GTS (muestra B) en función de la temperatura para presiones medidas en la región de coexistencia a 3.8 GPa y en un rango de temperatura de 4 K a 120 K. En la figura insertada se muestra toda la curva de $\rho(T)$ para diferentes presiones (2.4 GPa para la muestra A y 3.8 y 6 GPa para la muestra B).

El rango de presión donde se observa el efecto histéretico para las diferentes muestras es bastante acotado y por lo tanto, difícil de observar. En la figura 10.2 se muestran los datos medidos cuando se enfrió el sistema (cuadrados rojos) y los correspondientes cuando se calentó el sistema (triángulos negros y rosas y círculos verdes). En el enfriado, se aplicó una corriente de

medición, que disminuía sistemáticamente de $10 \mu\text{A}$ a 300 K a $0.02 \mu\text{A}$ a 4 K , para evitar calentamiento por disipación Joule. En la región de histéresis ($\sim 60 \text{ K}$ a 25 K), el valor de la corriente era de $0.1 \mu\text{A}$. A lo largo del proceso de enfriamiento, el sistema permanece en el estado aislante a medida que baja la temperatura. En cambio, en el proceso de calentado se observó que ρ podía adoptar dos valores estables dependiendo de la corriente aplicada. En efecto, cuando se comenzó a calentar la muestra aplicando una corriente de medición de $0.1 \mu\text{A}$, los datos medidos siguieron, inicialmente, la misma curva del estado aislante obtenida en el proceso de enfriado. Sin embargo, a los 28 K , ρ de pronto disminuyó en dos órdenes de magnitud. En las medidas subsiguientes, calentando el sistema, $\rho(T)$ se estabilizó en una curva plana, indicando una zona de comportamiento no activo, correspondiente al inicio de un estado de BM. A los 43 K , se incrementó la corriente de medición a $1 \mu\text{A}$ para inducir un pequeño aumento de calor por efecto Joule y se observó un salto en ρ , que coincidió con la curva del estado aislante. Se mantuvo este valor de corriente hasta los 46 K y la medición $\rho(T)$ siguió la curva aislante. Luego, a ese punto se disminuyó la corriente, volviendo a aplicar $0.1 \mu\text{A}$ y se detectó que inmediatamente el sistema volvía a saltar a la curva metálica. De esta forma, tras el calentamiento adicional, ρ permaneció en el estado metálico. Alrededor de los 70 K , la curva medida calentando se fusionó con la curva de enfriado, y de ahí en adelante no se volvió a observar el comportamiento histerético.

El punto relevante de este experimento es que a partir de nuestras mediciones se dio un aporte experimental al estudio de la transición de Mott. Estos resultados se interpretaron a través de un estudio teórico de las propiedades electrónicas, utilizando cálculos de aproximación de densidad local (LDA) y de teoría de campo medio dinámica (DMFT), realizados por nuestros colaboradores A. Camjayi, R Weth y M. J. Rozenberg ^[10.1.4]. Por completitud se agregan a continuación estos resultados en los que no se tuvo participación.

Por simplicidad, se asumió un solo valor del parámetro de correlación U (interacción coulombiana local) para todos los parámetros de repulsión entre orbitales y no se tuvo en cuenta la interacción de Hund. Como se sabe del experimento, el sistema GTS es un aislante de Mott, por lo tanto, el parámetro U debe ser lo suficientemente grande para anular el estado metálico calculado por LDA. Sin embargo, otro punto experimental de relevancia es que bajo la aplicación de presión externa, el cristal GTS experimenta una TMA. La presión externa produce un aumento del ancho de banda W de alrededor de 0.023 eV/GPa ^[10.1.5]. De esta forma, disminuye la correlación U/W (donde U es independiente de la presión) y conduce al comienzo de la TMA en GTS. Por lo tanto, de esta observación, se puede tomar que el valor de la interacción U es aquel donde el sistema es aislante y está cerca de la TMA. Así, la estrategia utilizada fue estimar U que anule la solución metálica de LDA y luego estudiar el comportamiento del sistema cercano a la zona de la transición para comparar con los experimentos. U se tomó como parámetro y la estructura de banda de LDA fija, con lo cual, las conclusiones que se obtengan de este estudio no dependerán de esta elección. Para más detalle sobre el método de resolución se puede consultar la bibliografía [10.1.6].

En la figura 10.3 se muestran los resultados teóricos que se calcularon con LDA+DMFT.

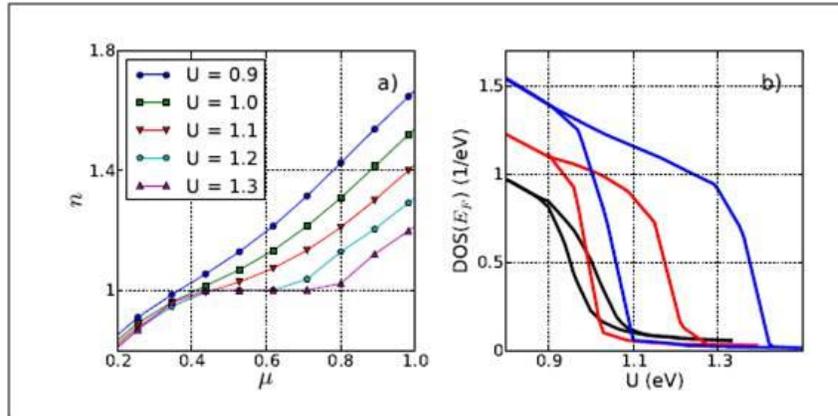


Figura 10.3: a) Número de ocupación (n) en la banda t_{2g} del compuesto GTS en función de potencial químico μ y la interacción coulombiana local U , obtenidos con los cálculos de LDA+DMFT; b) La densidad de estados en la energía de Fermi como función de U para $n=1$ a $T=58, 116$ y 232 K (desde arriba hacia abajo), indicando la coexistencia de soluciones.

De la figura 10.3 a), se observó que, para una interacción lo suficientemente fuerte, la curva n vs μ desarrolla un plateau a $n = 1$, el cual corresponde al llenado de GTS (o sea, un electrón por cada tetraedro de Ta_4). Esta meseta denota la destrucción del estado metálico y el inicio del estado aislante de Mott^[10.1.7]. De esta forma, se estima que el sistema GTS tiene un valor de $U \approx 1.2$ eV a presión ambiente.

