

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

Síntesis y caracterización del sistema  
 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

Víctor Hugo Ortiz Hernández

DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Raúl Escamilla Guerrero



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



A mis padres.



# Agradecimientos

A mis padres y a mi hermana, por todo el apoyo brindado durante el posgrado, por todas las palabras de aliento y la comprensión durante todo este tiempo.

A Margarita, por tu amor, cariño y apoyo que me has dado en todo este tiempo.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero, por servirme de guía durante mi estancia en el posgrado.

Al Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki y al M. en C. Raúl Wayne Gómez González por la asesoría brindada durante el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Vivianne Marquina, al Dr. Lauro Bucio y a la Dra. Andrea Luisa Aburto por las observaciones realizadas.

Al Dr. Roberto Escudero, por la ayuda brindada en la realización de las mediciones de magnetización vs. temperatura de las muestras.

Al Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por todas las atenciones otorgadas durante mi estadía en el mismo.

A David y a Héctor, por su apoyo incondicional, por su amistad y por todas esas horas de esparcimiento.

A todos los profesores del posgrado, que me dieron las bases para mi desarrollo en la maestría.

A Martín, Paola, Marco Polo y todos los compañeros de posgrado, que de una u otra manera, añadieron la sal y pimienta en la cotidianidad del instituto.

A la DGAPA UNAM por la beca recibida. Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, proyecto IN115410: Estudio de la estructura cristalina y propiedades superconductoras del sistema FeSe.

Y a todas aquellas personas que, por falta de espacio, no he podido agradecer de manera individual en este apartado.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
1.1. Antecedentes históricos . . . . .	9
<b>2. Antecedentes teóricos</b>	<b>15</b>
2.1. Generalidades . . . . .	15
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	19
2.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	19
2.2.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	20
2.2.3. Medición de propiedades magnéticas . . . . .	20
2.2.4. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	22
<b>3. Procedimiento experimental</b>	<b>25</b>
3.1. Preparación de muestras . . . . .	25
3.2. Caracterización por difracción de rayos X . . . . .	27
3.3. Medición de propiedades magnéticas . . . . .	27
3.4. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	27
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>29</b>
4.1. Difracción de rayos X . . . . .	30
4.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	34
4.3. Propiedades magnéticas . . . . .	40
4.4. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	44
<b>5. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>A. Teoría BCS</b>	<b>49</b>
<b>B. Espectroscopía Mössbauer</b>	<b>53</b>
B.1. Isótopos Mössbauer . . . . .	54
B.2. Interacción cuadripolar eléctrica . . . . .	55



B.3. Corrimiento isomérico . . . . .	56
B.4. Interacción cuadripolar eléctrica . . . . .	58
B.5. Interacciones magnéticas . . . . .	60
<b>C. Refinamiento Rietveld</b>	<b>63</b>
<b>D. Propiedades magnéticas</b>	<b>69</b>
D.1. Comportamiento magnético . . . . .	70
D.2. Diamagnetismo . . . . .	71
D.3. Diamagnetismo perfecto . . . . .	71
<b>Bibliografía</b>	<b>73</b>

# Capítulo 1

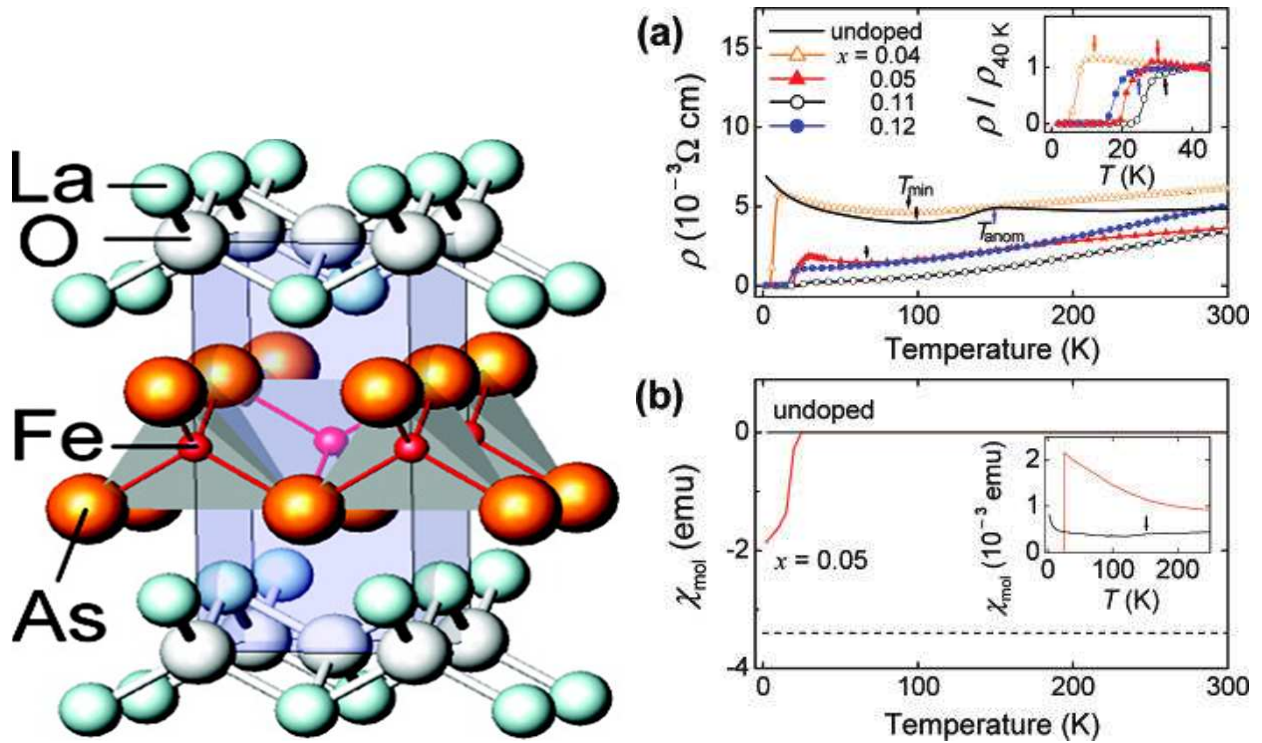
## Introducción

### 1.1. Antecedentes históricos

En enero de 2008, un equipo de investigadores japoneses (Kamihara et al. [1]) reportaron superconductividad en el compuesto  $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ , con una  $T_c = 26$  K. Este descubrimiento fue de gran importancia debido a que no se habían reportado, desde de los cupratos, materiales superconductores en capas con temperaturas críticas por encima de 20 K, y principalmente, a que el hierro formaba parte de este sistema, cuando se creía que la presencia de un elemento ferromagnético inhibiría la superconductividad en un material. En el caso de estos materiales, se tiene un arreglo espacial perteneciente al grupo P4/nmm, en el cual se tienen capas conductoras de FeAs alternadas por capas aislantes de LaO (fig.1.1). Se cree que los portadores conductores están confinados bidimensionalmente en las capas de FeAs y que la concentración de estos portadores se incrementa al sustituirse  $O^{2-}$  con  $F^-$ .

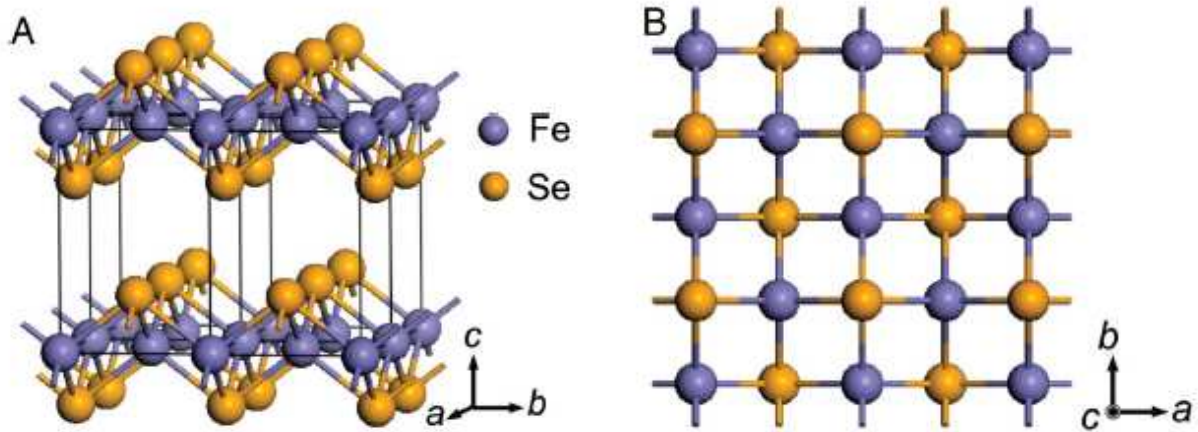
Poco tiempo después [2], se reportó que el compuesto  $La(O_{0.89}F_{0.11})FeAs$  mostraba efectos debidos a la presión, ya que su  $T_c$  se incrementaba hasta 43 K cuando se le aplicaba una presión de 4 GPa, sugiriendo que la contracción de la estructura mejoraba las  $T_c$  de los compuesto oxipnictídicos. Estudios posteriores [3] encontraron que el compuesto LaFeAsO mostraba superconductividad con una  $T_c = 21$  K al aplicarle una presión de 12 GPa.

En julio de 2008, Hsu et al. [4] revelaron que el compuesto  $FeSe_{1-x}$  (en donde x denota una deficiencia de selenio en la estructura) también presentaba un comportamiento superconductor, con una  $T_c = 8$  K para  $x = 0.12$ . La estructura cristalina de este compuesto corresponde también al grupo espacial P4/nmm, con capas de FeSe semejantes a las capas

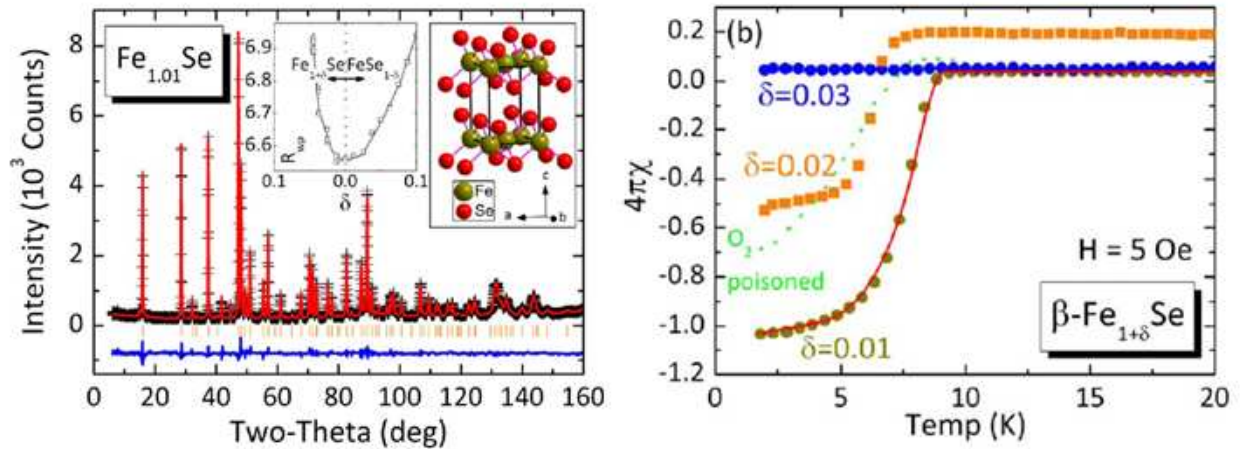


**Figura 1.1:** Gráficas publicadas por Kamihara et al., para el  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ . Se muestra la estructura cristalina del compuesto, mientras que en las gráficas de la derecha se muestra tanto la resistividad como la susceptibilidad magnética vs temperatura, mostrando el comportamiento superconductor del compuesto para pequeños dopajes de flúor en la muestra.

de FeAs en el compuesto  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  (fig.1.2), lo cual refuerza la hipótesis hecha por Kamihara [1] sobre el origen de la superconductividad en estos compuestos. Sin embargo, a diferencia del  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ , en el caso del  $\text{FeSe}_{1-x}$  no se presenta superconductividad para  $x = 0$ , lo que implica que no sólo el grupo espacial es determinante en la aparición de superconductividad en dichos materiales. McQueen et al [5] reportaron que pequeñas variaciones en la concentración de selenio dan lugar a cambios considerables en el comportamiento de este material (fig.1.3).



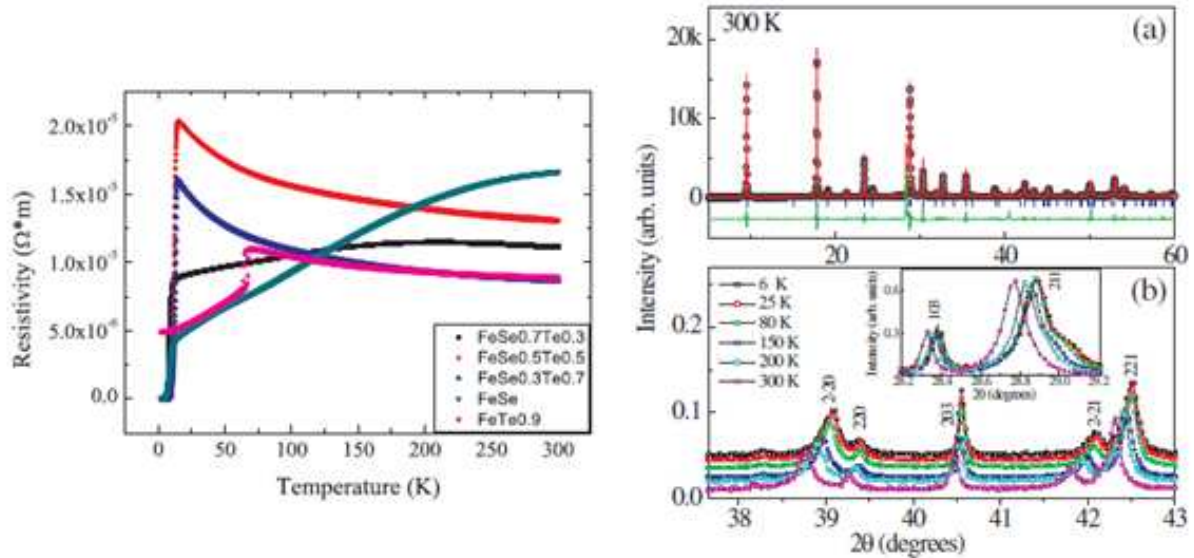
**Figura 1.2:** Estructura cristalina para el compuesto  $FeSe_{1-x}$ , correspondiente al grupo espacial  $P4/nmm$ , de acuerdo a lo publicado por Hsu et al. [4]



**Figura 1.3:** Resultados obtenidos por McQueen et al. En la gráfica de la izquierda, se muestra el ajuste Rietveld del difractograma de rayos X para  $Fe_{1+\delta}Se$  ( $\delta = 0.01$ ), mostrándose en el recuadro que el refinamiento Rietveld no es capaz de discernir entre las estequiometrías  $Fe_{1+\delta}Se$  y  $FeSe_{1-\delta}$ . En la gráfica de la derecha, se muestra la susceptibilidad magnética vs temperatura para diferentes  $\delta$  y para una muestra contaminada con oxígeno, mostrando la sensibilidad al exceso de hierro en el sistema.

Más interesante resulta el experimento hecho por el equipo de Yeh [7] en el que se realizan sustituciones de telurio en el sistema  $FeSe$ , de la forma  $FeSe_{1-x}Te_x$  (fig.1.4). El telurio, al ser de la misma familia (VIA) que el selenio (y por lo tanto tener características similares a

éste), sustituye éste dentro de la estructura tetragonal. En este caso, no se tienen vacancias en ninguno de los sitios. Los resultados que obtuvieron muestran que para  $x = 0$  y  $x = 1$  no se tiene superconductividad, mientras que para valores intermedios de  $x$  se presenta superconductividad, con una  $T_c$  máxima de 15.2 K para  $x = 0.5$ .



**Figura 1.4:** Resultados obtenidos por Yeh et al. para el sistema FeSeTe. En la gráfica de la izquierda, correspondiente a resistividad vs temperatura, se puede apreciar la caída abrupta de la resistencia para  $T < 20K$ . En la gráfica superior derecha, se muestra el difractograma de rayos X para  $x = 0.5$  a temperatura ambiente, mientras que en la gráfica inferior derecha se observa el desplazamiento de los picos de difracción conforme se disminuye la temperatura del compuesto.

Conforme a los resultados obtenidos por Yeh [7] para el FeSeTe, los cuales sólo hicieron pruebas de superconductividad mediante mediciones de resistividad, se considera necesario profundizar en el estudio de este sistema mediante otras técnicas. En este trabajo, además de la caracterización por difracción de rayos X, se harán pruebas de magnetización a baja temperatura y espectroscopía Mössbauer a este sistema.

Se han desarrollado diversas teorías que plantean explicar el comportamiento superconductor del sistema de FeSe [8] [9] [10] a partir de los resultados experimentales obtenidos. Sadvovskii [11] cree que, a diferencia de los materiales con base en cupratos, estos nuevos materiales basados en hierro tienen un acoplamiento isotrópico, siendo materiales del tipo metálico con múltiples bandas con varias superficies de Fermi tipo hueco y tipo electrón. Los resultados encontrados por el grupo de Cava [12] sugieren que hay una relación entre las fluctuaciones de espín del material y el mecanismo superconductor en el FeSe. Huang [13]

inclusive sugiere que un incremento en la razón de los parámetros de red  $c/a$  promovería un incremento sustancial en la temperatura crítica de transición al estado superconductor, haciendo un análisis estadístico del comportamiento de la temperatura crítica para el estado superconductor para los compuestos oxipnictídicos encontrados en ese entonces, resultado que queda desmentido como se verá más adelante en este trabajo.



