



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES

Estudio del efecto de altas presiones en sistemas superconductores y
magnéticos

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales

P R E S E N T A:

M. en C. Esmeralda Lizet Martínez Piñero

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Roberto Escudero Derat, IIM UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dr. Francisco Morales, IIM UNAM

Dr. Lauro Bucio Galindo, IF UNAM

Ciudad de México Octubre, 2016



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.

*Con mucho cariño para
mis grandes maestros:
mis padres,
mi hermano,
mi familia*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la UNAM por haberme brindarme mi educación superior y darme los recursos necesarios para llevar a cabo mi doctorado. De igual manera agradezco al IIM, a su personal académico y administrativo por el apoyo recibido durante toda mi estancia.

También agradezco al CONACYT por otorgarme la beca que me permitió realizar mis estudios de doctorado y a PAPIIT UNAM (proyecto IN10614) por el apoyo financiero para concluir mi tesis.

Agradezco a mi tutor Dr. Roberto Escudero por compartirme sus conocimientos en diversas áreas, así como al Dr. Francisco Morales, Dr. Lauro Bucio y Dr. Verdin por todas sus asesorías.

Por último agradezco a toda mi familia y amigos por su apoyo y amor incondicional.

Resumen

Los compuestos basados en FeSe tienen la peculiaridad de incrementar su temperatura crítica superconductoras (T_C) y transformar su estructura cristalina al aplicar una presión hidrostática externa o química. Sin embargo, existen pocos estudios sobre los cambios en las propiedades superconductoras de estos compuestos, en especial de los del tipo $FeSe_{1-x}Te_x$. Este trabajo tiene como propósito comparar los parámetros superconductores de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ al ser sometido a presiones externas. Se realizaron mediciones magnéticas y de resistividad mientras se aplicaban presiones de hasta 1 GPa en celdas de altas presiones de la aleación cobre-berilio. Como consecuencia, la T_C se incrementó de 14 a 20 K con una tasa de crecimiento de 0.0069 K/MPa. Se calcularon los campos críticos superconductores mediante mediciones de magnetización en función del campo y de la aproximación Werthamer-Helfand-Hohenberg a diferentes presiones, encontrando que aumentaban en más del 500%. Además, se estimaron los parámetros Ginzburg-Landau y estos disminuyeron en una tercera parte, lo cual representa un cambio en la densidad de cargas superconductoras.

Abstract

The main of this thesis is to characterize the superconducting properties of the compound $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ by means of comparing magnetic and resistivity measurements under external pressures. The superconducting properties were calculated from a linear fit of experimental data near the critical temperature using a Werthamer-Helfand-Hohenber approximation and Ginzburg-Landau theory. Pressures from 0.1 to 1 GPa increased the critical temperature from 14.4 to 20.4 K with a rate of 0.0069 K/MPa. Critical fields and Ginzburg-Landau parameters varied with external pressure in anomalous way.

Contenido

Dedicatoria	II
Resumen	III
Abstract	IV
Contenido	V
Lista de Figuras	VII
Lista de Tablas	XI
Lista de Símbolos y abreviaciones	XII
Agradecimientos	XIII
1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del Problema	1
1.2. Objetivos de la Tesis	1
1.2.1. Objetivo general	1
1.2.2. Objetivos particulares	1
1.3. Descripción de Capítulos	2
2. Antecedentes	3
2.1. Superconductores basados en Hierro	3
2.1.1. Estructura cristalina	8
2.1.2. Propiedades electrónicas y magnéticas	11
2.1.3. Propiedades superconductoras	13
2.1.4. Propiedades de $FeSe_{1-x}Te_x$	14
Referencias	18
3. Técnicas experimentales de altas presiones	21
3.1. Celdas de altas presiones	21
3.2. Elementos de la DAC	24
3.2.1. Propiedades magnéticas y superconductoras a altas presiones	25
3.2.2. Aplicación de las altas presiones	27
Referencias	29