Para explorar la proximidad del TMA, se buscó la coexistencia de soluciones. Numéricamente, primero se sigue una sola solución, por ejemplo la aislante, y luego se mueve U o la fracción U/W a valores más bajos, recalculando la solución convergente a cada paso. Eventualmente, la solución cambia a un estado diferente (a la solución metálica), por lo que se sigue con el mismo procedimiento con esta nueva solución metálica, pero incrementando el valor de U , hasta que se observe otro cambio. La región donde los valores de U tienen dos soluciones convergentes determina la región de coexistencia. La figura 10.3 b) muestra la histéresis de la densidad de estados (DOS) en la energía de Fermi, en la cual se distingue el estado metálico del aislante. La región de coexistencia se extiende en una pequeña región de valores de U/W y se estrecha a medida que la temperatura aumenta, y eventualmente, desaparece para valores por arriba de $T \approx 230$ K. Esto es consistente con los resultados experimentales, donde se observan dos estados de coexistencia para un rango acotado de presiones, por debajo de 100 K.

En la figura insertada de 10.1, se muestran los resultados obtenidos para la dependencia de la resistividad con la temperatura a través de LDA+DMFT. Las soluciones metálicas (cruces rojas), aislante (cuadrados azules) y la coexistencia (triángulos verdes) se obtuvieron para $U = 1, 1.2$ y 1.1 eV, respectivamente. Como se puede observar, las curvas calculadas concuerdan con los resultados experimentales. Los datos numéricos reproducen las características básicas de las curvas $\rho(T)$, tales como la pequeña variación de ρ para altas temperaturas, los diferentes órdenes de magnitud entre el estado aislante y metálico a bajas temperaturas y el comportamiento no monótono del estado metálico correlacionado.

Referencias del capítulo III

- [7.1.1] Tabla Cristalográfica Internacional (Editada por T. Hahn), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1996, v. A.
- [7.1.2] D. Louca et al, *PRB*, **81**, 134524 (2010).
- [7.1.3] D. Mendoza et al, *Solid State Comm.*, **150** 1124 (2010).
- [7.1.4] A.J. Williams et al, *Solid State Comm.*, **149** 1507 (2009).
- [7.1.5] A. Martinelli et al, *PRB*, **81**, 094115 (2010)
- [7.1.6] K. W. Yeh, *EPL*, **84**, 37002 (2008).
- [7.1.7] J. Kumar et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **25**, 09002, (2010).
- [7.1.8] G. Garbarino et al, *EPL*, **86**, 27001 (2009).
- [7.1.9] T. J. Liu et al, *PRB*, **80**, 174509 (2009).
- [7.2.1] T. S. Su et al, *Journal of Appl. Phys.*, **114**, (2013)
- [7.2.2] P. L. Paulose et al, *EPL*, **90**, 27001 (2010).
- [7.2.3] F. Walzl, *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**, R285-R340 (2002).
- [7.2.4] J. Linden et al, *Solid State Comm.*, **151**, 130 (2011).
- [7.2.5] L.R. Bickford, *Rev. Of Modern Phys.*, **25**, 1 (1953).
- [7.2.6] N. Guigue-Millot et al, *PRB*, **64**, 012402 (2001).
- [7.2.7] G. F. Goya et al, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3520 (2003).
- [7.3.1] N. F. Mott y E. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, **2da ed. Oxford Clarendon Press**, (1979).
- [7.3.2] B. I. Shklovski y A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, **Springer-Verlag**, (1984).
- [7.3.3] J. Hu et al, *PRB*, **88**, 094505 (2009).
- [7.3.4] A. Martinelli et al, *PRB*, **81**, 094115 (2010).
- [7.3.5] G. Garbarino et al, *EPL*, **86**, 27001 (2009).
- [7.3.6] M. Tegel et al, *Solid State Comm*, **150**, 383 (2010).
- [7.3.7] V. Tsurkan et al, *Eur. Phys. J. B.*, **79**, 289 (2010).
- [7.3.8] R. Hu et al, *PRB*, **80**, 214514 (2009).
- [7.3.9] G. Kotliar y A. Kapitulnik, *PRB*, **3146** (1986).
- [7.3.10] C. Tarintini et al, *PRB*, **84**, 184522 (2011).
- [7.3.11] S. Haindl et al, *Reports on Progress in Physics*, **77**, 046502 (2014).
- [7.3.12] E. Kuchinskii et al, *JETP Letters*, **91**, 518 (2010).
- [7.3.13] J. Kumar et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **25**, 095002 (2012).
- [8.1] A. Martinelli et al, *PRB*, **81**, 094115 (2010).
- [8.2] G. Garbarino et al, *EPL*, **86**, 27001 (2009).
- [8.3] J. Kumar et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **25**, 095002 (2012).
- [8.1.1] G. Donnay, *Am. Mineral.*, **25**, 578 (1940).
- [8.1.2] K. Szymański et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **24**, 105010 (2011).
- [8.1.3] R.W. Gómez et al, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **23**, 551 (2010).
- [8.1.4] F. Walz, *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**, R285 (2002).
- [8.1.5] H. N. Ok y S. W. Lee, *PRB*, **8**, 4267 (1973).
- [8.2.1] L.R. Bickford, *Rev. of Modern Phys.*, **25**, 1 (1953).