# Capítulo 2

## Antecedentes teóricos

### 2.1. Generalidades

El fenómeno de la superconductividad en los materiales se distingue por dos características importantes: presenta resistencia eléctrica cero y diamagnetismo perfecto. Estas dos características se observan por abajo de una temperatura, denominada temperatura crítica superconductor  $T_c$ . Este fenómeno ha motivado el estudio químico y físico de una gran cantidad de nuevos compuestos y aleaciones; entre ellos podemos mencionar a los sistemas intermetálicos, cerámicos, compuestos orgánicos, compuestos de carbono, etc.

Por debajo de la temperatura crítica superconductor  $T_c$ , el material presenta una serie de cambios en diversas propiedades físicas, los cuales son característicos de un cambio de fase. Por ejemplo, la capacidad calorífica electrónica cambia de tener un comportamiento lineal para  $T > T_c$  a un decaimiento exponencial precedido por un salto abrupto, presentándose una discontinuidad en  $T_c$ .

La imagen microscópica clásica de la conductividad eléctrica en los metales es la de electrones que se desplazan por efecto de un campo eléctrico externo, en una región en la cual existe un conjunto de núcleos dispuestos ordenadamente en el espacio, contra los cuales chocan los electrones en movimiento. La dispersión producida por estos choques sería la responsable de la resistividad eléctrica del material.

La diferencia entre la imagen clásica y la que resulta de introducir el modelo cuántico de un sólido (modelo de bandas) es que, en este modelo, un electrón de la banda de conducción

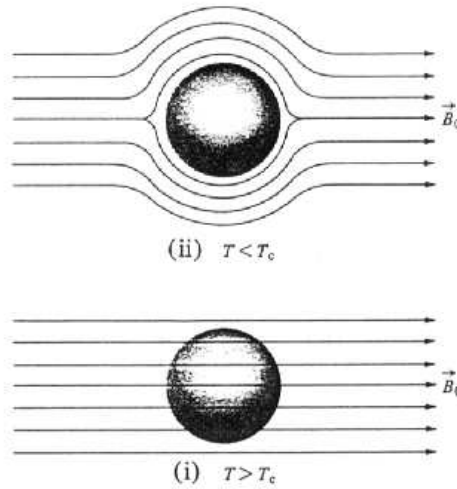


que se mueve en una estructura periódica perfectamente regular se comporta esencialmente como un electrón libre, dando lugar entonces a una conductividad eléctrica infinita (o resistividad cero). Sin embargo, un sólido no es un sistema periódico perfecto. Aún a muy bajas temperaturas, los átomos que lo constituyen están vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio; además, la red cristalina suele tener diferentes tipos de defectos (como vacancias, intersticiales y dislocaciones), impurezas y, por último, las dimensiones del cristal son finitas y en sus paredes se rompe la periodicidad. Son estas irregularidades las causantes de la resistividad eléctrica de los sólidos. En general, la resistividad tendrá dos términos: uno que depende de la temperatura y que está asociado con las vibraciones de la red cristalina y otro, independiente de ella, que está asociado con las impurezas y con las demás imperfecciones. En un metal normal, el término dominante a altas temperaturas es el asociado con las vibraciones de la red y varía linealmente con ella. Si no hubiese defectos, la resistividad tendería a cero cuando la temperatura tendiese a cero, lo cual no ocurre nunca. A bajas temperaturas la resistividad de la mayoría de los metales tiende a un valor constante, llamado resistividad residual.

El estudio de la resistividad de los metales a bajas temperaturas estuvo asociado con la licuefacción de los gases, ya que éstos eran los que proporcionaban las más bajas temperaturas accesibles a finales del siglo XIX y principios del XX. En 1908 Kamerling-Onnes logró licuar helio, obteniendo por primera vez una temperatura de 4.2 K. Tres años después descubrió, contra toda expectativa, que la resistencia eléctrica del mercurio tridistilado desaparecía abruptamente cuando su temperatura pasaba de 4.26 K a 4.22 K. El mismo Kamerling-Onnes llamó superconductividad a este fenómeno.

Inmediatamente se sospechó que la explicación de este fenómeno iba a requerir de nuevas ideas. Los primeros intentos para explicarlo fueron fenomenológicos y, en 1933, Meissner y Oschenfeld añadieron una pieza experimental fundamental para el entendimiento y la caracterización del estado superconductor. Ellos descubrieron que al enfriar a un material por debajo de la temperatura a la cual pasa al estado superconductor  $T_c$ , en presencia de un campo magnético externo, el material expulsaba al campo de su interior (fig.2.1). Esto significa que en el superconductor se induce una corriente (llamada supercorriente) que genera un campo magnético con una magnitud y dirección tales que anulan exactamente al campo magnético externo. En otras palabras, el superconductor se comporta como un diamagneto perfecto y es esta propiedad, junto con la pérdida total de resistencia eléctrica, lo que caracteriza al estado superconductor.

Las expectativas relacionadas con las posibles aplicaciones de los superconductores se vieron rápidamente frustradas al descubrirse que un campo magnético externo suficientemente intenso (llamado campo crítico  $H_c$ ) destruía la superconductividad. Como una corriente eléctrica (normal o supercorriente) siempre genera un campo magnético, la máxima corriente

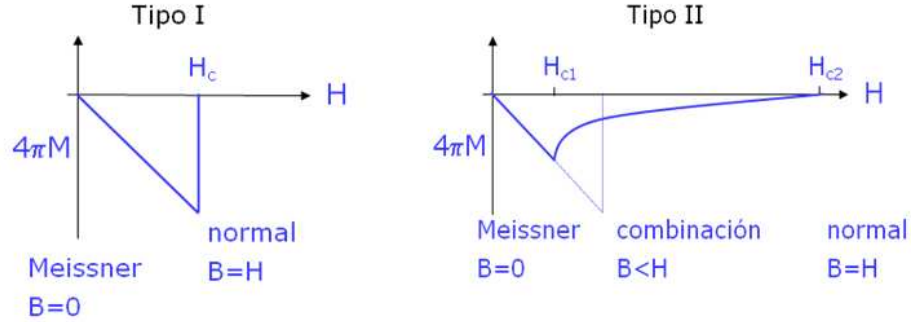


**Figura 2.1:** Ejemplo gráfico que muestra el efecto Meissner dentro de una muestra. Para  $T > T_c$ , se tiene que las líneas de campo magnético penetran al material, mientras que para  $T < T_c$  las líneas de campo magnético son expulsadas del volumen del material, por lo que éste es cero dentro del mismo.

que puede transportar un superconductor queda automáticamente limitada por el campo magnético que genera. De hecho, en los primeros superconductores que se estudiaron (que más tarde serían denominados como tipo I), el campo crítico, y consecuentemente la corriente crítica, no eran muy grandes, lo cual hizo que sus aplicaciones fuesen más bien limitadas. Sin embargo, algún tiempo después se descubrieron otros materiales superconductores, llamados del tipo II, en los cuales había una pérdida gradual de diamagnetismo, indicando que globalmente el material era una mezcla de material normal con material superconductor (fig.2.2). Con los superconductores de tipo II se lograron incrementar sustancialmente los campos críticos y las corrientes críticas, hasta valores tales que los costos de sus aplicaciones en gran escala fueron accesibles.

En 1957 Bardeen, Cooper y Schriber publicaron una teoría microscópica cuántica con la cual se podían explicar todos los aspectos conocidos hasta entonces de este fenómeno. Esta teoría, llamada BCS por las iniciales de sus autores, está basada en las siguientes consideraciones:

- Si por alguna causa pudiese existir una interacción atractiva entre los electrones de conducción en un sistema, esta interacción daría lugar a un estado base del sistema cuya energía diferiría de la energía del sistema sin interacción, por una brecha energética prohibida.



**Figura 2.2:** Diferencias entre el comportamiento de los superconductores tipo I y tipo II.

- La interacción atractiva se puede lograr a través de una interacción indirecta electrón-fonón-electrón, la cual supera en magnitud a la repulsión interelectrónica directa.

Los resultados más importantes de la teoría BCS son:

1. La predicción de la existencia de un campo magnético crítico  $H_c$ .
2. La existencia del llamado efecto isotópico.
3. La explicación de las propiedades térmicas y electromagnéticas de los superconductores
4. La explicación de la existencia de la longitud de penetración  $\lambda$  y de la longitud de coherencia  $\xi_0$ .
5. La predicción de que  $T_c$  esta dada por:

$$T_c = 1.14\theta_D e^{-\frac{1}{UD(E_F)}} \quad (2.1)$$

en donde  $\theta_D$  es la temperatura de Debye del sólido,  $D(E_F)$  la densidad de estados en el nivel de Fermi y  $U$  es la energía de la interacción electrón-fonón.

6. También se predice que

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_f}{\pi\Delta} \quad (2.2)$$

en donde  $\Delta$  es la energía de brecha superconductor, y  $v_f$  la velocidad de los pares de Cooper.

## 2.2. Técnicas de caracterización

### 2.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X por cristales es una predicción teórica desarrollada por Max von Laue en 1912 [24]. Un año más tarde, William Lawrence Bragg y William Henry Bragg formularon una ecuación que describe dichos patrones de difracción. De acuerdo a lo observado en el fenómeno de difracción de rayos X, se tienen picos intensos de radiación (conocidos como picos de Bragg) para ángulos de incidencia  $\theta$  bien definidos. W.L. Bragg explicó este resultado modelando al cristal como un conjunto de planos discretos paralelos separados por un parámetro constante  $d$  (fig. 2.3), proponiendo que la radiación X incidente produciría un pico de Bragg si los rayos difractados por los diversos planos interferían constructivamente, lo que implica que los rayos permanecen en fase dado que la diferencia en el camino recorrido por los diferentes rayos es igual a un número entero de longitudes de onda del haz incidente (ec. 2.3):

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

donde  $n$  es un número entero determinado por el orden de difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente.

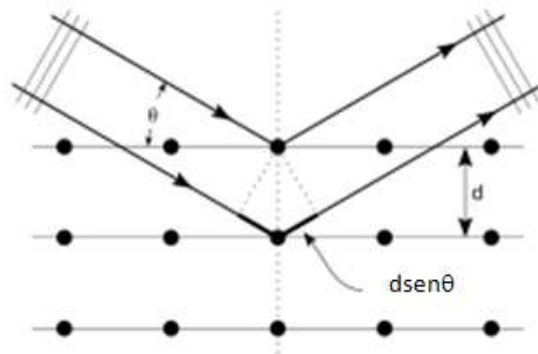


Figura 2.3: Esquema representativo de la difracción de Bragg.

### 2.2.2. Refinamiento Rietveld

Desde 1969, el método de refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales policristalinos. Este procedimiento se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos X, que permite obtener con precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc.

El refinamiento Rietveld consiste en ajustar un difractograma calculado teóricamente con un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo estructura inicial que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores de temperatura, entre otros), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra y otros). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  (ec. 2.4.)

$$S_y = \sum_i W_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 \quad (2.4)$$

En esta función,  $y_i(\text{obs})$  y  $y_i(\text{calc})$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

### 2.2.3. Medición de propiedades magnéticas

Como se mencionó previamente en el apartado 2.1, uno de los atributos característicos del estado superconductor es el diamagnetismo perfecto. Por este motivo, la medición de magnetización vs temperatura (M vs T) proporciona información sobre si un material es superconductor o no. Existen dos técnicas para medir las propiedades magnéticas de un

material: medición mediante campo magnético D.C. y mediante campo magnético A.C.

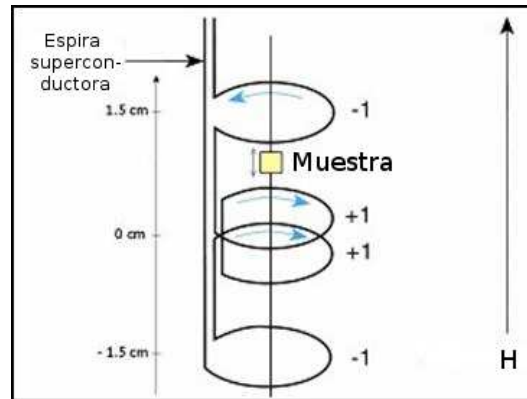
En el modo de medición D.C., la muestra se enfría en ausencia de campo magnético hasta la temperatura más baja posible en el equipo. A continuación, se aplica un campo magnético constante y se permite que vaya calentándose la muestra lentamente mientras se van tomando las mediciones de magnetización a intervalos de temperatura predeterminados. A este proceso se le conoce como *Zero Field Cooling* (ZFC). Una vez que se haya terminado de realizar la medición, se vuelve a enfriar la muestra hasta la temperatura que se haya programado (generalmente a la temperatura en la que se inició la medición ZFC), tomando al mismo tiempo las medidas de magnetización a intervalos de temperatura especificados, siempre manteniendo el campo magnético aplicado desde el principio. A este proceso se le conoce como *Field Cooling* (FC).

En el caso de un material superconductor, el proceso ZFC mostrará el apantallamiento de la señal magnética debido a que el material superconductor no permitirá que el flujo magnético penetre el material. Una vez que la temperatura rebase la temperatura  $T_c$ , el campo magnético atravesará la muestra. Al pasar al proceso FC, el material superconductor expulsará las líneas de flujo debido al efecto Meissner, sin embargo en este caso debido a efectos granulares y de presencia de impurezas dentro de la muestra, quedarán regiones dentro de la muestra con flujo magnético remanente. Por este motivo, en el caso de un material superconductor, la curva correspondiente a FC siempre estará por encima de la curva correspondiente a ZFC.

En el modo de medición A.C., la muestra se enfría en ausencia de campo magnético, para después dejarse calentar lentamente en presencia de un campo magnético oscilante, tomando las mediciones de magnetización a intervalos específicos de temperatura.

En ambos casos, para determinar la temperatura crítica de transición al estado superconductor, en este trabajo se tomó como el punto en el cual se tiene una inflexión en la señal magnética, siempre y cuando la misma se encuentre por debajo de cero. En el caso de las mediciones D.C., dicha inflexión se señala en la curva de ZFC. Dicha temperatura se le denomina *temperatura crítica de onset*, por lo que se simboliza como  $T_{conset}$ .

En la figura 2.4 se tiene un diagrama esquemático de un *Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas* (MPMS por sus siglas en inglés).



**Figura 2.4:** Corte esquemático del MPMS. Las espiras de recolección son las que detectan las variaciones en la magnetización de la muestra.

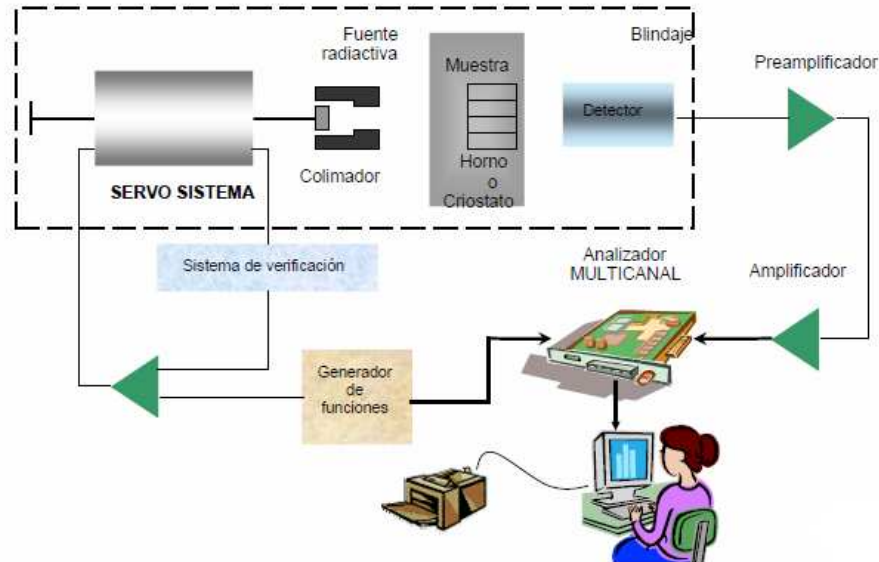
#### 2.2.4. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en la emisión y la absorción resonante de rayos gamma en sólidos. Para llevar a cabo la observación de un espectro Mössbauer, se necesita realizar una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor (muestra) de radiación gamma proveniente de una fuente (apéndice B). Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales de un multicanal (el cual es un registro electrónico digital), de tal forma que con cada canal se pueda asociar esencialmente una velocidad y por consiguiente, una energía.

La fuente está fija en el eje de un motor y se cubre con un blindaje de plomo, de tal manera que solamente hay una abertura (colimador) que permite el paso de la radiación al absorbedor y de éste al detector.

El absorbedor puede colocarse en un crióstato o en un horno para variar su temperatura, ya que la variación con la temperatura de las diferentes cantidades medidas, puede relacionarse con procesos físicos importantes, como transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc.