4. Procedimiento Experimental	30
4.0.1. Caracterización estructural	30
4.0.2. Propiedades superconductoras y magnéticas	32
Referencias	42
5. Resultados y Análisis	44
5.0.1. Caracterización estructural por DRX de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	44
5.0.2. Medidas de transporte	50
5.0.3. Medidas de Magnetización	57
Referencias	66
6. Conclusiones	69
6.1. Conclusiones Generales	69
Lista de Publicaciones	70

Lista de Figuras

2.1.	Los superconductores de hierro se clasifican en cuatro tipos de acuerdo a la simetría de su celda cristalina: a) 1111 $RFeAsO$ (R= Tierras raras), b)122 $BaFe_2As_2$, c) 111 $LiFeAs$ y d)11 $FeSe$ [2]	4
2.2.	Esquema de las cinco bandas que se forman en los superconductores basados en hierro del tipo 1111 [5].	6
2.3.	Las propiedades de los compuestos del tipo 122 cambian con la cantidad de dopante que tienen. En el caso de $LnFeAsO_{1-x}F_x$, al incrementarse el contenido de F existe una transición de comportamiento antiferromagnético (AF) a superconductor (SC), implicando cambios en la Temperatura de Néel (T_N) y en la temperatura crítica (T_C). Por otra parte, en $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ el dopaje de Co provoca la transición de Densidad de Onda de Espin (SDW) a superconductor (SC) [6]	7
2.4.	Las cargas de electrones generadas por el dopaje de F en los sitios de oxígeno. [20]	9
2.5.	Una diferencia entre los cupratos y los superconductores con base en hierro son sus transiciones al ser dopados con huecos o electrones.	9
2.6.	a) El ángulo α en el tetraedro que forman los átomos de Fe y As/P. b) gráfica que muestra la relación entre el ángulo y la T_C que coincide con una distribución Gaussiana [21].	10
2.7.	Relación entre la altura del anión-capas de Fe y la T_C tiene un comportamiento que asemeja una función Lorentziana. Sin embargo, se puede apreciar que los compuestos de $FeSe$ no siguen esta tendencia.	11
2.8.	Diagrama de fases de $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ con $y \sim 0$ como función del contenido de Se (x) y T . En la figura los círculos rojos representan las muestras con Ondas de Densidad de Espín SDW , los amarillos Spín Glass (SG) y los azules las superconductoras [34].	15
2.9.	Relación entre la anisotropía y la temperatura crítica [39].	16
2.10.	En las medidas de $M(H)$ de los SCFe se observa un Segundo Pico de Magnetización [34].	17
3.1.	Celdas tipo Bridgman	22
3.2.	Tipos de celdas: a) Celda tipo Merrill-Basset, b) Mao-Bell, c) Bassett y d) NBS	23

3.3. Imagen de la configuración de la celda que permite la formación de la indentación del gasket. Los diamantes presionan el gasket que ya fue indentado y perforado previamente. La muestra se debe colocar en el centro de la perforación.	24
3.4. Los elementos magnéticos presentan una $\sigma > 3.2$, valor que se representa en la gráfica con una línea punteada, mientras que los no magnéticos se encuentran por debajo de ella. Las flechas indican que al ejercer una presión de 1 Mbar sobre los elementos señalados disminuye el valor de σ . Los elementos encerrados en círculos presentan magnetismo itinerante	26
4.1. Medición de resistividad en una muestra con forma de prisma rectangular. Se aplica una corriente con los alambres de los extremos I^+ y I^- , mientras que se mide el voltaje en los alambres del centro V^+ y V^- . Para poder calcular la resistividad es necesario medir la sección transversal de la muestra A y la distancia L entre los alambres V^+ y V^-	33
4.2. Celda de diamantes de la marca Quantum Design. En el lado izquierdo la DAC se encuentra cerrada. La presión se ejerce al girar los tornillos de la parte superior de la DAC. En el lado derecho se observa el interior de la DAC dónde se puede apreciar el gasket montado en la parte superior. . . .	34
4.3. Se crea la indentación del gasket al aplicar presión con dos diamantes sobre la lámina de CuBe	35
4.4. Configuración de contactos en la celda de diamantes. Del lado superior izquierdo se observa el Pb que es empleado como manómetro mientras que del lado derecho se encuentra la muestra. Los alambres de oro con los que se realizan las conexiones llevan tiras de aluminio con el fin de evitar que se rompan con facilidad.	36
4.5. Campos críticos de superconductores tipo I y II. Entre los campos críticos H_{C1} y H_{C2} de un superconductor tipo II se encuentra un estado vórtice en el que penetran algunas líneas de campo.	38
4.6. La longitud de Penetración es la distancia que puede penetrar un campo magnético dentro de un superconductor	40
4.7. a) Centro de la celda de presiones de pistones de Quantum Design. b) Diagrama de los componentes de la celda: pistones, medio transmisor de presión y muestra.	41
5.1. En el patrón de difracción de la muestra sin compactar (puntos azules) se determinó que fase prioritaria corresponde a la fórmula empírica es $FeSe_{0.44}Te_{0.56}$ (líneas rojas). Se detectaron reflexiones de la fase no superconductora $FeSe - hexagonal$ marcadas con asterisco.	45
5.2. Diagrama de fases del sistema $Fe_{1+\delta}Se$. A temperaturas por debajo de los $300^\circ C$ en la zona c) azul, $\beta - FeSe$ se convierte lentamente a $\alpha - FeSe$, cambiando de estructura tetragonal a hexagonal.	45