- [8.2.2] T. Kamimura, *JPSJ*, **43**, 5 (1977).
- [8.3.1] K. Horigane et al, *JPSJ*, **78**, 063705 (2009).
- [8.3.2] G. Tsoi et al, *J. Phys. Condens. Matter.*, **21**, 232201 (2009).
- [8.3.3] T. Fülöp y P. Ván, **arXiv:1007.2892v5**, (2012).
- [8.3.4] R. Jeanloz y R. M. Hazen, *Am. Mineral.*, **76**, 1765 (1991).
- [8.3.5] P. S. Malavi et al, *J. Phys: Condens. Matter*, **26**, 125701 (2014).
- [8.3.6] G. Garbarino et al, *PRB*, **84**, 024510 (2011).
- [8.4.1] R. Cooper et al, *Science*, **323**, 603 (2009).
- [8.4.2] N. Doiron-leyraud et al, *PRB*, **80**, 214531 (2009).
- [8.4.3] J. Custers et al, *Nature*, **424**, 524 (2003).
- [8.4.4] A. Rosch, *PRL*, **82**, 4280 (1999).
- [8.4.5] T. Moriya y T. Takimoto, *JPSJ*, **64**, 960 (1995).
- [8.4.6] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 4 (2001).
- [8.4.7] S. Kambe et al, *Physica B*, **223**, 135 (1996).
- [8.4.8] M. Bendele et al, *PRL*, **104**, 087003 (2010).
- [8.4.9] M. Bendele et al, *PRB*, **85**, 064517 (2012).
- [9.1] J. B. Torrance et al, *PRL*, **61**, 9 (1988).
- [9.2] G. Garbarino y C. Acha, *EPL*, **88**, 46003 (2009).
- [9.3] H. Okabe et al, *PRB*, **81**, 205119 (2010).
- [9.4] G. Garbarino et al, *PRB*, **84**, 024510 (2011).
- [9.5] M. Monni et al, *PRB*, **87**, 094516 (2013).
- [9.6] A. Martinelli et al *PRB*, **81**, 094115 (2010).
- [9.7] M. Tegel et al, *Solid State Comm*, **150**, 383 (2010).
- [9.8] N. Gresty et al, *J. Am. Chem. Soc.*; **131**, 16944 (2009).
- [9.9] G. Garba et al, *EPL*, **86**, 27001 (2009).
- [9.10] Y. Mizuguchi et al, *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 054013, (2010).
- [9.11] P. S. Malavi et al, *J. Phys: Condens. Matter*, **26**, 125701 (2014).
- [9.12] A. Ciechan et al, *Acta Phys. Pol. A*, **121**, 820 (2012).
- [10.1.1] M. M. Abd-Elmeguid et al, *PRL*, **12**, 93 (2004).
- [10.1.2] A. Georges et al, *Rev. Mod. Phys.*, **68**, 13 (1996).
- [10.1.3] M. Rozenberg et al, *PRL*, **75**, 105 (1995).
- [10.1.4] A. Camjayi et al, *PRL*, **113**, 086404 (2014).
- [10.1.5] V. Ta Phuoc el al, *PRL*, **110**, 037401 (2013).
- [10.1.6] A. Camjayi et al, *EPL*, **100**, 57004 (2012).
- [10.1.7] M. J. Rozenberg, *PRB*, **55**, R4855 (1997).

Capítulo IV

Conclusiones

FTSeS

Se sintetizó una nueva familia de SC con diferentes grados de desorden en el sitio del calcógeno, reemplazando parcialmente Te por Se y S en el compuesto FeTe. Se determinó que las propiedades magnéticas del estado normal estaban dominadas por la presencia de cantidades pequeñas de magnetita, Fe_3O_4 ($\approx 3\text{-}4\%$) y de Fe_7Se_8 ($\approx 8\text{-}9\%$), mientras que la contribución de dichas impurezas en el transporte eléctrico no era observable. Estas impurezas producen un fondo ferromagnético, una anomalía a los 125 K, correspondiente a la transición de Verwey de la magnetita y un comportamiento histerético entre 150 K a 300 K, probablemente asociado a la naturaleza ferrimagnética del Fe_7Se_8 . El orden antiferromagnético, presente en el compuesto FeTe, no se detectó en el rango de sustituciones explorada.

Se observó que el desorden en el sitio del calcogenuro (estimado con el parámetro σ) influencia a la resistividad en el rango de temperaturas mayores a 200 K, determinando un régimen de conducción de “variable range hopping” (VRH). Una conducción metálica, con características del régimen de “Resilient quasi-particle” (RQP), se desarrolla a bajas temperaturas para todas las muestras de la familia FTSeS, excepto para aquella que tiene mayor grado de desorden (S01). Particularmente para esta muestra, las propiedades SC se ven deprimidas, como se puede esperar cuando la longitud de localización electrónica es menor que la longitud de coherencia superconductor. La aparición del estado SC en estos materiales enmascara la posibilidad de detectar una fase del tipo FL a bajas temperaturas, que es un ingrediente necesario para la existencia de una región de RQP.

FTSe

Diagrama de fases:

Se estudió en detalle el transporte eléctrico en el estado normal de muestras ubicadas en distintos puntos del domo SC. Se utilizó una ley de potencia única para analizar las propiedades de transporte de las muestras FTSe2, FTSe3 y FTSe4. Se desarrollaron dos métodos para el análisis del índice n , pudiéndose determinar cuándo es que el transporte eléctrico tiene un comportamiento de NFL cuando $1 < n < 2$ y de FL cuando $n = 2$. En el régimen de NFL, se propuso asociar la fuente de dispersión del transporte eléctrico a interacciones de los portadores con fluctuaciones de espín del tipo AF ó FM (en 2D ó 3D), según el valor de n . De esta forma, se construyó el diagrama de fases T-P para cada muestra. En el caso de los compuestos FTSe2 y FTSe4 se observó un diagrama de fases similar, donde se desarrolla una transición metal-aislante (T_{MI}) y un comportamiento de BM/RQP (en la región de bajas presiones y altas temperaturas), fluctuaciones AF, que emergen a partir del máximo de T_c y se deprimen con la disminución de la fase SC, y un surgimiento de fluctuaciones FM en la región de altas presiones, donde la SC está totalmente deprimida. Por otra parte, para el cristal FTSe3, en el que se observó la reemergencia de la SC, el diagrama de fases presentó un aspecto diferente. No se midió la T_{MI} y las fluctuaciones AF se desarrollaron antes del máximo de T_c , punto donde parece deprimirse. Luego de alcanzar este máximo surgen fluctuaciones FM, que acompañan la fase SC hasta la finalización del primer domo. Ya para el segundo domo SC, el comportamiento de la resistividad en el estado normal es propio de un FL y se observa una región de BM/RQP para temperaturas $T \geq 100$ K. En

comparación con el diagrama de fases de los compuestos FTSe2 y FTSe4, en este cristal pareciera que las fluctuaciones están corridas a la región de bajas presiones, para dar paso al desarrollo del comportamiento FL a altas presiones, que acompaña el segundo domo SC (reemergencia).

Dada la existencia de una región de presiones en la que las propiedades de transporte muestran un comportamiento de NFL, que coincide con la zona donde el coeficiente de dispersión, A , asociado a la interacción electrón-electrón en esta región, presenta un aspecto divergente, se considera la posible presencia de un QCP para la presión crítica en la que T_c es máxima. Otro tipo de mediciones son necesarias (como el estudio de la masa efectiva) para poder determinar de forma fehaciente la existencia de este QCP.

Finalmente, se propuso un diagrama de fases presión-temperatura que trata de resumir el comportamiento general observado en estos materiales.