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector (el cual es un contador proporcional), la señal recibida por el detector se se acondiciona electrónicamente para que pase a la tarjeta multicanal. La tarjeta multicanal tiene dos modos de



**Figura 2.5:** Diagrama de bloques del sistema de espectroscopía Mössbauer. Imagen obtenida del artículo de Gómez y Marquina[19].

funcionamiento: análisis de altura de pulsos, el cual permite determinar la ventana deseada de energía de la radiación captada por el detector (que en este caso, el centro de la ventana está en 14.4 keV la cual es la energía en la que se tiene el porcentaje más alto de eventos resonantes en el hierro); y multiescalador, el cual almacena el número de cuentas proveniente del detector en el canal de velocidad que corresponda, de acuerdo a la sintonización del sistema. Se puede ver un diagrama esquemático en la figura 2.5.

A través de un espectro Mössbauer, se realiza un ajuste de los datos experimentales tomando en cuenta los siguientes parámetros:

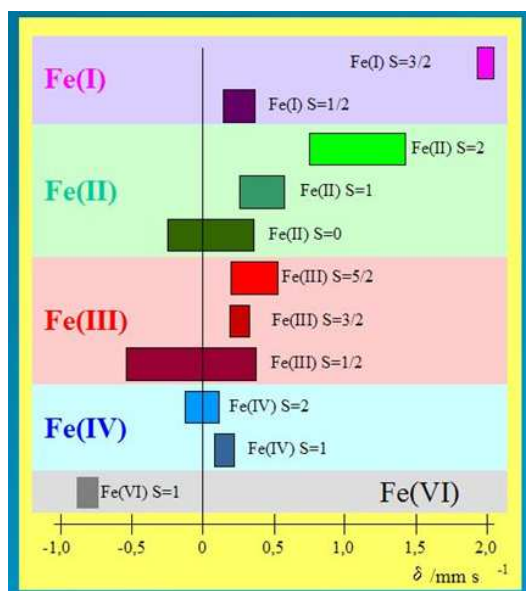
- Corrimiento isomérico (IS): Este valor, también conocido como corrimiento químico o *isomer shift*, está asociado a la interacción coulombiana existente entre la carga electrónica y la carga nuclear. Este efecto produce un desplazamiento de la velocidad cero en la línea de absorción.
- Desdoblamiento cuadripolar ( $\Delta Q$ ): Se debe a la interacción existente entre el momento cuadripolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico generado por el entorno del núcleo, de manera que indica el grado de asimetría que presenta el ambiente electrostático nuclear. Este efecto produce, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , que la línea de resonancia se desdoble en dos, por lo que una mayor separación del doblete indica un mayor grado



de asimetría (o distorsión) del ambiente electrostático.

- Campo magnético hiperfino (H): Se origina debido a la interacción entre el momento magnético nuclear y un campo magnético, el cual puede ser interno o externo. En el caso del  $^{57}\text{Fe}$  produce el desdoblamiento de la línea de absorción en seis líneas.

De estos parámetros, se puede obtener información correspondiente al estado de oxidación del hierro presente en la muestra (fig. 2.6), coordinación de los átomos de hierro dentro de la estructura y ordenamiento magnético de la muestra.



**Figura 2.6:** Estados de oxidación del Fe con respecto al corrimiento isomérico, indicando el espín total  $S$ . Imagen obtenida del sitio de Gütlich, Grenèche y Berry [20].

# Capítulo 3

## Procedimiento experimental

### 3.1. Preparación de muestras

Para preparar las muestras, se utilizaron reactivos de alta pureza de la marca Alfa Aesar. Para la serie  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , se utilizaron como reactivos hierro en polvo Alfa Aesar Puratronic 99.998 %, selenio en polvo Alfa Aesar 99.5 % y telurio en polvo Alfa Aesar 99.99 %.

Los reactivos fueron mezclados usando primero un mortero de ágata, y después un molino de bolas. Debido a que estos elementos presentan una baja reactividad en las condiciones atmosféricas del laboratorio, se usaron sólo guantes de látex y careta para manejar los reactivos. A continuación, se pusieron dentro de tubos de cuarzo, a los cuales se le extrae el aire y se sellan al vacío ( $\approx 10^{-2}$  torr). Posteriormente, se colocaron dentro de un horno a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 5 días. Transcurrido este tiempo, se bajó la temperatura a  $420^\circ\text{C}$  durante dos días, para luego llevarlas a temperatura ambiente. Después se extrajeron las muestras, las cuales fueron molidas usando un mortero de ágata y almacenadas en recipientes de polietileno.

El motivo por el cual se siguió dicho proceso de síntesis fue para garantizar la reacción de los no metales con los elementos metálicos, mientras que el descenso de temperatura a  $420^\circ\text{C}$  y su posterior enfriamiento repentino tuvo el objeto de favorecer la fase tetragonal del sistema, tal como se puede apreciar en el diagrama de fases del FeSe obtenido por Okamoto[18](fig. 3.1).

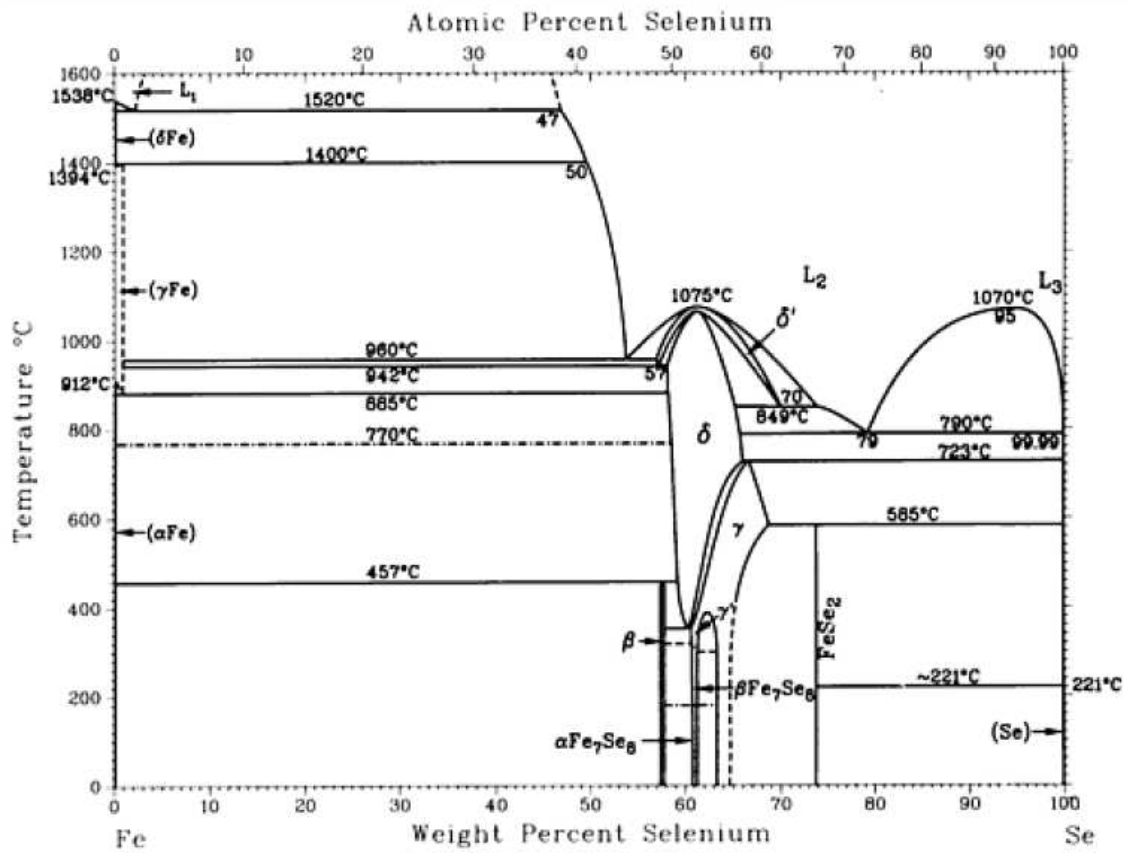


Figura 3.1: Diagrama de fases para el sistema FeSe, obtenido por Okamoto[18]. La fase tetragonal  $P4/nmm$  está referida como la fase  $\beta$  en el diagrama.

## 3.2. Caracterización por difracción de rayos X

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos X, para este fin se utilizó el difractómetro Siemens D5000, que trabaja usando rayos X correspondientes a la transición Cu  $K\alpha$ , con parámetros de operación de 34 kV y 25 mA, usando un filtro de níquel. Se hicieron primeramente pruebas rápidas (15 minutos, con  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $90^\circ$ ) para verificar que se tuvo la fase deseada, para después realizar mediciones lentas (12 horas, con  $2\theta$  entre  $6^\circ$  y  $130^\circ$ ).

## 3.3. Medición de propiedades magnéticas

Para determinar si las muestras obtenidas eran superconductoras, se midió la magnetización contra temperatura de cada muestra usando el magnetómetro MPMS Quantum Design mediante una medición en modo D.C. con un campo magnético de 10 Oe.

## 3.4. Espectroscopía Mössbauer

Para determinar los parámetros Mössbauer de las muestras (corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadripolar y campo hiperfino), se realizaron mediciones de espectroscopía Mössbauer. Para ello, se hacen absorbedores delgados tomando una pequeña cantidad de muestra pulverizada, esparciéndola de manera homogénea sobre una cinta adhesiva, formando una capa delgada de muestra. Los absorbedores son colocados en un sistema de espectroscopía Mössbauer de aceleración constante, con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  embebida en una matriz de rodio. El ajuste de los espectros obtenidos se realizó mediante el programa Recoil v1.05. Los espectros de las muestras están referenciados con respecto al hierro.



# Capítulo 4

## Resultados y discusión

Para preparar 1.000 g de muestra, se usaron las siguientes cantidades de reactivos:

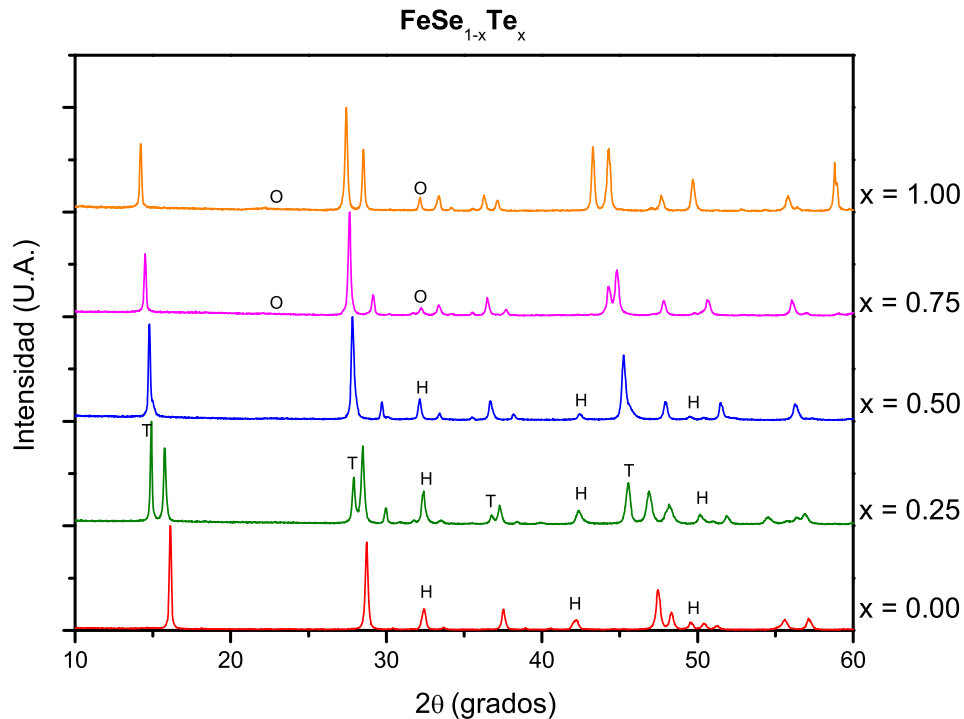
x	Fe(g)	Se(g)	Te(g)
0.00	0.4143	0.5857	0
0.25	0.3800	0.4029	0.2171
0.50	0.3510	0.2481	0.4009
0.75	0.3261	0.1152	0.5587
1.00	0.3044	0	0.6956

**Tabla 4.1:** *Reactivos utilizados para la serie  $FeSe_{1-x}Te_x$ .*

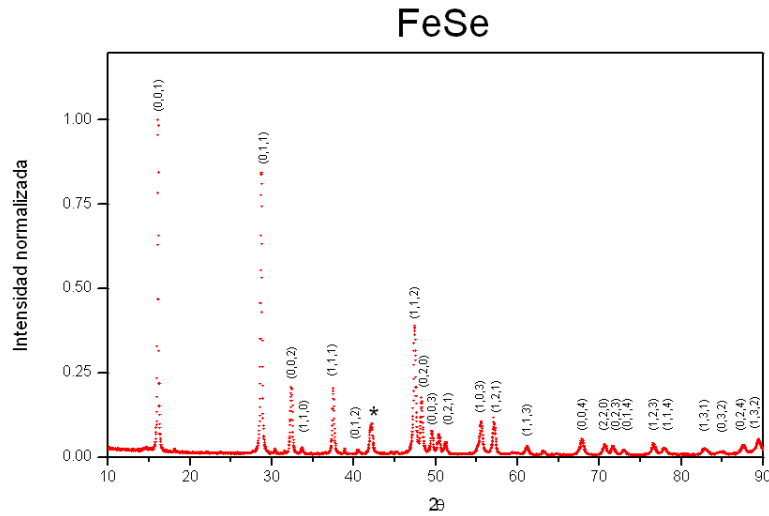
Al extraer las muestras del tubo de cuarzo después del proceso de síntesis, todas mostraban una apariencia de piedra porosa, color negro, sin residuos a simple vista de los reactivos originales.

## 4.1. Difracción de rayos X

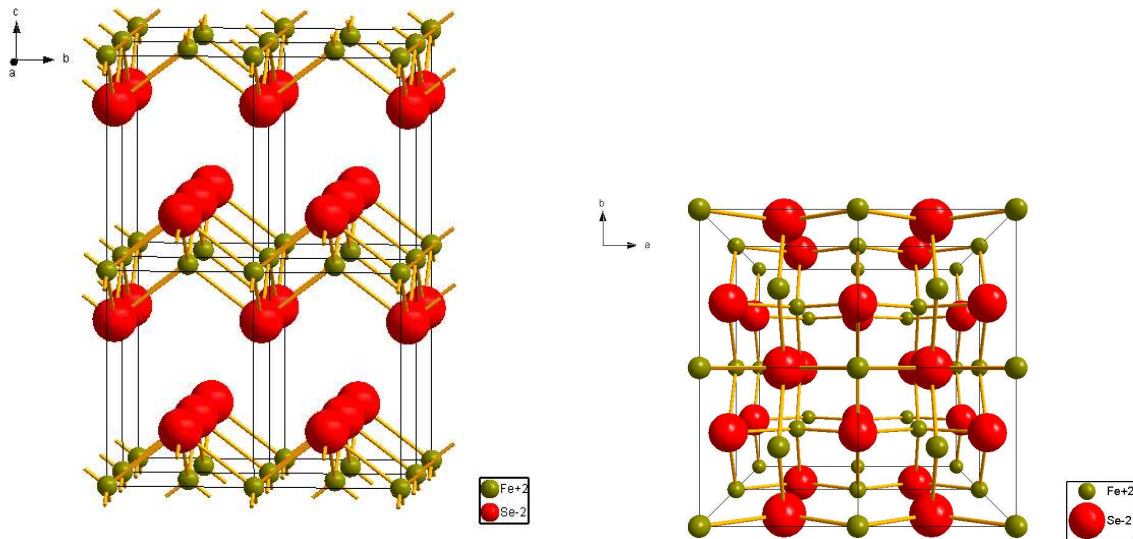
La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Dichos patrones fueron identificados utilizando la base de datos ICSD 2004 a través del programa Match (versión 2.1f). A su vez, se hace la identificación de los índices de Miller de la estructura tetragonal  $P4/nmm$  (fig. 4.2). Del análisis se observa que todas las muestras presentan la fase tetragonal  $P4/nmm$  correspondiente al  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  (a partir de las fichas  $\text{FeSe}$  ICSD #26889 y  $\text{FeTe}$  ICSD #44753, fig. 4.3). Se observan en las muestras con  $x = 0.00$ , 0.25 y  $x = 0.50$  impurezas correspondientes a  $\text{FeSe}$  hexagonal (grupo espacial  $P6_3/mmc$ , fig. 4.4, ficha ICSD #29308). La muestra con  $x = 0.25$  presenta dos fases con estructura tetragonal: la fase de  $\text{FeTe}$  y la fase de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Para las muestras  $x = 0.75$  y 1.00, se tiene que la fase hexagonal ha desaparecido por completo, sin embargo ahora se tiene la presencia de la fase ortorrómbica de  $\text{FeTe}_2$  como impureza en el sistema (grupo espacial  $Pnmm$ , ficha ICSD #25679, fig. 4.5).