Modelo fenomenológico:

Se propuso un modelo fenomenológico basado en la posible dependencia Lorentziana de la T_c con h_a , donde el ancho de esta distribución (parámetro b) varía según un factor estructural que se trató determinar. Así, se buscó establecer la relación $T_c(h_a, b)$, donde se correlacionó b con el ángulo α . De esta forma se pudo relacionar $b(\alpha)$ tanto para compuestos con diferente dopaje como para sistemas que se sometieron a presión. Para el caso de las muestras con presión, se supusieron relaciones cuadráticas de los parámetros estructurales h_a y a con la presión y se determinó, a través del modelo, dichas dependencias. Sus comportamientos se contrastaron con la literatura. En el caso de $h_a(P)$ faltaría completar mediciones para corroborar estos resultados, dado que en la bibliografía no hay un consenso al respecto. Luego, se extrapolo el comportamiento esperado de la $T_c(P)$ para regiones de altas presiones, dando como resultado la predicción de la reemergencia del estado SC, observada en el compuesto FTSe3 y predicha a mayores presiones para los compuestos FTSe2 y FTSe4. La caída de T_c observada para FTSe3 a mayores presiones indica la existencia de una interacción contraria al estado SC que podría impedir la reemergencia para las muestras FTSe2 y FTSe4. Esta interacción podría estar ligada a la anomalía estructural observada en este rango de presiones en el diagrama de F vs f . Aunque el origen físico del comportamiento $b(\alpha)$ no es claro, nuestra propuesta de un modelo fenomenológico que correlaciona los parámetros estructurales con la T_c puede resultar útil para orientar la formulación de modelos que busquen descubrir la superconductividad en estos materiales.

GTS

En los resultados experimentales obtenidos se muestra la presencia de una coexistencia de dos estados fuertemente correlacionados: un aislante de Mott y un estado metálico, el cual origina una transición metal-aislante de primer orden. En particular, en la región de la transición, donde la resistividad tiene un comportamiento no monótono, se observa que se puede conmutar de forma reversible, en una cierta región de temperatura y presión, entre estos dos estados bien definidos, a través de la aplicación de una pequeña corriente de medición. La transición de primer orden medida es un resultado de absoluta relevancia dado que es la evidencia experimental de las predicciones de estudios teóricos sobre la transición de Mott realizados en los 90s con el modelo de bandas de Hubbard dentro de los cálculos del método DMFT.

Perspectivas para la continuación de los estudios presentados en esta Tesis

En primer lugar sería interesante completar los estudios de los parámetros estructurales con presión, de manera de corroborar el comportamiento de h_a vs P obtenido por nuestro modelo fenomenológico sobre las muestras de la familia FTSe y extenderlo a los demás SCFe.

En cuanto a completar los diagramas de fases estudiados y definir la presencia de un QCP, se podrían medir las curvas de $m(T)$ al aplicar presión para detectar la existencia o no de fases magnéticas de largo alcance. Para este objetivo se debería mejorar la celda de presión hidrostática para el SQUID con el fin de alcanzar mayores presiones que las logradas, dada la región de interés. También sería interesante sumar mediciones de difracción de neutrones ó “muon spin rotation” para corroborar la presencia de fases magnéticas en las distintas zonas del diagrama T-P explorado. Finalmente, sería interesante realizar mediciones de transporte eléctrico bajo presión, aplicando altos campos magnéticos, con el fin de deprimir el estado SC y develar la efectiva presencia de un FL en la zona de bajas presiones, donde se favorece el desarrollo del estado SC.

Apéndice

A. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica consiste en aplicar un haz monocromático de rayos X sobre un arreglo cristalino, dando como resultado rayos difractados, cuyas intensidades y posiciones dependerán de la estructura cristalina de la muestra analizada.

Las condiciones para observar los máximos de difracción son ^[A.1]:

1) Los rayos X deben reflejarse de forma especular en todos los planos atómicos, por lo que el ángulo de incidencia debe ser el mismo que el de reflexión;

2) Los rayos X reflejados en los sucesivos planos cristalinos deben interferir de forma constructiva.

De estas dos condiciones se deriva la famosa “Ley de Bragg”, la cual implica que:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{ec. (A1)}$$

El número entero n representa el orden de la reflexión, d la distancia entre planos y θ el ángulo de incidencia, como se muestra en la figura A.1.

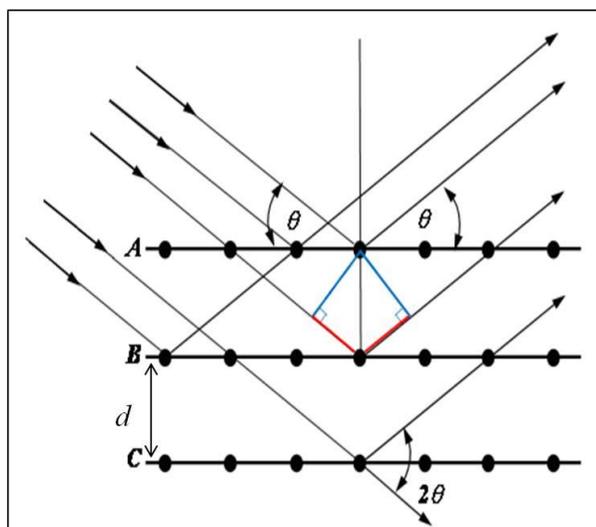


Figura A.1: Esquema de la reflexión de Bragg, con una distancia interplanar d .

La ley de Bragg sigue valiendo para el caso de una muestra policristalina (polvo), donde se tiene un arreglo periódico de celdas unitarias de tamaño finito orientadas al azar, dado que algún conjunto de cristales verificará la condición de Bragg. Aunque, de acuerdo a que si se trata de un cristal o de un policristal el registro de la medición será distinto. La difracción de cristal único es un registro tridimensional de la red recíproca, asociada a la estructura de un material cristalino, donde se miden las intensidades de cientos o miles de reflexiones producidas por la interacción del haz incidente con el monocristal bajo estudio. En la figura A.2 se muestra un patrón de difracción para un monocristal.

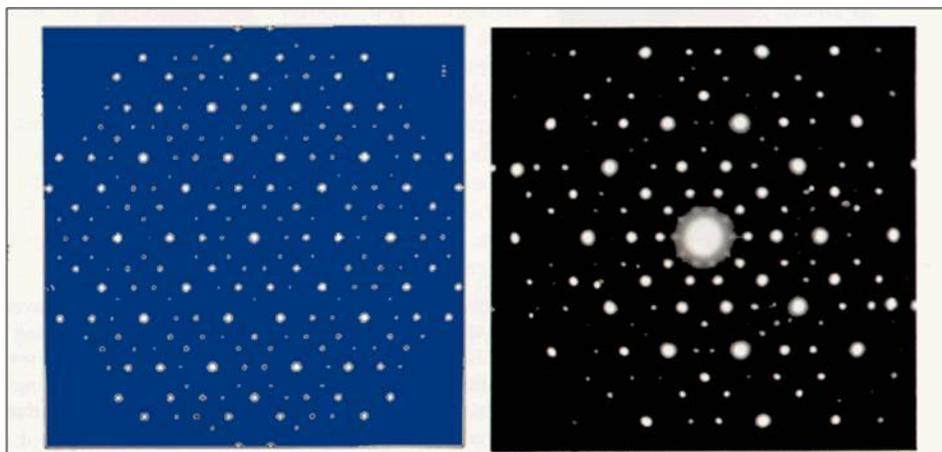


Figura A.2: Comparación del patrón de difracción de un cristal observado (der.) con el calculado (izq.) ^[A.2].

En las mediciones de cristal único se puede dar el fenómeno de ausencia sistemática, donde alguna simetría del cristal genera la ausencia de ciertas reflexiones, dificultando, algunas veces, la identificación de la muestra. Por otra parte, en estas mediciones se observa que el centro del espectro está tapado, dado que se tiene el haz directo de rayos X, saturando la medición (ver figura A.2 de la derecha).

En el caso de una muestra policristalina, el registro de medición asociada a su estructura es unidimensional. En este registro se miden las intensidades de unos pocos máximos producidos por las superposiciones de las reflexiones, ocasionadas, a su vez, entre la interacción del haz incidente con la muestra. En la figura A.3 se muestra un difractograma típico para una muestra policristalina.

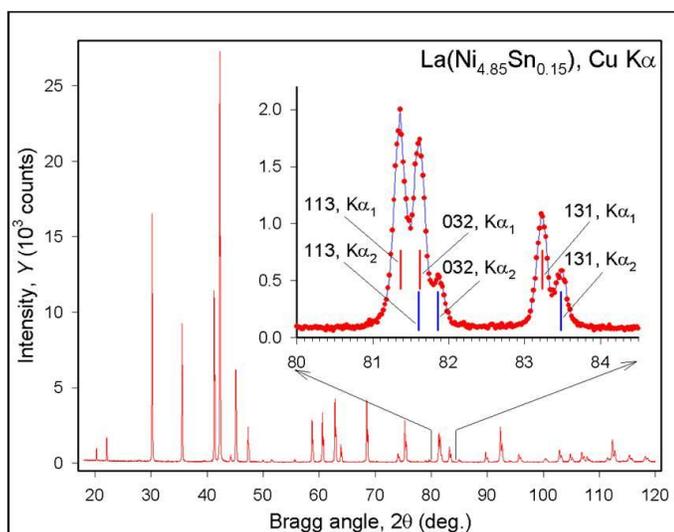


Figura A.3: Difractograma de la muestra $\text{La}(\text{Ni}_{4.85}\text{Sn}_{0.15})$ ^[A.3].

Las posiciones de los picos están determinadas por la simetría y dimensiones de la celda, mientras que sus alturas dan información sobre los átomos presentes y sus posiciones. De esta forma, utilizando esta técnica se puede obtener información estructural de la celda cristalina.

Mediante un ajuste teórico, como puede ser el método Rietveld, se puede refinar la estructura del difractograma y obtener los parámetros estructurales.

[A.1] N. W. Ascroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, **Saunders College**, (1976).

[A.2] D. Levine and P.J. Steinhardt, *PRL*, **53**, 2477, (1984).

[A.3] V. Pecharsky y P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, **Springer 2nd Ed**, (2008).

B. EDX y SEM

La técnica EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy ó espectroscopía de dispersión de energía de rayos X) detecta los rayos X emitidos por la zona de una muestra a estudiar, donde se aplica un haz de electrones. El haz incidente excita un electrón de una de las capas internas, eyectándolo de la misma y creando un hueco. Otro electrón de una capa más externa, con mayor energía, salta y llena el hueco. La diferencia de energías entre estas capas se produce a través de la emisión en forma de rayos X. Dado que cada elemento tiene una estructura atómica única, esto deriva en un conjunto de picos únicos en el espectro de emisión de rayos X, propios de cada elemento. De esta forma, se puede medir con un espectrómetro la energía característica de cada elemento, pudiendo identificar la composición elemental de la muestra bajo estudio. Por otra parte, también se puede usar como fuente de excitación un tubo de Rayos X o radiación, α , β ó γ , desde una fuente de isótopos.

En la figura B.1 a) se muestra un espectro típico de EDX, donde se marca la diferencia entre el fondo y los picos característicos. La figura B.1 b) exhibe las capas atómicas con sus respectivos nombres ^[B.1].

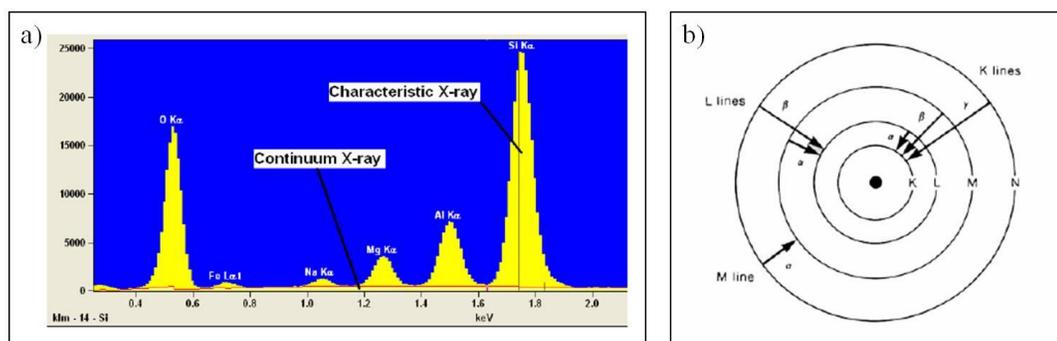


Figura B.1: a) Espectro típico medido con EDX, donde se muestra el espectro continuo y el pico característico de los rayos X; b) esquema de las capas atómicas con sus respectivos nombres ^[B.1].

Dos tipos de rayos X se producen en la interacción inelástica del haz de electrones con la muestra (ver figura B.1 a): uno es el pico característico de rayos X, que es el que resulta de la eyección de los electrones producido por el haz (como se describió más arriba) y el otro, correspondiente a la interacción del haz de electrones con el núcleo de los átomos que componen a la muestra, dando como resultado un fondo de rayos X. Las líneas características de los rayos X se nombren de acuerdo a la capa donde ocurre la vacancia inicial (ver figura B.1 b) y donde otro

electrón “cae” para llenar ese hueco. De esta forma se tendrá una radiación K_{α} si el electrón salta de la capa L a la K y una radiación K_{β} si salta de la capa M a la K.