**Figura 4.1:** Comparativo de los difractogramas de la serie  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Los picos rotulados con H corresponden a la fase hexagonal de  $\text{FeSe}$ ; los rotulados con O corresponden a la fase ortorrómbica  $\text{FeTe}_2$ . Los picos marcados con T son de  $\text{FeTe}$  tetragonal, debido a que la estructura es isoestructural a la de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  tetragonal, los picos de difracción se presentan a la izquierda de los picos de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$

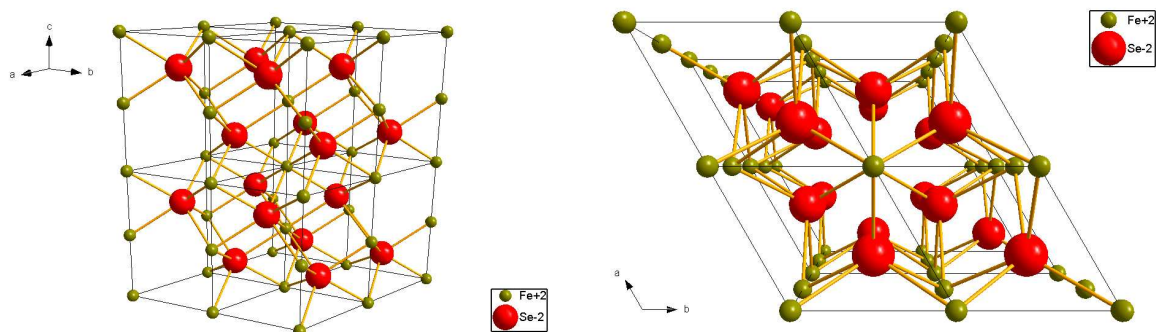


**Figura 4.2:** Difractograma de rayos X para  $FeSe$ , mostrando los índices de Miller para los diferentes picos de difracción. El pico rotulado con asterisco indica una impureza del sistema, la cual se describirá más adelante.

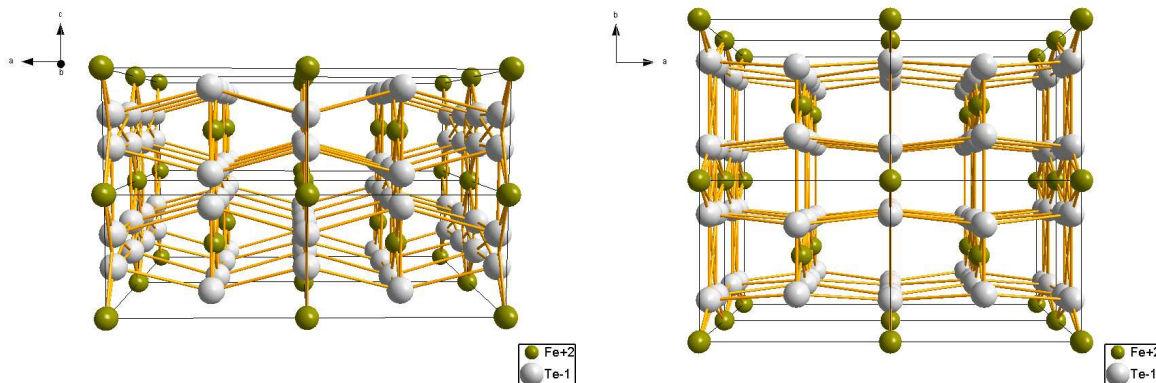


**Figura 4.3:** Estructura cristalina correspondiente a la fase tetragonal  $P4/nmm$  del  $FeSe$ . Se puede observar la formación de capas de  $Fe$  entre dos capas de  $Se$  en cada una de las caras ortogonales al plano  $ab$  de la estructura, equivalentes a las capas de  $FeAs$  observadas en la estructura de  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  reportada por Kamihara et al.[1]



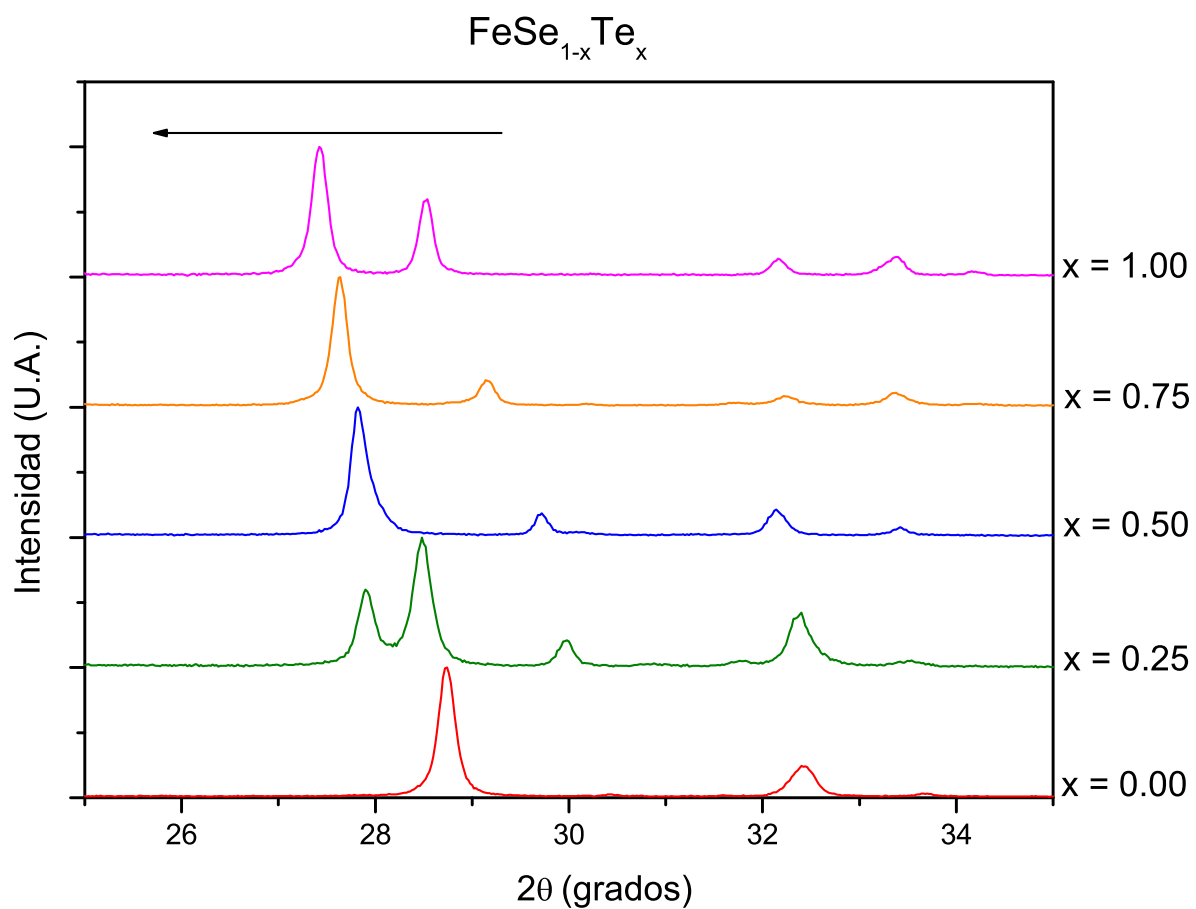


**Figura 4.4:** Estructura cristalina correspondiente a la fase hexagonal  $P6_3/mmc$  del  $FeSe$ . Se puede apreciar la simetría hexagonal que presentan los átomos de selenio dentro de la estructura.



**Figura 4.5:** Estructura cristalina correspondiente a la fase ortorrómbica  $Pnmm$  del  $FeTe_2$ .

Analizando detalladamente el pico correspondiente a  $\approx 28^\circ$  (plano (0,1,1)) se puede apreciar cómo conforme la concentración de telurio se incrementa en la muestra, el pico se desplaza hacia la izquierda (fig.4.6), lo cual nos indica que los parámetros de red de la celda están aumentando, de acuerdo con la ecuación de Bragg. Esto se puede verificar mediante el cálculo de los parámetros de red de la estructura, mediante el refinamiento Rietveld, que se presenta más adelante.



**Figura 4.6:** Acercamiento en la región correspondiente al pico en  $\approx 28^\circ$ , correspondiente al plano  $(0,0,1)$ , en el que se aprecia el desplazamiento hacia la izquierda del mismo conforme se incrementa la cantidad de telurio en el sistema, lo cual indica un incremento en los parámetros de red.

## 4.2. Refinamiento Rietveld

Los difractogramas de rayos X para la serie  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  fueron refinados por el método de Rietveld para determinar algunas propiedades estructurales del sistema. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (fig. 4.7, fig. 4.8, fig. 4.9, fig. 4.10, fig. 4.11 y tabla 4.2):

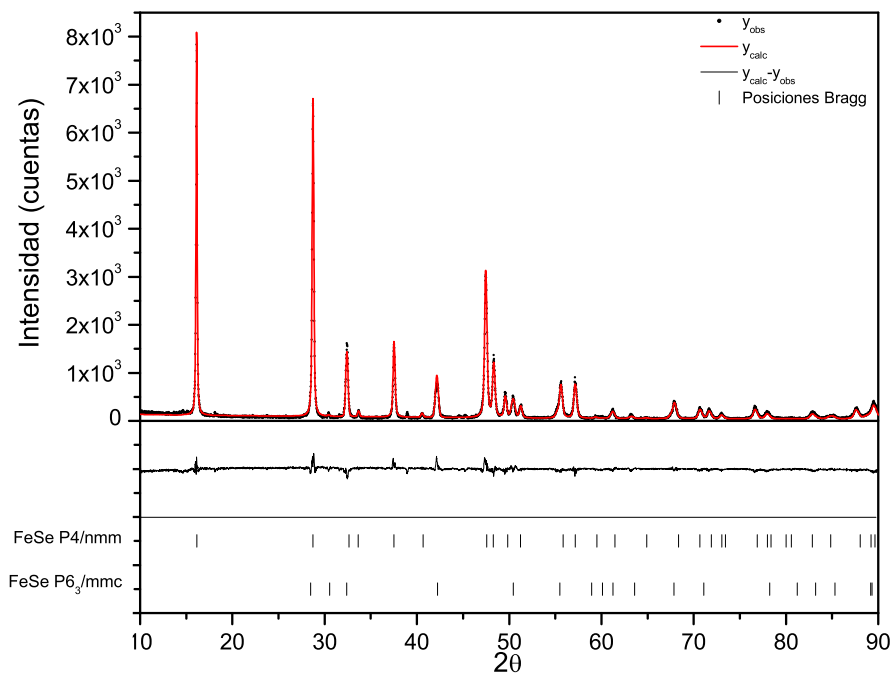


Figura 4.7: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $x = 0.00$ .

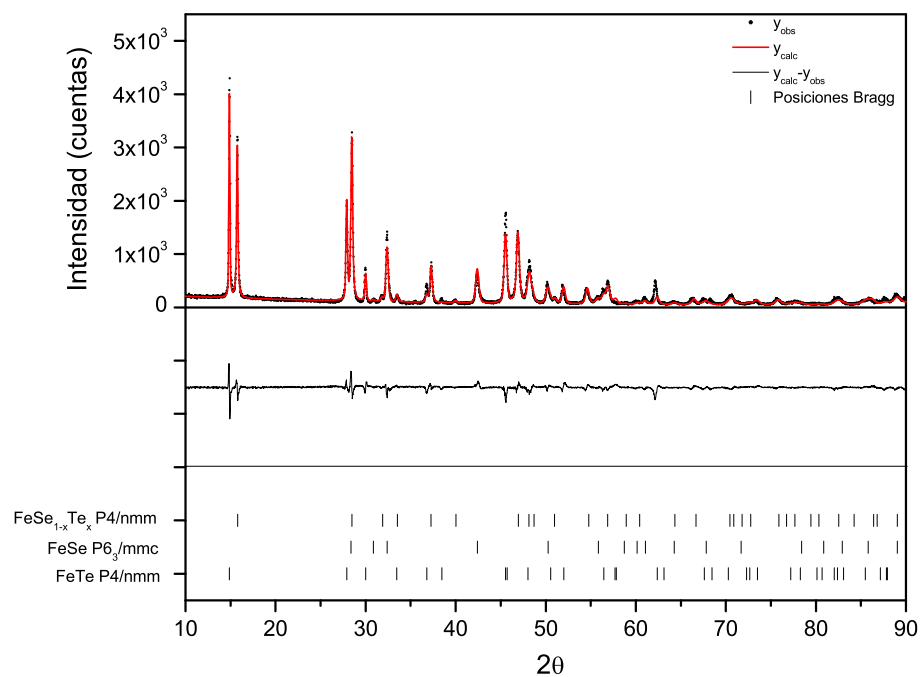


Figura 4.8: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para  $FeSe_{1-x}Te_x$ ,  $x = 0.25$ .

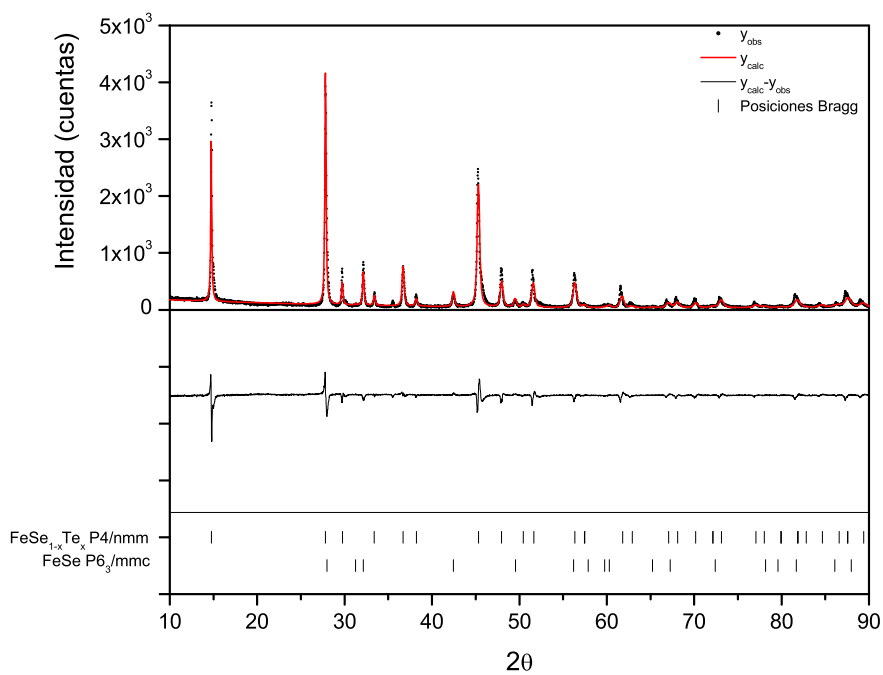


Figura 4.9: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para  $FeSe_{1-x}Te_x$ ,  $x = 0.50$ .

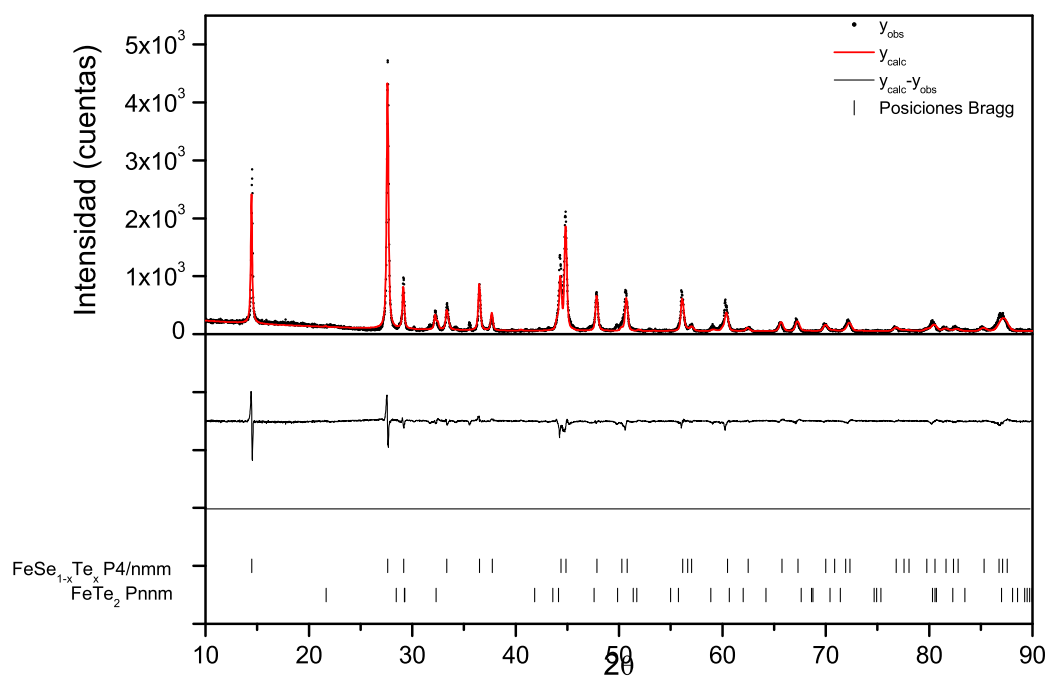


Figura 4.10: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para  $FeSe_{1-x}Te_x$ ,  $x = 0.75$ .