En general, todos los instrumentos que realizan la técnica EDX tienen asociada una técnica de caracterización morfológica que se analiza a través de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) o de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscope”). En nuestro caso se aplicó esta última técnica. En el SEM también se utiliza un haz de electrones acelerados de entre 5 y 30 KeV que interactúa con una parte de la muestra a estudiar. Con unas bobinas deflectoras se barre sobre toda la zona seleccionada y se toma la señal proveniente de electrones secundarios, con los que se obtienen una imagen correspondiente a la topografía de la superficie. Las señales de los electrones secundarios se forman en una capa delgada superficial del orden de 50 a 100 Å. Estos electrones tienen baja energía (del orden de 50 eV), con lo que son fácilmente desviados de la trayectoria inicial, permitiendo obtener información de diferentes zonas que no están visibles para el detector. De esta forma, las señales obtenidas aportan información del relieve de la muestra, obteniendo una imagen detallada de la zona de la muestra que se está midiendo. Esta técnica, al tener pocos requisitos restrictivos en las muestras que se estudian, tiene un amplio campo de aplicación, como en ciencia e ingeniería de materiales, en estudios geométricos y morfológicos en mineralogía y metalurgia, entre otros.

En la figura B.2 se muestra un esquema del dispositivo de SEM y EDX ^[B.2].

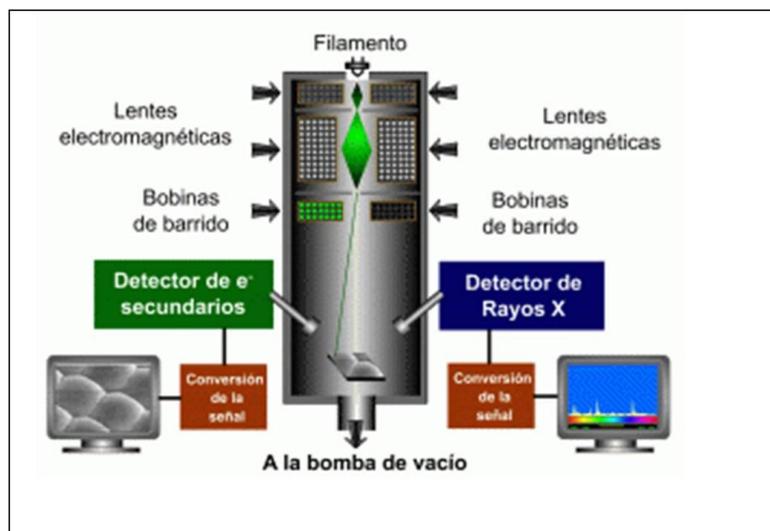


Figura B.2: Esquema del dispositivo de SEM y EDX ^[B.2].

Como se puede observar en la figura B.2, el dispositivo consta de dos detectores: uno de electrones secundarios para el SEM y otro de rayos X para el EDX. De esta manera se recolecta de forma simultánea la topología de la muestra y el espectro composicional de rayos X.

[B.1] B Hafner, Universidad de Minesota: <http://www.charfac.umn.edu/>

[B.2] <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.com.ar/>

C. Técnica Mössbauer

Los rayos γ son producto de transiciones nucleares entre un estado inestable de alta energía y un estado de menor energía. La energía de este rayo emitido corresponde a la energía de la transición nuclear menos la cantidad de energía que se pierde en el retroceso (o desplazamiento) del átomo que la emite. Si la energía de retroceso que se pierde es pequeña comparada con la energía de la transición nuclear, entonces, la energía del rayo γ es prácticamente igual a la energía de la transición nuclear, y este rayo puede ser absorbido por un segundo átomo del mismo tipo que el primero. Esta emisión y posterior absorción es la llamada resonancia. En el año 1958 Rudolf Mössbauer ^[C.1], descubrió la absorción resonante nuclear sin retroceso de rayos γ . Por este descubrimiento, Mössbauer recibió el Premio Nobel en 1961. De esta manera, se definió el efecto Mössbauer como la absorción y emisión resonantes por núcleos atómicos de rayos γ libres de retroceso. La espectroscopia Mössbauer es una técnica basada en dicho efecto.

Si se tiene un núcleo radioactivo de cierta especie isotópica en el estado excitado E_e , éste experimentará una transición resonante al estado fundamental E_f emitiendo rayos γ . Bajo ciertas condiciones, estos rayos γ pueden ser absorbidos por otro núcleo de la misma especie (ver fig. C.1 ^[C.2])

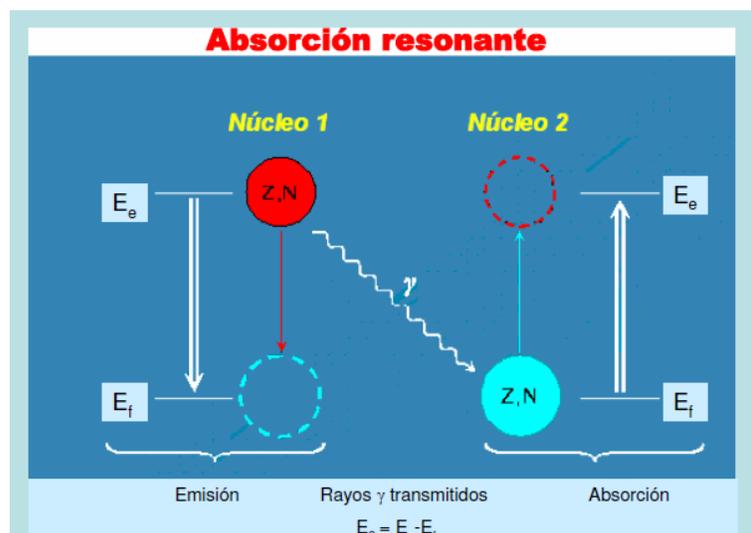


Figura C.1: Esquema de la absorción resonante para la técnica Mössbauer ^[C.2].

En la figura C.1 se muestra que la diferencia de energías entre E_e y E_f debe ser igual a la energía liberada por el rayo γ , que a su vez es igual a la energía fundamental del núcleo 2. Dado que la probabilidad de un evento libre de retroceso depende de la energía del rayo γ que interactúa con el núcleo, el efecto Mössbauer se limita a ciertos isótopos con estados excitados de bajas energías. Esta probabilidad depende también de la temperatura y de las propiedades vibracionales de la matriz sólida en la que está situado el núcleo Mössbauer. Como el ^{57}Fe tiene la combinación más ventajosa de propiedades para espectroscopia de Mössbauer, la gran mayoría de los estudios involucran este isótopo y, por lo tanto, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la investigación de sistemas que contienen hierro ^[C.4].

La línea de resonancia Mössbauer, extremadamente delgada, permite resolver las interacciones hiperfinas. Las interacciones consideradas en la espectroscopia Mössbauer son tres ^[C.3]:

1) La interacción electrostática entre los orbitales electrónicos s en el átomo nuclear y la carga nuclear, descrita por el parámetro hiperfino llamado “corrimiento isomérico” (CI).

2) La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, caracterizada por “desdoblamiento cuadrupolar” (DC).

3) La interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo, llamada interacción Zeeman nuclear que depende del campo hiperfino (HP).

El estado de valencia del Fe^{3+} a Fe^{2+} incrementa la repulsión entre los electrones $3d$ y $3s$, reduciendo la densidad de electrones s en el núcleo. De esta forma, la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} se manifiesta en la disminución del CI.

Para la espectroscopia Mössbauer del ^{57}Fe [C.5], la fuente de emisión contiene al isótopo radiactivo ^{57}Co , que puede ser incorporado en una matriz metálica de Rh, Pd ó Cr, el cual decae en ^{57}Fe con un tiempo de semidesintegración τ . En el caso del ^{57}Fe , el efecto DC produce que la línea de resonancia se desdoble en dos, mientras que la interacción Zeeman nuclear provoca un desdoblamiento de la resonancia en seis líneas para este isótopo (ver fig. C.2).

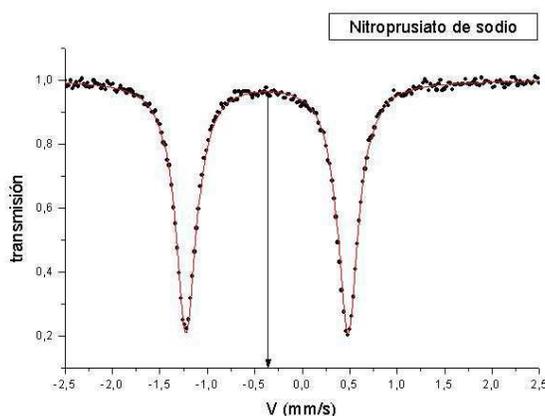


Figura C.2: Espectro Mössbauer para el nitroprusiato de sodio a temperatura ambiente [C.4].

En la figura C.2 se puede observar que la muestra tiene un DC en dos líneas. Este parámetro puede dar información vinculada con la población electrónica de los distintos orbitales, fenómenos de isomerización, estructura de ligandos, productos de reacción de vida breve, propiedades semiconductoras y estructura de defectos en sólidos.

Es importante destacar que, el efecto Mössbauer permitió desarrollar una técnica espectroscópica que hace aportes valiosos en varios campos: Ciencias Físicas, Químicas, Biológicas y de la Tierra. La espectroscopia Mössbauer refleja, mediante el comportamiento de alguno de los parámetros hiperfinos medibles antes descritos (CI, DC y HP), los distintos entornos del núcleo y sus variaciones. El potencial de esta técnica radica en la posibilidad de dilucidar los detalles de la dinámica del espín de los sistemas donde se encuentran los núcleos de Fe.

[C.1] R. Mössbauer, *Z. Physik*, **151**, 124 (1958).

[C.2] Charla de la Dra. Cinthia Ramos para la “Escuela de Películas Delgadas y Nanoestructuras”, CAC-CNEA, Bs. As., Argentina, 2010.

[C.3] R. L. Cohen, *The Physics Teacher*, **3**, 308 (1965).

[C.4] Charla de la Dra. B. Arcondo para la “ENA School” del congreso “XLAW-3M”, CAC-CNEA, Bs. As., Argentina, 2013.

[C.5] H. Lusting, *Am. J. of Phys.*, **29**, 1 (1961).

D. SQUID

Para el estudio de las propiedades magnéticas de una muestra se utiliza, en general, un magnetómetro tipo SQUID, cuyas siglas en inglés significan "Superconducting Quantum Interference Device". Hay dos tipos de SQUID, DC y RF (o AC). Los SQUIDs RF sólo tienen una unión de Josephson, mientras que los SQUIDs DC tienen dos o más ^[D.1]. En el Laboratorio de Bajas Temperaturas, donde se realizan las mediciones de la presente Tesis, se utiliza un SQUID DC.

El SQUID es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la magnetización (m) y susceptibilidad alterna (χ_{ac}) de pequeñas muestras experimentales sobre un amplio rango de temperaturas (de 1.7 K a 300 K, habitualmente) y campos magnéticos (de 5 T a -5 T usualmente). Se basa, principalmente, en el efecto Josephson, que es un efecto físico que se manifiesta por la aparición de una corriente eléctrica por efecto túnel entre dos superconductores separados. La ecuación básica que describen el efecto Josephson es ^[D.1]:

$$I_S = I_C \sin \Delta\varphi \quad \text{ec. (D.1)}$$

Donde $\Delta\varphi$ es la diferencia de fase entre las funciones de onda de los dos superconductores e I_C es la corriente crítica, es decir, la máxima corriente que la juntura puede soportar.

El voltaje a través de la unión Josephson es:

$$V(t) = \frac{\hbar}{2e} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad \text{ec. (D.2)}$$

Donde $\frac{\hbar}{2e}$ es el cuanto de flujo magnético.

La ventaja del magnetómetro del tipo SQUID es que puede detectar campos magnéticos pequeños, lo suficiente como para medirlos en organismos vivos.

En la figura D.1 se muestra un esquema del SQUID.