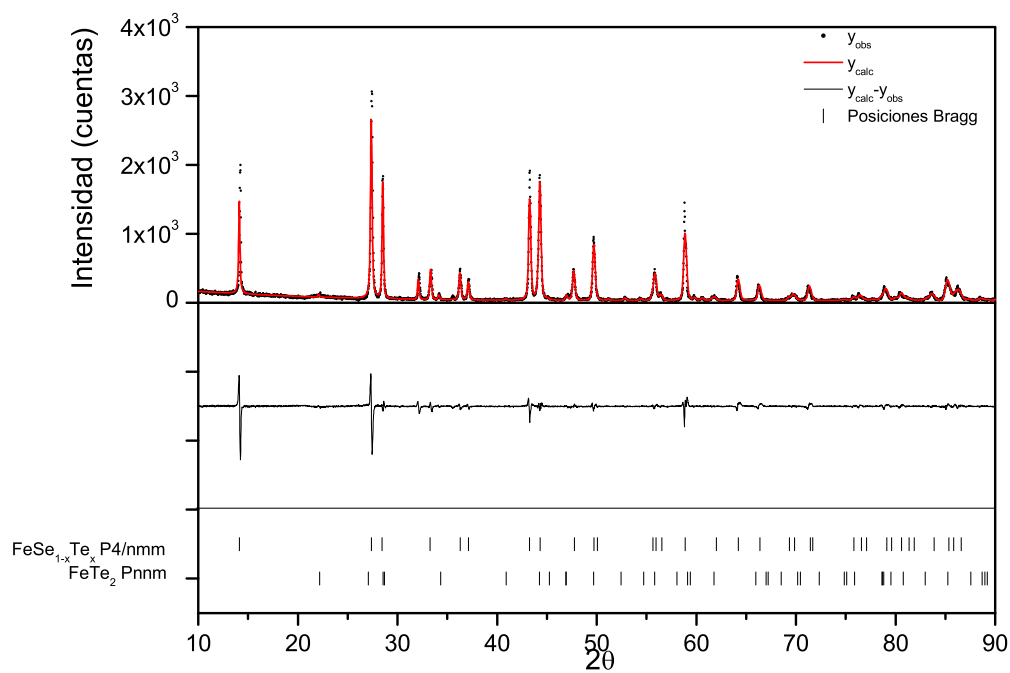


Figura 4.11: Difractograma de RX y refinamiento Rietveld para  $FeSe_{1-x}Te_x$ ,  $x = 1.00$ .

x	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
a (Å)	3.7731(1)	3.7872(2)	3.7913(2)	3.8129(2)	3.8266(1)
c (Å)	5.5247(2)	5.6492(3)	5.9784(3)	6.1500(3)	6.2935(1)
V (Å <sup>3</sup> )	78.65(2)	81.03(2)	85.93(3)	89.41(3)	92.15(1)
Longitud de enlace (Å)					
Fe – Fe:	2.6680(3)	2.6781(2)	2.6811(3)	2.6960(3)	2.7061(2)
(Se/Te) – Fe:	2.3712(2)	2.3970(3)	2.4510(2)	2.4881(3)	2.5592(2)
Ángulo de enlace (°)					
(Se/Te) – Fe – (Se/Te)	105.43(3)	112.11(2)	113.70(3)	114.41(3)	115.01(2)
Fe – (Se/Te) – Fe	68.47(2)	67.91(3)	66.32(3)	65.60(3)	65.01(2)
B (Å <sup>2</sup> )					
Fe	0.78(4)	0.37(3)	0.42(3)	0.49(3)	0.49(2)
Se/Te	1.77(2)	0.67(1)	0.82(3)	0.49(2)	0.49(4)
Factor de ocupación N					
Fe	0.98(1)	0.97(1)	0.98(1)	0.96(1)	0.96(1)
Se	1.01(1)	0.84(2)	0.50(1)	0.26(1)	0.00
Te	0.00	0.16(2)	0.50(1)	0.77(2)	1.03(2)
%FeSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> (P4/nmm)	82.8(2)	62.8(2)	91.6(3)	93.10(3)	94.9(3)
%FeSe (P6 <sub>3</sub> /mmc)	18.2(1)	1.8(1)	8.4(9)	-	-
%FeTe (P4/nmm)	-	35.4(2)	-	-	-
%FeTe <sub>2</sub> (Pnmm)	-	-	-	6.9(1)	5.1(2)
$R_{wp}$ (%)	17.75	18.10	18.20	22.27	21.20
$R_p$ (%)	12.81	14.20	14.30	13.20	7.50
$R_{exp}$ (%)	14.92	16.60	16.40	13.10	13.30
$\chi^2$	1.19	1.10	1.10	1.70	1.60

**Tabla 4.2:** Parámetros obtenidos para el sistema  $FeSe_{1-x}Te_x$  mediante el refinamiento Rietveld.

Se puede observar de los resultados del refinamiento que la estequiometría correspondiente a cada una de las muestras se encuentra dentro de un 2% de error de la estequiometría propuesta originalmente excepto para la muestra  $x = 0.25$ , en donde hay una variación del 36% de la estequiometría correspondiente al Se, por lo que para esta muestra en realidad se habría obtenido  $FeSe_{0.84}Te_{0.16}$ .

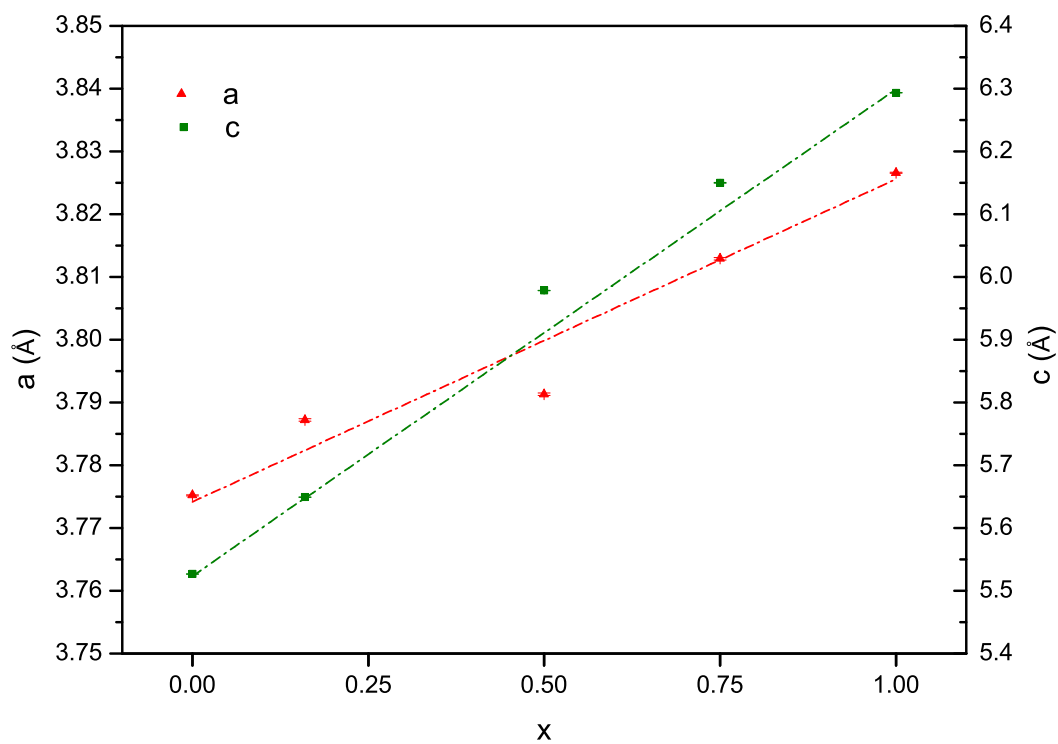
Con base en los resultados anteriores, calculando a partir de la ley de Vegard (la cual establece que existe una relación lineal entre los parámetros de red en una aleación y las concentraciones de sus elementos constituyentes) [25] los parámetros de red esperados, y comparándolos con los parámetros obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, se tiene que los parámetros obtenidos presentan una mínima variación con respecto a la predicción

teórica (tabla 4.3). Este resultado nos permite verificar la consistencia de los valores de los parámetros de red calculados mediante el refinamiento.

x	$a_{Rietveld}(\text{Å})$	$a_{Vegard}(\text{Å})$	$\Delta a(\%)$	$c_{Rietveld}(\text{Å})$	$c_{Vegard}(\text{Å})$	$\Delta c(\%)$
0.00	3.7731	3.7731	0.00	5.5247	5.5247	0.00
0.25	3.7872	3.7817	0.15	5.6492	5.6477	0.03
0.50	3.7913	3.7999	-0.23	5.9784	5.9091	1.16
0.75	3.8129	3.8132	-0.01	6.1500	6.1013	0.79
1.00	3.8266	3.8266	0.00	6.2935	6.2935	0.00

**Tabla 4.3:** Comparación entre los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld y los parámetros obtenidos mediante la ley de Vegard.

Se puede observar también que los parámetros de red de la celda tetragonal se incrementan conforme se aumenta la cantidad de telurio en el sistema. Se encuentra que el incremento en los parámetros de red es lineal respecto al incremento en la proporción de Te, siendo mayor la tasa de incremento para el parámetro c que para el parámetro a, tal y como se puede apreciar en la figura 4.12. Esto se puede atribuir a que el tamaño del átomo de telurio (RA = 140 pm) es mayor al tamaño del átomo de selenio (RA = 120 pm), por lo que de acuerdo a la estructura cristalina, se tiene que la distancia entre los átomos de hierro de la estructura presenta una pequeña variación mientras que la distancia existente entre los átomos de hierro y los elementos no metálicos de la estructura muestra efectivamente un crecimiento mayor.



**Figura 4.12:** Parámetros de red para la estructura  $FeSe_{1-x}Te_x$ , para las distintas concentraciones de telurio en el sistema. En esta gráfica, se considera la estequiometría encontrada para la muestra  $x = 0.25$  como  $FeSe_{0.84}Te_{0.16}$ . Del ajuste por mínimos cuadrados, se tiene que  $a = 3.7742 + 0.0514x$  Å,  $R^2 = 0.9808$ ;  $c = 5.5127 + 0.8137x$  Å,  $R^2 = 0.9687$ .)



### 4.3. Propiedades magnéticas

Los resultados de los experimentos de susceptibilidad magnéticas se encuentran en las gráficas 4.13, 4.14, 4.15. Para el caso de  $x = 0.00$  y  $x = 1.00$ , las curvas de magnetización muestran un comportamiento característico de un material ferromagnético, tal y como se reporta en Wu[10] para el caso del FeSe, y en Chiba[16] para el caso del FeTe. Por este motivo, dichas gráficas no se incluyen en este trabajo.

La gráfica 4.13 muestra una susceptibilidad por debajo de cero en la medición de ZFC hasta  $T \approx 10$  K, a partir de la cual la susceptibilidad es positiva. A pesar de ello, se tiene un comportamiento característico de un material superconductor al mostrar una inflexión en la señal magnética en  $T \approx 12.1$  K. Este comportamiento se puede explicar si se toma en cuenta el resultado obtenido en el refinamiento Rietveld. Para  $x = 0.25$ , se tiene la presencia de dos fases tetragonales: una correspondiente a la estructura deseada de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , la otra fase a la estructura tetragonal de FeTe. Debido a que el FeTe es un compuesto con fase antiferromagnética a bajas temperaturas (según lo publicado por Chiba [16]), la presencia de dicha estructura dentro de la muestra favorece el apantallamiento de la señal superconductor de la fase deseada.

La muestra correspondiente a  $x = 0.50$  presenta una  $T_{\text{conset}} \approx 14\text{K}$ , siendo la que tiene mayor temperatura de transición superconductor, de acuerdo con lo obtenido en el reporte de Yeh et al [7]. Se observa, a partir de los valores de magnetización, que la muestra con  $x = 0.50$  tiene mayor cantidad de fase superconductor que  $x = 0.25$ . Eso se puede explicar tomando en cuenta que el porcentaje de fase antiferromagnética de FeTe presente en la muestra  $x = 0.25$  (35.4 % de acuerdo al refinamiento Rietveld) es mucho mayor al porcentaje de fase ferromagnética de FeSe hexagonal en la muestra  $x = 0.50$  (8.4 %).

La muestra con  $x = 0.75$  exhibe una  $T_{\text{conset}} \approx 13\text{K}$ . A pesar de que hay un mayor porcentaje de fase tetragonal P4/nmm, es evidente que la  $T_{\text{conset}}$  es mayor que en la muestra con  $x = 0.50$ . La impureza de  $\text{FeTe}_2$  (la cual también es antiferromagnética, de acuerdo al trabajo de Chiba [16]) ejerce un mayor apantallamiento de la señal magnética que la impureza hexagonal presente en  $x = 0.50$ , lo cual se ve reflejado en los valores de la curva de magnetización del sistema.

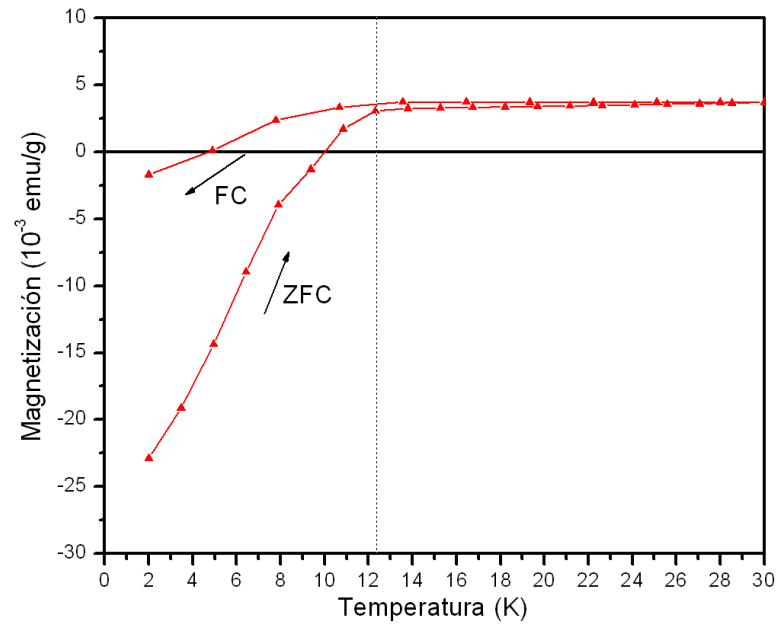


Figura 4.13: Gráfica de magnetización para el  $\text{FeSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ . La  $T_{\text{conset}}$  se estima de 12.1K.

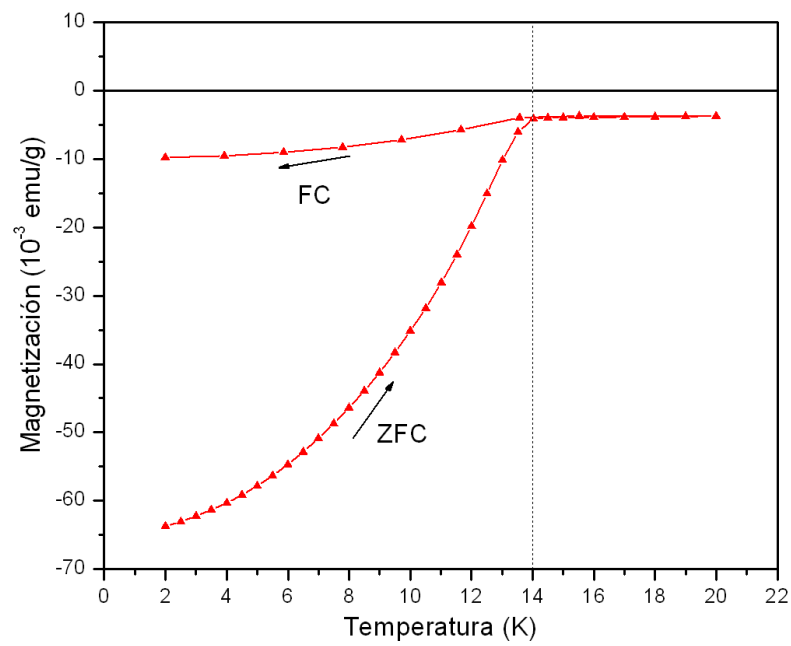
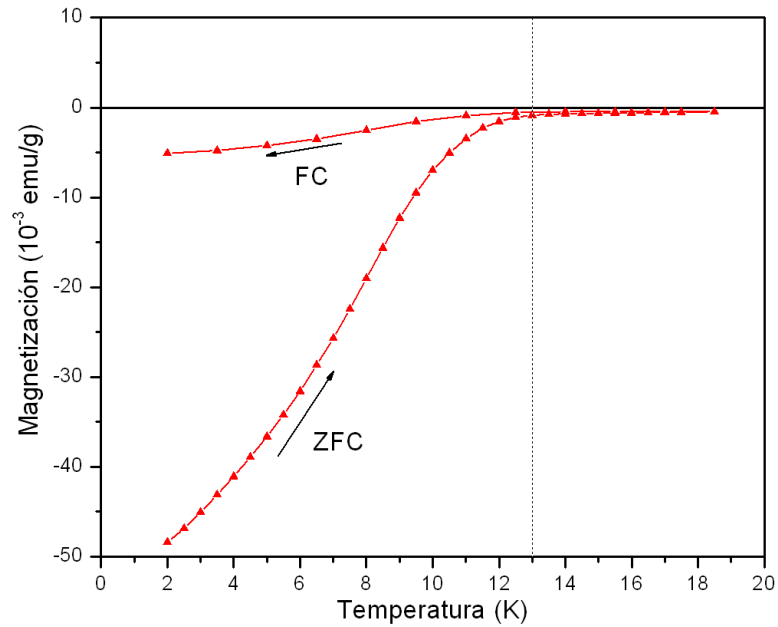