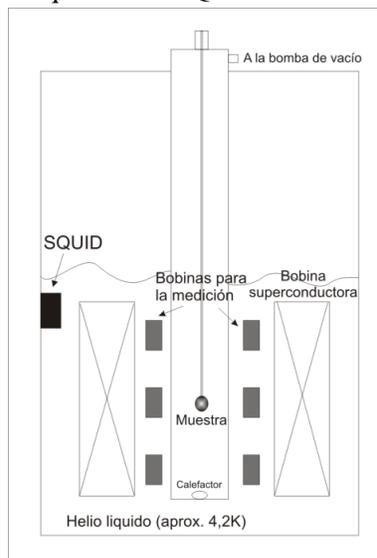


Figura D.1: Esquema del magnetómetro SQUID

En la figura D.1 se muestra que el SQUID tiene un sistema de tres pares de bobinas superconductoras equiespaciadas utilizadas para medir. También posee otra bobina de mayor tamaño que puede crear un campo de 0 a 9T. El sistema de esta bobina mayor se puede utilizar de forma persistente, es decir, que se alimenta la bobina con una corriente y luego se cierra el circuito con un cable superconductor de forma tal que quede circulando la misma corriente. De esta forma se puede medir a campo constante, aumentando solamente la temperatura con un calefactor. O bien, se puede alimentar el circuito del SQUID con una corriente e ir variando el campo y manteniendo constante la temperatura (ver fig. D.2). En la parte superior del SQUID se tiene una conexión a una bomba de vacío para evacuar el aire del recinto donde se inserta la muestra a medir. La muestra se coloca dentro de una cápsula, que a su vez se deposita dentro de un sorbete. Este sorbete se engancha en uno de sus extremos a una varilla que se introduce dentro del recinto del SQUID. En la cápsula se puede disponer la muestra de forma tal que quede paralelo o perpendicular al campo magnético, H_z , dependiendo del experimento.

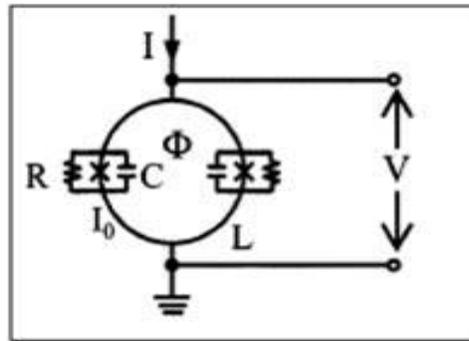


Figura D.2: Circuito del SQUID ^[D.2]

El circuito del SQUID DC consiste en dos junturas Josephson conectadas en paralelo en una bobina superconductoras de inductancia L (ver fig. D.2). El circuito es alimentado con una corriente I y se monitorea el valor de la caída de potencial, V .

Antes de comenzar a medir se debe hacer un proceso de centrado de la muestra, el cual consiste en detectar m de la muestra con las tres bobinas y obtener un perfil simétrico de m en el espacio. El SQUID es refrigerado con helio líquido (~ 3.9 K) pero bajando la presión del recinto puede llegar a enfriar hasta temperaturas muchos menores a la del helio líquido (~ 1.5 K).

[D.1] Ch. P. Poole et al, “*Superconductivity*”, 2nd ed. Oxford: Academic Press, (2007).

[D.2] R. Kleiner et al, *Proceedings of the IEEE*, **92**, 1534 (2004).

E. Modelo de Preisach ^[E.1]

En 1935, F. Preisach desarrolló un modelo fenomenológico con la idea de describir sistemas histeréticos ^[E.2]. Para ello definió un conjunto de operadores biestables denominados “histerones” u operador de histéresis, cuyo esquema se muestra en la figura E.1.

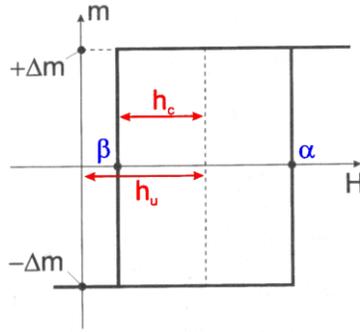


Figura E.1: Esquema de un histérón correspondiente al modelo de Preisach

En la figura E.1 se muestra el ciclo que realiza cada unidad biestable o histérón. Este operador puede tomar dos estados posibles: $+\Delta m$ y $-\Delta m$. Cuando $H > \alpha$ el histérón conmuta de $-\Delta m$ a $+\Delta m$ y viceversa cuando $H < \beta$. Estos valores de campo son los denominados campos de conmutación. En la figura también se marcan el campo coercitivo local, h_c y el campo de la interacción de la unidad con el medio, h_u . En el caso de que no haya interacción $h_u = 0$ y por lo tanto, los ciclos son simétricos. Por otra parte, para el caso de procesos reversibles $h_c = 0$ y no se tiene histérón. Además se puede correlacionar los campos de conmutación con el campo coercitivo y el de interacción de la siguiente manera: $\alpha = h_u + h_c$ y $\beta = h_u - h_c$

Estos operadores pueden estar asociados a dominios, partículas o conglomerados de partículas, pero el formalismo de Preisach realiza una descripción de la histéresis basada sólo en aspectos energéticos independientemente de las entidades físicas.

El origen biestable de los histérones está asociado a los saltos de Barkhausen y cada unidad incorpora las dos energías que son características de sistemas metaestables, representadas por:

- La energía libre almacenada reversiblemente en una transición de un estado metaestable a otro (ΔF).
- La energía disipada irreversiblemente como calor durante esta transición (ΔE).

De esta forma el proceso de magnetización de un sistema se puede describir como una secuencia de saltos de Barkhausen, caracterizados por un ΔF y ΔE .

Se puede definir el plano de Preisach como el plano de coordenadas α y β , donde cada punto de este plano tiene asociado un histérón. Este operador tiene, a su vez, una cierta densidad de probabilidad denominada función de distribución de Preisach.

De esta forma, en el modelo de Preisach se define un proceso de magnetización como una colección de histérones o unidades biestables, distribuidos al azar en el plano de Preisach, que se invierten bajo la acción de un campo externo. Además este modelo contiene de forma implícita una descripción de las interacciones, a través del campo h_u .

[E.1] Charla dictada por la Dra. P. Bercoff en la “ENA School” del congreso “XLAW-3M”, CAC-CNEA, Bs. As., Argentina, 2013.

[E.2] F. Preisach, *Z Phys.*, **94**, 277 (1935).

Trabajos derivados de la presente Tesis

- "First-Order Insulator-to-Metal Mott Transition in the paramagnetic 3D System GaTa_4Se_8 ." A. Camjayi, C. Acha, R. Weht, M. G. Rodríguez, B. Corraze, E. Janod, L. Cario y M. J. Rozenberg, PRL, 113, 086404 (2014).
- "Influence of substitutional disorder on the electrical transport and the superconducting properties of FeTe". M. G. Rodríguez, G. Polla, C. P. Ramos y C. Acha
Enviado a EPL (Ref.: G34217)
- "Phase diagram of Fe-based chalcogenide superconductors under pressure", M. G. Rodríguez et. al, será enviado a Phys. Rev. B.
- "Pressure sensitivity of T_c on Fe-based chalcogenide superconductors", M. G. Rodríguez et. al, será enviado a Superconductor Science and Technology.