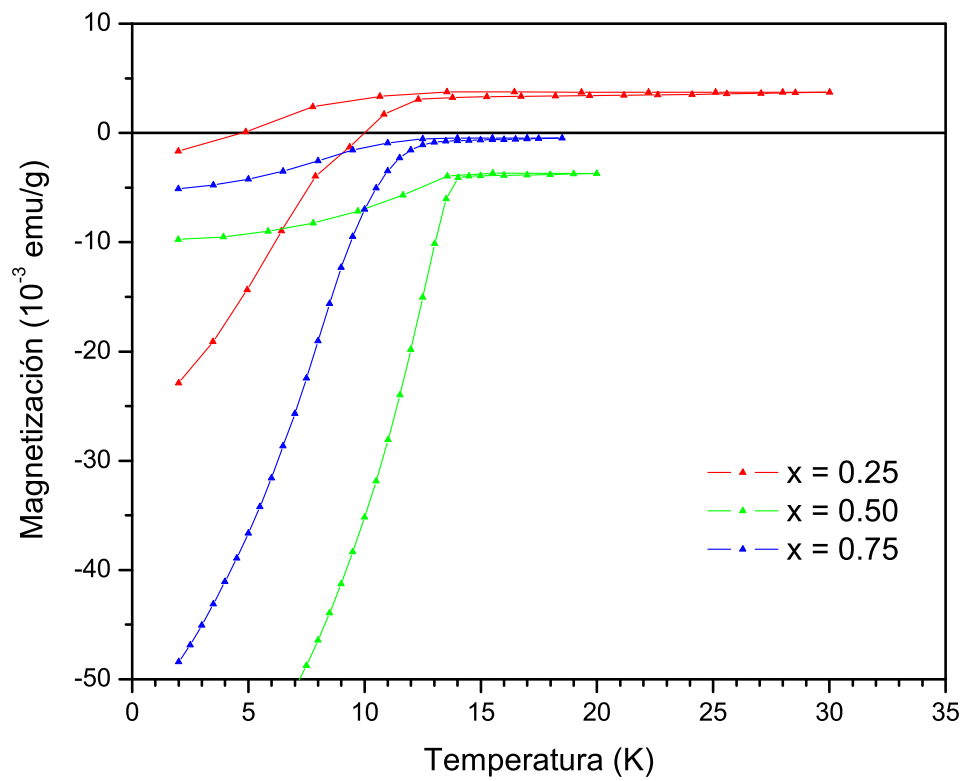
Figura 4.14: Gráfica de magnetización para el  $\text{FeSe}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ ,  $x = 0.50$ . La  $T_{\text{conset}}$  es de 14 K.



**Figura 4.15:** Gráfica de magnetización para el  $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ . La  $T_{c_{onset}}$  es de 13 K.

Para realizar un análisis comparativo entre las respuestas de  $M$  vs  $T$  de las muestras, se sobreponen en una misma gráfica los resultados previos, como se muestra en la figura 4.16:

De esta gráfica, se puede ver que para la muestra  $x = 0.50$  se tiene la magnetización más negativa, por lo que se puede decir que tiene el mejor comportamiento superconductor de todas las muestras (mayor  $T_c$  y menor magnetización), siguiendo la muestra  $x = 0.75$  y luego  $x = 0.25$ ; estos resultados van de acuerdo al porcentaje de fase tetragonal superconductor encontrada mediante refinamiento Rietveld, y corresponden a lo encontrado en los trabajos de Yeh et al [7].



**Figura 4.16:** Gráfica de magnetización vs. temperatura para el  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $x = 0.25$ ,  $0.50$  y  $0.75$ . Las muestras  $x = 0.00$  y  $1.00$  no mostraron superconductividad, por lo que no se muestra la gráfica correspondiente. Se puede apreciar que para  $x = 0.50$ , se tiene la mayor  $T_c = 14.1$  K.

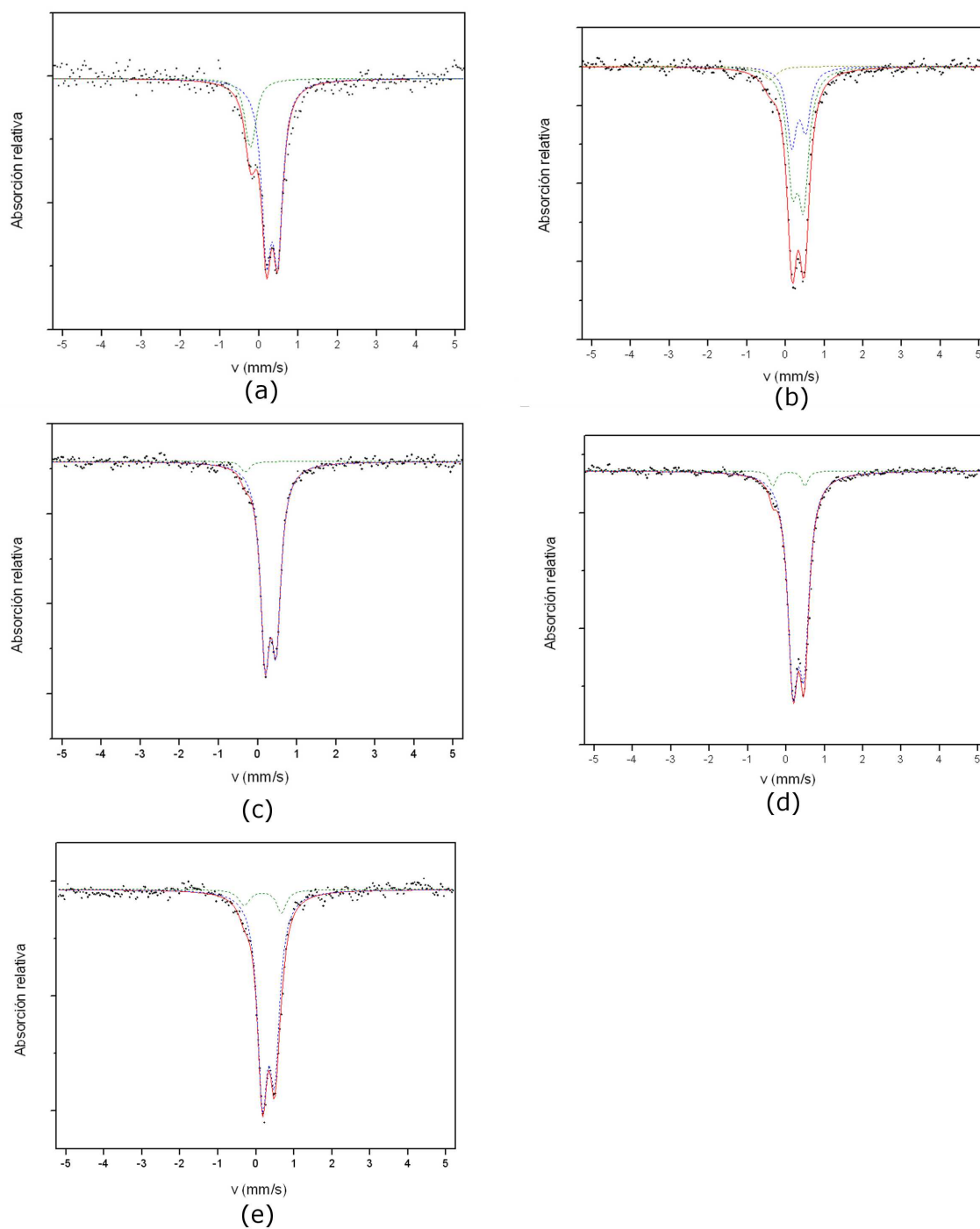
## 4.4. Espectroscopía Mössbauer

Para complementar el estudio de la estructura del sistema  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , se realizó el estudio de espectroscopía Mössbauer. Se utilizó un espectrómetro con fuente de  $^{57}\text{Co}$  embebida en una matriz de rodio, y usando un motor de aceleración constante. Los espectros obtenidos así como su ajuste se muestran en la figura 4.17. Los parámetros Mössbauer obtenidos mediante el ajuste se muestran en la tabla 4.4.

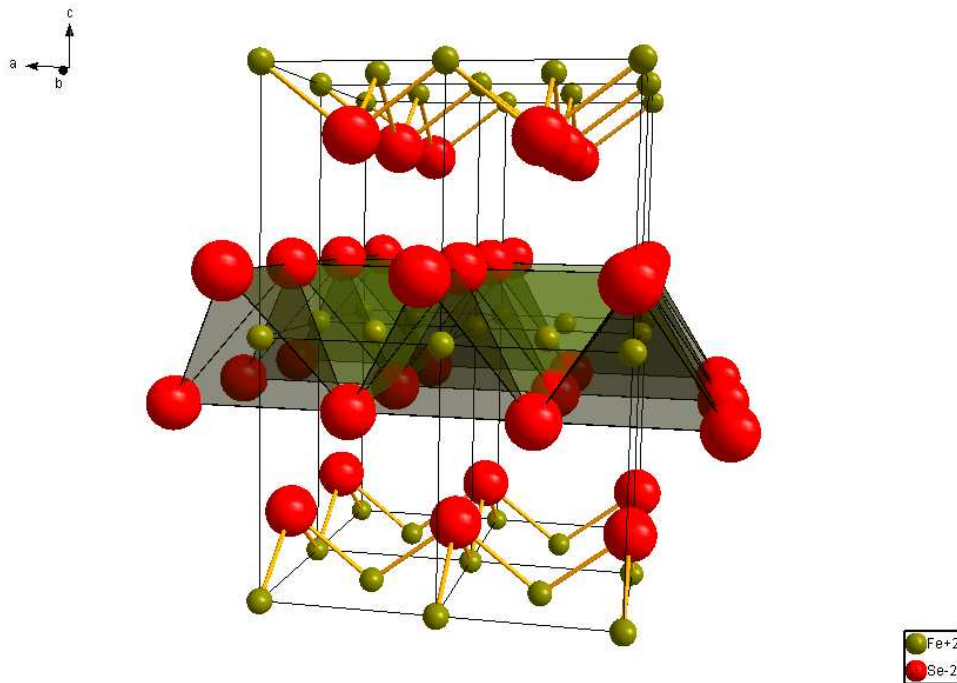
x	Sitio	CI (mm/s)	$\Delta Q$ (mm/s)	%Mössbauer	% XRD	Estructura
0.00	A	0.45(17)	0.29(18)	79.3(46)	82.8	FeSe (P4/nmm)
	B	-0.13(33)	0.09()	20.7(65)	18.2	FeSe(P6 <sub>3</sub> /mmc)
0.25	A	0.44(18)	0.29	63.9(12)	62.8	FeSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> (P4/nmm)
	A'	0.47(16)	0.36(11)	33.3(86)	35.4	FeTe (P4/nmm)
	B	-0.28()	0.1()	2.8(16)	1.8	FeSe(P6 <sub>3</sub> /mmc)
0.50	A	0.45(50)	0.29	97.5(21)	91.6	FeSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> (P4/nmm)
	B	-0.19(74)	0.1()	2.5(11)	8.4	FeSe(P6 <sub>3</sub> /mmc)
0.75	A	0.45(13)	0.29(19)	94.5(37)	96.4	FeSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> (P4/nmm)
	C	0.18(61)	0.84(12)	5.5(32)	3.6	FeTe <sub>2</sub> (Pnmm)
1.00	A'	0.46(11)	0.32(17)	93.6(69)	94.9	FeTe (P4/nmm)
	C	0.29(34)	0.99(73)	6.4(64)	5.1	FeTe <sub>2</sub> (Pnmm)

**Tabla 4.4:** Parámetros Mössbauer para la serie  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  a temperatura ambiente (293 K). Los valores del corrimiento isomérico son con respecto al hierro.

De los valores obtenidos mediante el ajuste de los espectros Mössbauer, se puede ver que en todos los casos se presenta una fase con un CI  $\approx 0.45$  mm/s y un  $\Delta Q \approx 0.29$  mm/s (fase A), los cuales están asociados con la estructura tetragonal de la fase  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Dichos parámetros están de acuerdo con lo reportado por McQueen et al [5] para el caso del FeSe. Dados estos parámetros, el hierro presente en la estructura como  $\text{Fe}^{2+}$  bajo espín, lo cual es acorde con el estado de oxidación de los elementos que intervienen en el enlace ( $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ). A su vez, los valores obtenidos indican que el hierro está en coordinación cuatro dentro de la estructura, lo cual es consistente con la estructura cristalográfica (figura 4.18).



**Figura 4.17:** Espectros Mössbauer para la serie  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Las gráficas muestran los espectros teóricos de los sitios que se usaron para realizar cada ajuste, así como el espectro teórico final, para (a)  $x=0.00$ , (b)  $x=0.25$ , (c)  $x=0.50$ , (d)  $x=0.75$  y (e)  $x=1.00$



**Figura 4.18:** Visualización de la coordinación de los átomos de hierro dentro de la estructura tetragonal.

En el caso de la fase A', correspondiente a la estructura tetragonal de FeTe, los parámetros Mössbauer encontrados ( $CI \approx 0.47$  mm/s y  $\Delta Q \approx 0.34$  mm/s) son muy similares a los correspondientes para la fase tetragonal  $FeSe_{1-x}Te_x$ , lo cual es debido principalmente a que el ambiente electrostático dentro de la estructura es muy similar en ambas muestras.

En todos los casos, no se presenta ordenamiento magnético de largo alcance en las muestras, sin embargo no se puede descartar la presencia de fluctuaciones magnéticas en una escala temporal menor a  $10^{-7}$  s.

Los resultados de esta serie han sido publicados en el trabajo de Gómez et al[17].

# Capítulo 5

## Conclusiones

El sistema  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  con  $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1.00$  fue sintetizado por el método de reacción de estado sólido. El análisis de los patrones de difracción de rayos X muestra la presencia de la fase tetragonal (grupo espacial  $P4/nmm$ ) correspondiente al  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  en cada una de las muestras sintetizadas; además para  $x \leq 0.50$  se observa la presencia de impureza de FeSe con fase hexagonal (grupo espacial  $P6_3/mmc$ ), mientras que para  $x > 0.50$  se observó la fase ortorrómbica de  $\text{FeTe}_2$  (grupo espacial  $P-nmm$ ).

El efecto de la sustitución de Se por Te favorece un corrimiento hacia ángulos menores en los picos del difractograma de rayos X, lo que sugiere un incremento en los parámetros de red. Dicho incremento se comprueba con los resultados del refinamiento Rietveld, lo cual va de acuerdo con el incremento del tamaño atómico del átomo sustituyente dentro de la estructura, lo que trae como consecuencia el aumento en las longitudes de enlace entre Fe y Se/Te. La variación de los parámetros de red es consistente con la predicción teórica obtenida mediante la ley de Vegard.

Los resultados del refinamiento Rietveld indican que para  $x = 0.25$  se tiene la mayor variación en la estequiometría planteada originalmente (siendo la sustitución un 36% más baja que la planteada), lo cual se debió a la obtención de dos fases tetragonales ( $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  y  $\text{FeTe}$ ).

El análisis de las curvas de magnetización vs. temperatura (M vs T) muestra la presencia de fases superconductoras para  $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ . Las muestras  $x = 0.00$  y  $x = 1.00$  no presentan fase superconductoras. Para el caso de  $x = 0.25$ , se observa que la  $T_{c_{onset}}$  es 12.1K; para  $x = 0.50$ , se tiene la mayor temperatura crítica de este grupo de compuestos estudiados,



con  $T_c = 14.1\text{K}$ ; y para  $x = 0.75$  se observa una  $T_c = 13\text{K}$ . En función de los resultados anteriores, no se cumple la correlación entre los cambios que se observan en la estructura cristalina y en los valores de  $T_c$  debido a la sustitución de Se por Te según lo dicho por Huang[13], quien había propuesto que la  $T_c$  en los compuestos superconductores basados en hierro estaba correlacionado con el incremento en el parámetro de red  $c$ .

El efecto de las impurezas presentes en las muestras se pone de manifiesto en los valores de magnetización obtenidos, mostrando para  $x = 0.25$  el mayor apantallamiento de la señal magnética entre las muestras superconductoras, lo cual corresponde cualitativamente con el porcentaje de impureza magnética presente en la muestra. La diferencia entre las magnitudes de magnetización entre las muestras  $x = 0.50$  y  $x = 0.75$  indican que la impureza  $\text{FeTe}_2$  tiene una señal magnética más intensa que la impureza hexagonal de  $\text{FeSe}$ . Para poder determinar cuantitativamente el porcentaje de fase superconductor a través de las pruebas de magnetización, es necesario contar con la información acerca de los valores de magnetización de las impurezas presentes en las muestras de manera individual.

Se observa en todos los espectros Mössbauer un doblete cuyos valores de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadripolar corresponden al  $\text{Fe}^{2+}$  en bajo espín, de acuerdo a la estequiometría planteada en la síntesis del compuesto. El número de coordinación del hierro (IV) está en concordancia con la estructura cristalográfica  $P4/nmm$ . Los porcentajes correspondientes a cada sitio son consistentes con los valores obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. Se descarta a su vez la presencia de un ordenamiento magnético a temperatura ambiente.

Como trabajo futuro, se propone la realización a futuro de síntesis de muestras con  $x$  entre 0.00 y 0.25, con el fin de estudiar más detalladamente la incorporación de telurio en los sitios de selenio. También se plantea realizar espectroscopía Mössbauer a bajas temperaturas para determinar el comportamiento tanto estructural como magnético del sistema. Por último, se propone la extensión del estudio del sistema  $\text{FeSe}_{1-x}$  realizando sustituciones en los sitios de hierro, de manera análoga a lo realizado en este trabajo con la sustitución de selenio por telurio.

# Apéndice A

## Teoría BCS

La idea básica de que inclusive una atracción débil puede ligar pares de electrones en un estado ligado fue presentada por Cooper en 1956[21]. Él mostró que el mar de Fermi de electrones es inestable contra la formación de cuando menos un par ligado, sin importar qué tan débil sea esta interacción, siempre y cuando sea ésta atractiva. Un año después, junto con Bardeen y Schrieffer, publicaron un artículo sobre el que se construye el modelo BCS de la superconductividad [22].

Considérese un modelo de dos electrones inmersos en un mar de Fermi a  $T = 0$ , dichos electrones sólo interactúan entre ellos mismos pero no con los electrones del mar de Fermi, salvo mediante el principio de exclusión. Para encontrar la función de onda de este par de partículas, y utilizando los argumentos generales de Bloch, se espera en principio que el estado de más baja energía tenga momento total igual a cero, de manera que los dos electrones deben tener momentos iguales pero en sentido opuesto. Esto sugiere la construcción de un orbital del tipo

$$\Psi_0(r_1, r_2) = \sum_k g_k e^{i \cdot r_1} e^{-i \cdot r_2} \quad (\text{A.1})$$

Tomando en cuenta la antisimetría de la función de onda total con respecto al intercambio de dos electrones,  $\Psi_0$  se convierte ya sea en una suma de productos  $\cos k \cdot (r_1 - r_2)$  con la función de espín antisimétrica de singulete ( $\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2$ ) o en una suma de productos  $\sin k \cdot (r_1 - r_2)$  con una de las funciones de espín antisimétricas de triplete ( $\alpha_1 \alpha_2, \alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2, \beta_1 \beta_2$ ), haciendo  $\alpha_1$  referencia al estado “alto” de la partícula 1, y  $\beta_1$  al estado “bajo” de la misma

partícula. Anticipando una interacción atractiva, se espera que el acoplamiento de singlete tenga menor energía debido a la dependencia cosenoidal, lo que implica que hay una mayor amplitud de probabilidad de que los electrones se encuentren cerca uno del otro. Por lo tanto, considerando una función de onda de singlete para dos electrones de la forma

$$\Psi_0(r_1 - r_2) = \left[ \sum_{k > k_F} g_k \cos k \cdot (r_1 - r_2) \right] (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \quad (\text{A.2})$$

Insertando la ecuación anterior en la ecuación de Schrödinger, se pueden obtener los coeficiente  $g_k$  y los valores propios de energía  $E$  al resolver

$$E - 2\epsilon_k g_k = \sum_{k' > k_F} V_{kk'} g_{k'} \quad (\text{A.3})$$

siendo  $\epsilon_k$  las energías de onda plana no perturbada, y  $V_{kk'}$  la matriz de elementos de potencial de interacción

$$V_{kk'} = \frac{1}{\Omega} \int V(r) e^{i(k-k') \cdot r} dr \quad (\text{A.4})$$

en donde  $\mathbf{r}$  es la distancia entre los dos electrones y  $\Omega$  es la normalización para el volumen. El factor anterior caracteriza la fuerza del potencial debido a la dispersión de un par de electrones con momentos  $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$  a momentos  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ . Si se puede encontrar un conjunto de  $g_k$  satisfaciendo la ecuación de valores propios con  $E < 2E_F$ , entonces existe un estado de pares ligados.

Cooper introdujo a estos cálculos la aproximación de que  $V_{kk'} = -V$  para los estados  $\mathbf{k}$  dentro de un intervalo de corte  $\hbar\omega_c$  alejado de  $E_F$ , y  $V_{kk'} = 0$  para valores más allá del intervalo  $\hbar\omega_c$ . Con esta aseveración, la ecuación de valores propios se simplifica quedando que

$$g_k = V \frac{\sum g_{k'}}{2\epsilon_k - E} \quad (\text{A.5})$$

y sumando en ambos lados de la ecuación  $\sum g_k$  se tiene

$$\frac{1}{V} = \sum_{k > k_F} \frac{1}{2\epsilon_k - E} \quad (\text{A.6})$$

Cuando se reemplaza la suma por una integral, con  $N(0)$  denotando la densidad de estados en el nivel de Fermi para los electrones de una orientación de espín, la ecuación A.6 toma la forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} &= N(0) \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{2\epsilon_k - E} \\ &= \frac{1}{2} N(0) \ln \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_c}{2E_F - E} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

En la mayoría de los superconductores clásicos, se tiene que  $N(0)V < 0.3$ . Esto permite el uso de la aproximación de acoplamiento débil, que es válida para  $N(0)V \ll 1$ , con lo que la solución de la ecuación anterior puede ser escrita como

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad (\text{A.8})$$

en donde el factor  $2\hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}}$  se define como la energía de brecha superconductor  $\Delta$ . Si se reescribe la ecuación A.8 en términos de  $\Delta$ , se tiene que

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} N(0) \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \quad (\text{A.9})$$

lo cual es válido para  $T = 0$ , como se estableció al principio. Para temperaturas diferentes de cero, la ecuación A.9 adopta un término de ajuste, al considerar el potencial de Cooper, de manera que se tiene

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2}N(0) \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2T}\right) \quad (\text{A.10})$$

Si se define a  $T_c$  como la temperatura de transición al estado superconductor, en donde la brecha  $\Delta$  se hace igual a cero, la ecuación A.10 queda

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2}N(0) \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh\left(\frac{\epsilon}{2T_c}\right) \quad (\text{A.11})$$

Al resolverse esta última ecuación para  $T_c$ , se tiene finalmente:

$$\begin{aligned} T_c &= 1.14\hbar\omega_c \exp^{\frac{1}{N(0)V}} \\ &= 1.14\theta_D \exp^{-\frac{1}{U D(E_F)}} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

en donde  $\theta_D$  es la temperatura de Debye del sólido,  $D(E_F)$  la densidad de estados en el nivel de Fermi y  $U$  es la energía de la interacción electrón-fonón.

# Apéndice B

## Espectroscopía Mössbauer<sup>[19][23]</sup>

El efecto Mössbauer es la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo. Para que ocurra esto es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación los núcleos correspondientes no reculen (es decir, que no haya retroceso), de lo contrario, por conservación de momento éstos toman parte de la energía de la radiación, produciendo un corrimiento en la línea de emisión (y de absorción), haciendo que se pierda la sintonía del proceso resonante. Para lograr la resonancia, el núcleo emisor debe estar incorporado a la malla cristalina de un sólido (o a una molécula) y la energía de retroceso es tal, que no se altera la estructura cristalina. En este caso, el núcleo emisor sólo puede excitar a fonones del cristal o bien, si la energía de retroceso es menor que la energía de excitación fonónica, el cristal (como un todo) será el que retroceda, lográndose así que la pérdida de energía de emisión sea mínima, por lo que el fotón emitido tendrá esencialmente la misma energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso semejante (absorción sin excitación fonónica).

Para obtener un espectro Mössbauer, se debe tener una fuente de rayos  $\gamma$ , la cual suele consistir en núcleos emisores en estado excitado, embebidos en una matriz cristalina. La radiación emitida por estos núcleos es reabsorbida por los núcleos del sistema del cual se quiera obtener el espectro. Sin embargo, debido a que el núcleo en el sistema a estudiar pudiera estar en un entorno tal que pudiera variar la energía de resonancia (como se verá más adelante), la energía efectiva del haz  $\gamma$  puede modificarse haciendo que la fuente y el absorbedor estén en movimiento relativo con una velocidad  $v$ , de tal manera que la energía difiere de  $E_\gamma$  por un pequeño corrimiento Doppler  $\epsilon = \frac{v}{c}E_\gamma$ . Si los valores de  $E_\gamma$  de la fuente y el absorbedor coinciden a una cierta velocidad, la absorción resonante tendrá un máximo, mientras que para velocidades mayores o menores, la resonancia disminuirá hasta que sea

cero.

Si la probabilidad de emisión sin retroceso de la fuente es  $f_f$  y la radiación tiene un ancho de línea  $\Gamma$ , la distribución de energías en torno a la energía de los fotones emitidos  $E_\gamma$ , viene dada por la fórmula de Breit-Wigner:

$$N(E)dE = \frac{f_f \Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{B.1})$$

que es distribución Lorentziana; con  $N(E)$  el número de transiciones con una energía entre  $E$  y  $E+dE$ .

De manera análoga, la probabilidad de absorción resonante tiene un perfil determinado por:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (\text{B.2})$$

en donde  $\sigma_0$  es una constante nuclear llamada la sección transversal de absorción y viene dada por:

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma}\right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_b + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{B.3})$$

y donde  $I_b$  e  $I_e$  son, respectivamente, el espín nuclear del estado básico y del estado excitado y  $\alpha$  es la constante de conversión interna.

## B.1. Isótopos Mössbauer

Para observar el efecto Mössbauer se deben cumplir varios requisitos:

1. La energía del rayo- $\gamma$  debe estar en el intervalo entre 10 y 150 keV, de preferencia menor que 50 keV, ya que tanto la fracción de eventos que ocurren sin emisión fonónica como la sección transversal resonante  $\sigma_0$  decrecen cuando  $E_\gamma$  crece.

2. La vida media del primer estado excitado del núcleo, la cual determina el ancho de línea ( $\Gamma$ ), debe estar entre 1 y 100 ns, ya que si ésta es más grande,  $\Gamma$  es muy estrecha, y cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia; si es más pequeña, la línea es tan ancha que puede ocultar las interacciones hiperfinas.
3. Para que una fuente tenga utilidad práctica, debe existir un precursor que tenga una vida media larga que pueble el estado excitado.
4. El isótopo en su estado básico debe ser muy abundante.

El efecto Mössbauer produce una radiación con ancho de banda muy estrecho (casi monocromática), por lo que es idónea para estudiar las interacciones debidas a la nube de carga y los iones que rodean al núcleo. Las tres principales interacciones son:

1. La interacción coulombiana entre la carga electrónica y la carga nuclear. Este efecto produce un corrimiento de la velocidad cero en la línea de absorción y es conocido como el corrimiento isomérico  $\delta$ .
2. La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico, generado por los alrededores en el núcleo. Este efecto produce, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , que la línea de resonancia se desdoble en dos.
3. La interacción dipolar magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético, que puede ser interno ó externo. El resultado es un desdoblamiento de la línea en seis líneas (en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ ).

## B.2. Interacción cuadrupolar eléctrica

Si  $\rho_N(\vec{r})$  es la densidad de carga nuclear y  $V(\vec{r})$  el potencial creado por las cargas que rodean al núcleo en el punto  $r$ , la energía de interacción será:

$$W = \int_U \rho_N(\vec{r})V(\vec{r})d\tau \quad (\text{B.4})$$

De la ecuación B.4, desarrollando el potencial en serie de Taylor y analizando término a término, se tiene que el tercer término del desarrollo es el primero que difiere de cero. Este



término,  $\frac{1}{2!} \sum_{j,k=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \int_U \rho_N(\vec{r}') x_j x_k d\tau$  corresponde a la interacción cuadrupolar eléctrica. Haciendo  $V_{jk} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0$  y  $Q_{jk} = \int_U \rho_N(\vec{r}') x_j x_k d\tau$ , se tiene que:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 V_{jk} Q_{jk} \quad (\text{B.5})$$

El siguiente término diferente de cero del desarrollo de Taylor es, en magnitud, del orden de  $10^{-8}$  la magnitud de la interacción cuadrupolar eléctrica, por lo que pueden despreciarse estos términos posteriores.

Asignando a la ecuación B.5 un sistema de ejes principales de tensor gradiente de campo eléctrico, tal que éste sea diagonal, se tiene finalmente la ecuación que describe las primeras dos interacciones Mössbauer:

$$W = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_U \rho_N(\vec{r}') r^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_U \rho_N(\vec{r}') \left( x_j^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \quad (\text{B.6})$$

### B.3. Corrimiento isomérico

A partir de la ecuación B.6, si se toma en cuenta el primer término de la ecuación:

$$W = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_U \rho_N(\vec{r}') r^2 d\tau \quad (\text{B.7})$$

se tiene que corresponde al efecto debido al tamaño del núcleo. De la ecuación de Poisson:

$$\sum_{j=1}^3 V_{jj} = \nabla^2 V = -\frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0} \quad (\text{B.8})$$

en donde  $\rho_e(0)$  es la densidad de carga electrónica en el origen nuclear, se puede determinar el potencial a partir de la función de estado de los electrones en el origen nuclear, quedando:

$$W = -\frac{1}{6}Ze^2|\Psi_0|^2\langle r_N^2 \rangle \quad (\text{B.9})$$

con  $Z$  siendo el número atómico y  $e$  la carga del electrón. Si el núcleo tiene forma esférica con un radio  $R$ , la ecuación B.9 sólo es válida para  $r > R$ ; pero si  $r < R$ , se tiene que hacer una corrección a la energía  $W$ , a partir de un modelo para la densidad de carga del protón dentro del núcleo. Si ésta se toma como uniforme, se llega a que:

$$W = \frac{1}{10}Ze^2|\Psi_0|^2\langle r_N^2 \rangle \quad (\text{B.10})$$

en donde  $|\Psi_s(0)|^2$  es la función de onda electrónica en el origen nuclear.

Durante la transición del estado excitado al estado base, el radio nuclear sufre un pequeño cambio  $\Delta R$ , por lo que hay un cambio en la energía electrostática, la cual está dada por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0}Ze^2R^2\frac{\Delta R}{R}|\Psi_s(0)|^2 \quad (\text{B.11})$$

El valor  $\frac{\Delta R}{R}$  es característico de cada transición, siendo ésta del orden de  $10^{-4}$ . Debido a que en la espectroscopía Mössbauer se compara la diferencia energética de las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbedor, el corrimiento isomérico viene dado por:

$$\delta_{IS} = \frac{1}{5\epsilon_0}Ze^2R^2\frac{\Delta R}{R} (|\Psi_s(0)|_a^2 - |\Psi_s(0)|_f^2) \quad (\text{B.12})$$

donde  $|\Psi_s(0)|_a^2$  y  $|\Psi_s(0)|_f^2$  son las densidades electrónicas de los electrones en el origen nuclear del absorbedor y de la fuente, respectivamente.

## B.4. Interacción cuadripolar eléctrica

Cualquier núcleo con un espín mayor que 1/2 tiene una distribución de carga asimétrica. La magnitud de la deformación de ésta se conoce como el momento cuadripolar nuclear  $Q$ . Para estimar dicha deformación se toma el segundo término de la ecuación B.6:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_U \rho_N(\vec{r}) \left( x_j^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \quad (\text{B.13})$$

El hamiltoniano que describe la interacción del momento cuadripolar nuclear con la distribución de carga electrónica está dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{6} e \vec{Q} \cdot \nabla \vec{E} \quad (\text{B.14})$$

en donde  $\nabla \vec{E}$  es el gradiente de campo eléctrico y  $\vec{Q}$  es el momento cuadripolar nuclear, que está dado por:

$$\vec{Q}_{j,k} = e \sum_L^{prot} 3x_{jL} x_{kL} - \delta_{jk} r_L^2 \quad (\text{B.15})$$

Se elige un sistema de ejes principales tal que el tensor sea diagonal, y z sea el eje sobre el cual la intensidad del gradiente de campo eléctrico sea máxima ( $V_{zz} = eq$ ), de tal forma que la ecuación B.14 queda:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 + V_{zz} I_z^2) \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)) \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

siendo  $I, I_x, I_y, I_z$  operadores de espín nuclear y  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  un parámetro de asimetría. Si  $\eta = 0$ , se tiene que los niveles energéticos están dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} (3m_z^2 - I(I + 1)) \quad (\text{B.17})$$

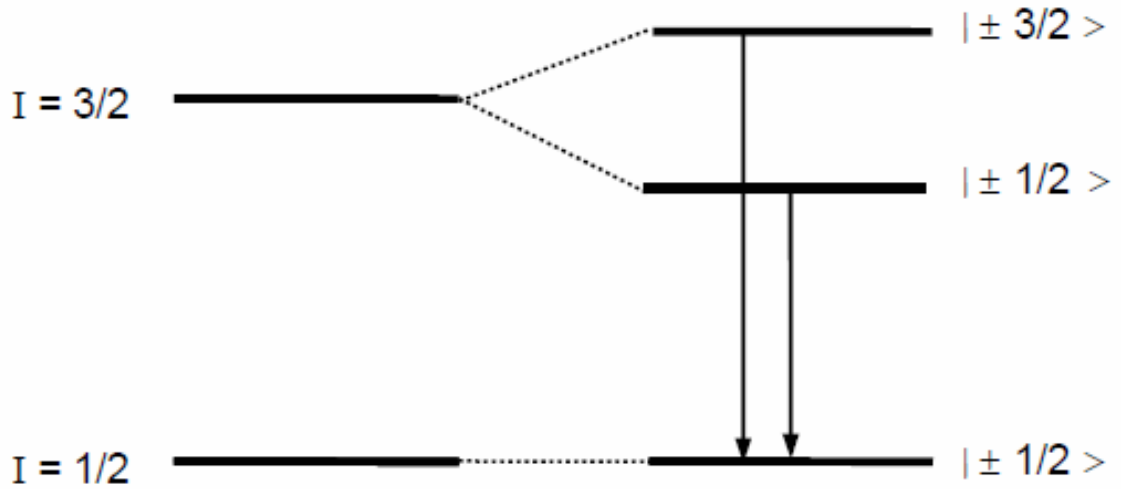
siendo  $m_z$  el número cuántico de espín. En el caso de que  $\eta > 0$ , sólo existe una solución exacta (para  $I = \frac{3}{2}$ ):

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} (3m_z^2 - I(I + 1)) \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (\text{B.18})$$

En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , para  $\eta = 0$ , se tiene un desdoblamiento de los niveles de energía para  $I_e = \frac{3}{2}$ : uno para  $m_z = \pm\frac{3}{2}$  con  $E = +\frac{e^2 q Q}{4}$  y otro para  $m_z = \pm\frac{1}{2}$  con  $E = -\frac{e^2 q Q}{4}$ , por lo que la separación entre ambos niveles de energía es  $\Delta Q = \frac{e^2 q Q}{2}$ , mientras que para  $I_b = \frac{1}{2}$  no hay desdoblamiento. Para el caso  $\eta > 0$ , se tiene que el desdoblamiento de los niveles de energía para  $I = \frac{3}{2}$  tiene una separación:

$$\Delta Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \right) \quad (\text{B.19})$$

siendo  $\Delta Q$  el desdoblamiento cuadrupolar.



**Figura B.1:** Desdoblamiento cuadrupolar para la transición del estado  $I_e = \frac{3}{2}$  al estado  $I_b = \frac{1}{2}$ .

## B.5. Interacciones magnéticas

La tercera de las interacciones hiperfinas es el efecto Zeeman nuclear, que se produce cuando existe un campo magnético en el núcleo. Este campo magnético puede ser producido por la red cristalina, vía interacciones de intercambio, o bien por un campo magnético externo aplicado.

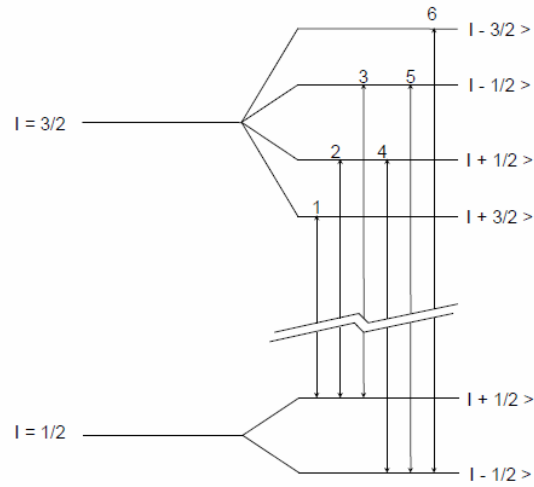
El hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética está dado por:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \\ &= -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}\end{aligned}\tag{B.20}$$

en donde  $\vec{\mu}$  es el momento magnético nuclear,  $\vec{I}$  es el espín nuclear,  $g$  el factor de Landé nuclear ( $g = \frac{\mu}{I\mu_N}$ ) y  $\mu_N$  el magnetón nuclear de Bohr. Suponiendo que  $\vec{H}$  está sobre el eje  $z$ , los valores propios del hamiltoniano vienen dados por:

$$E_m = -g\mu_N H m_z \quad (\text{B.21})$$

donde  $m_z$  es el valor propio de  $I_z$  ( $m_z = I, I-1, \dots, -I$ ); por lo que la interacción rompe totalmente la degeneración y desdobra un nivel con espín nuclear  $I$  en  $2I+1$  subniveles. Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ( $\Delta m_z = 0, \pm 1$ ), permiten determinar el número de líneas observadas: en el caso del  $^{57}\text{Fe}$  (la transición Mössbauer es del estado  $I_e = \frac{3}{2}$  al  $I_b = \frac{1}{2}$ ) sólo pueden ocurrir seis de las ocho transiciones posibles (figura B.2).



**Figura B.2:** Desdoblamiento magnético para la transición del estado  $I_e = \frac{3}{2}$  al estado  $I_b = \frac{1}{2}$ .



# Apéndice C

## Refinamiento Rietveld

El valor de  $S_j$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_j$  adopte el valor mínimo posible.

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción).

La intensidad de un pico de difracción de rayos-X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (\text{C.1})$$

en donde

- $Y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del patrón de difracción.



- $y_{i,j}$  es la intensidad en el punto  $i$  del patrón de difracción debido a la fase  $j$ .
- $S_j$  es el factor de escala correspondiente a la fase  $j$ . item  $k_j$  representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase  $j$ .
- $L_{k,j}$  representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.
- $F_{k,j}^2$  es el factor de estructura de la fase  $j$ .
- $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_{k,j}$  de la fase  $j$ .
- $P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase  $j$  no se encuentran en forma aleatoria.
- $A$  es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.
- $y_{b,i}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  del patrón de difracción.

El factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase  $j$  y la posición de los átomos en la celda unitaria. En el refinamiento Rietveld el factor de estructura se calcula con la siguiente ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j F_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j} \quad (\text{C.2})$$

donde cada factor es:

- $F_k$  es el factor de estructura.
- $N_j$  es el sitio de ocupación de los átomos de la fase  $j$  que se encuentran en la unidad asimétrica.
- $F_j$  es el factor atómico de dispersión del átomo  $j$ .
- $h, k, l$  son los índices de Miller de los planos que producen la difracción.

- $x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.
- $M_j = \frac{8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 
  - $\bar{u}_s^2$  es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas.
  - $B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$  es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento. Los más utilizados son:

- El residuo del patrón ponderado ( $R_{wp}$ ). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón ponderado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2}} \quad (C.3)$$

con

- $y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso i.
  - $y_{i(calc)}$  es la intensidad calculada en el punto i.
  - $W_i$  es el peso asignado.
- El valor esperado ( $R_{exp}$ ). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La ecuación del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2}} \quad (C.4)$$

siendo

- N el número de datos observados.
  - P el número de parámetros a refinar.
  - $W_i$  es el peso asignado.
  - $y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso i.
- La bondad de ajuste (goodness of fit) ( $\chi^2$ ). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos,  $R_{exp}$  podría ser muy pequeña y la  $\chi^2$  para una estructura cristalina refinada podría ser cercana a 1. Si los datos son obtenidos pobremente,  $R_{exp}$  podría ser grande y  $\chi^2$  podría ser mucho mayor a 1, se desea que el valor de  $\chi^2$  esté entre 1 a 1.3. La bondad de ajuste se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (C.5)$$

con

- $R_{wp}$  es el residuo del patrón ponderado
  - $R_{exp}$  es el residuo del valor esperado
- Residuo del factor de Bragg ( $R_B$ ). Indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la unidad asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La ecuación para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (C.6)$$

donde:

- $y_{k(obs)}$  es la intensidad observada de la k-ésima reflexión.

- $y_{k(\text{calc})}$  es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión.

Los valores del residuo, ya sea  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  o  $R_B$  son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no deben de ser sobreinterpretados. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.
2. El sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.
3. El resultado sobre la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como espectroscopía infrarroja, Raman, microscopía, etc.



# Apéndice D

## Propiedades magnéticas

Una pieza de material magnetizado muestra las mismas características que el momento magnético asociado a un lazo de corriente, pues crea la misma inducción magnética  $\vec{B}$ , experimenta el mismo torque y la misma fuerza. Siendo  $d\vec{m}$  el momento magnético de un elemento de materia  $dV$ , se define la magnetización  $\vec{M}$  (ec. D.1):

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \quad (\text{D.1})$$

Si se considera que el material está formado por átomos del tipo  $i$  con momento magnético  $\vec{m}_i$  con un número de densidad  $N_i$  por unidad de volumen, la magnetización puede ser escrita también como

$$\vec{M} = \sum_i N_i \vec{m}_i \quad (\text{D.2})$$

En un material magnetizado, para la determinación de la inducción  $\vec{B}$  se tienen que considerar dos tipos de corriente: una corriente libre con densidad  $j_0$  y una corriente asociada al material magnetizado  $j_m$ , el cual está dado por

$$j_m = \nabla \times \vec{M} \quad (\text{D.3})$$

Tomando en cuenta que  $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 j$

$$\nabla \times \left[ \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right] = \nabla \times \vec{H} = j_0 \quad (\text{D.4})$$

Por lo que, al simplificar la ecuación D.4, se tiene que

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{J}) \quad (\text{D.5})$$

Siendo  $\vec{J}$  la polarización magnética.

La caracterización magnética de un material consiste idealmente de medir  $\vec{M}$  o  $\vec{B}$  como función de  $\vec{H}$ . Dependiendo del tipo de material, se pueden observar también diferentes comportamientos en función de parámetros externos tales como presión o temperatura.

Algunos materiales tienen una respuesta lineal a la aplicación de campo magnético. Si se considera que son isotrópicos y homogéneos, la magnetización es colineal con el campo, por lo que puede ser escrita como

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{D.6})$$

en donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética del material. En el caso de materiales no isotrópicos, se tiene que  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ , con  $\chi$  siendo el tensor de susceptibilidad.

## D.1. Comportamiento magnético

Se dice que un átomo es magnético si éste porta un momento magnético permanente. Toda sustancia está formada por un arreglo de átomos los cuales pueden ser magnéticos o no, en el primer caso, la dirección, y algunas veces el módulo del momento magnético, pueden depender del entorno particular de cada átomo (posición y naturaleza de los átomos vecinos, temperatura, campo magnético aplicado). De acuerdo a estas características, los principales tipos de comportamiento magnético son: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo,

antiferromagnetismo, y ferrimagnetismo. En el caso de este trabajo, se hará especial énfasis en el diamagnetismo, debido a que las sustancias que presentan superconductividad tienen comportamiento de diamagneto perfecto, tal y como se verá más adelante.

## D.2. Diamagnetismo

El diamagnetismo es característico de sustancias que sólo tienen átomos no magnéticos: su magnetización, inducida por un campo, es muy débil y opuesta a la dirección del campo aplicado. La susceptibilidad, virtualmente independiente del campo y la temperatura, es negativa y usualmente del orden de  $10^{-5}$ . Este comportamiento se origina del cambio en el movimiento electrónico en los orbitales debido a un campo magnético aplicado. De acuerdo a la ley de Lenz, la corriente inducida da lugar a un flujo inducido opuesto al cambio del campo aplicado. El comportamiento diamagnético se da también en sustancias con átomos magnéticos, sin embargo, es tan débil que se ve completamente enmascarado por la contribución de estos átomos magnéticos. No obstante, se presenta un fuerte diamagnetismo en materiales superconductores.

## D.3. Diamagnetismo perfecto

Como se mencionó previamente, Meissner reveló que los materiales superconductores expelen el campo de inducción magnética  $B$ , de manera que éste es cero dentro del superconductor. Por lo tanto, se tiene que

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = 0 \\ \Rightarrow \vec{H} &= -\vec{M} \\ \Rightarrow \chi &= -1\end{aligned}\tag{D.7}$$

con lo que se considera al estado superconductor como un diamagneto perfecto, ya que la susceptibilidad es igual a -1. Este efecto sólo puede ser observado para campos magnéticos débiles. Tanto que la susceptibilidad sea -1 como que la resistividad del material sea cero son características del estado superconductor, sin embargo, no pueden ser deducidos uno con respecto al otro. La conductividad infinita no implica diamagnetismo perfecto: sólo impone



un campo eléctrico igual a cero dentro del superconductor pero, de acuerdo a las ecuaciones de Maxwell, la inducción magnética no puede ser entonces dependiente del tiempo.

# Bibliografía

- [1] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., y Hosono, H. (2008). *Iron-based layered superconductor  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K*. Journal of the American Chemical Society, 130(11), 3296-7. doi:10.1021/ja800073m
- [2] Takahashi, H., Igawa, K., Arii, K., Kamihara, Y., Hirano, M. y Hosono, H. (2008). *High-Pressure Studies on Superconducting Iron-Based  $LaFeAsO_{1-x}F_x$ ,  $LaFePO$  and  $SrFe_2As_2$* . Nature.
- [3] Okada, H., Igawa, K., Takahashi, H., Kamihara, Y., Hirano, M., Hosono, H., Matsubayashi, K., et al. (2008). *Superconductivity under High Pressure in  $LaFeAsO$* . Journal of the Physical Society of Japan, 77(11), 113712. doi:10.1143/JPSJ.77.113712
- [4] Hsu, F.-C., Luo, J.-Y., Yeh, K.-W., Chen, T.-K., Huang, T.-W., Wu, P. M., Lee, Y.-C., et al. (2008). *Superconductivity in the  $PbO$ -type structure  $\alpha$ - $FeSe$* . Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105(38), 14262-4. doi:10.1073/pnas.0807325105
- [5] McQueen, T. M., Huang, Q., Ksenofontov, V., Felser, C., Xu, Q., Zandbergen, H., Hor, Y. S., et al. (2009). *Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in  $Fe_{1+\delta}Se$* . Physical Review B, 79(1), 1-7. doi:10.1103/PhysRevB.79.014522
- [6] Williams, A. J., McQueen, T. M., y Cava, R. J. (2009). *The stoichiometry of  $FeSe$* . Solid State Communications, 149(37-38), 1507-1509. doi:10.1016/j.ssc.2009.07.011
- [7] Yeh, K., Huang, T., Huang, Y., Chen, T., Hsu, F., Wu, P., y otros. (2008). *Tellurium substitution effect on superconductivity of the  $\alpha$ -phase iron selenide*. A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics. doi: 10.1209/0295-5075/84/37002

- 
- [8] Subedi, A., Zhang, L., Singh, D., y Du, M. (2008). *Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity*. Physical Review B, 78(13), 1-6. doi:10.1103/PhysRevB.78.134514
- [9] Bao, Q., Qiu, T., Huang, Q., Green, M., Zajdel, P., Fitzsimmons, M., y otros. (2008). *Incommensurate magnetic order in the  $\alpha\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$  superconductor systems*. Consultado en arXiv:0809.2058v1.
- [10] Wu, X., Shen, D., Zhang, Z., Zhang, J., Liu, K., Li, B., y otros. (2007). *On the nature of the carriers in ferromagnetic FeSe*. Applied Physics Letters.
- [11] Sadovskii, M. (2008). *High - Temperature Superconductivity in Iron Based Layered Compounds*. Physics Uspekhi v. 51.
- [12] Imai, T., Ahilan, K., Ning, L., McQueen, T., y Cava, R. (2009). *Why does undoped FeSe become a high  $T_c$  superconductor under pressure?* Physical Review Letters.
- [13] Huang, X. (2008). *What will be the maximum  $T_c$  in the iron-based superconductors?* Consultado en arXiv:0808.4093v3.
- [14] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., y Takano, Y. (2009). *Substitution Effects on FeSe Superconductor*. Journal of the Physical Society of Japan, 78(7), 074712. doi:10.1143/JPSJ.78.074712
- [15] Mendoza, D., Benítez, J. L., Morales, F., y Escudero, R. (2010). *Magnetic anomaly in superconducting FeSe*. Solid State Communications, 150(25-26), 1124-1127. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.ssc.2010.03.025
- [16] Chiba, S. (1955). *The magnetic properties and phase diagram of Iron Tellurium system*. Journal of the Physical Society of Japan.
- [17] Gómez, R. W., Marquina, V., Pérez-Mazariego, J. L., Escamilla, R., Escudero, R., Quintana, M., Hernández-Gómez, J. J., et al. (2010). *Effects of Substituting Se with Te in the FeSe Compound: Structural, Magnetization and Mössbauer Studies*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 23(4), 551-557. doi:10.1007/s10948-010-0764-2
- [18] Okamoto, H. (1992). *The Fe-Se (Iron-Selenium) System*. Journal of Phase Equilibria, Vol. 12, Issue 3.

- 
- [19] Gomez, R.W. y Marquina, V. *Espectroscopía Mössbauer*. Consultado en <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsMossb.pdf>
- [20] Gütlich, P., Greneche, J.M., Berry, F.J.(2012) *Mössbauer Spectroscopy: A Powerful Tool in Scientific Research*. Consultado en <http://pecbip2.univ-lemans.fr/webibame/>
- [21] Cooper, L.N. (1956). *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*. Physical Review, doi: 10.1103/PhysRev.104.1189
- [22] Bardeen, J., Cooper, L.N., y Schrieffer, J.R. (1957). *Theory of Superconductivity*. Physical Review, Vol. 108, Issue 5. doi: 10.1103/PhysRev.108.1175
- [23] Greenwood, N.N. y Gibb, T.C. (1971). *Mössbauer Spectroscopy*. Ed. Chapman and Hall Ltd.,Londres.
- [24] Ewald P.P. (1962, 1999). *Fifty years of X-Ray Diffraction*. Reimpresión para el IUCr XVIII Congress efectuado en Glasgow, Escocia. Pág. 31.
- [25] Vegard L. (1921). *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. Zeitschrift für Physik. Volumen 5, Número 1, 17-26, doi: 10.1007/BF01349680.