5.3. Resultados del refinamiento de la muestra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Los puntos rojos corresponden a los datos obtenidos experimentalmente, mientras que la línea es el patrón calculado y la línea azul es la diferencia entre los dos. Las posiciones de Bragg de las dos fases: $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ y $FeSe$ se representan con las líneas verdes.	46
5.4. Imágenes de electrones secundarios (SE), retrodispersados (BE) y la combinación de ambos ($SE + BE$) tomados con SEM. A la derecha tenemos una ampliación de 500 X y a la izquierda de 2500 X. En las imágenes se observan estructuras laminares homogéneas que componen la muestra. . . .	49
5.5. Análisis EDS de la muestra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Los picos corresponden a Fe, Se y Te, mientras que los de bajas energías son de carbono y oxígeno.	50
5.6. a) Medición de $\rho(T)$ sin aplicar presión, normalizada con ρ_0 a $T = 150$ K. En el rango de temperatura de $2 < T < 150$ se distingue un comportamiento metálico, que se transforma en semiconductor. En b) se observa $\rho(T)$ cercano a la $T_C = 14.5$ K. La T_C se determina por medio de dos criterios: T_{C2} o T_{irr}	51
5.7. Se compararon los ajustes correspondientes al modelo VRH (línea punteada azul) y al semiconductor (línea verde) con los datos experimentales (puntos) en la curva de $\rho(T)$	53
5.8. Las propiedades de transporte del compuesto $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ varían al incrementar la presión suprimiéndose el comportamiento de metal desordenado observado a presión ambiente y favoreciendo el estado metálico al aplicar la presión.	54
5.9. Las curvas de $\rho(T)$ entre 200 y 300 K se modifican con la presión transformando un metal desordenado a uno ordenado. Los puntos señalan los datos experimentales mientras que las líneas representan los ajustes correspondientes. b) Muestra el incremento lineal del coeficiente de temperatura de la resistividad α con la temperatura.	55
5.10. a) Mediciones de transporte en $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ normalizadas a $\rho_0 = 25$ K muestran modificaciones en la transición superconductor. En b) se observa que las variaciones de la T_C con la presión tiene un comportamiento lineal y cambia a una razón de 0.007 K/MPa.	56
5.11. a) Medidas de susceptibilidad en modo FC que muestran la transición superconductor a 14.5 K. b) Medidas de susceptibilidad en función de la temperatura en modo Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). Al incrementarse la temperatura no se observan transiciones generadas por impurezas. En el onset se observa la transición superconductor a 14.5 K	57
5.12. a) Ciclo de $M(H)$ de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. b) Determinación de los $H_{C1}(T)$ en las mediciones de $M(H)$	58
5.13. Determinación del a) campo crítico inferior $H_{C1}(0)$ y b) campo crítico superior $H_{C2}(0)$ a partir de los campos críticos a distintas temperaturas	59
5.14. En el efecto conocido como Segundo Pico de Magnetización se observan incrementos y decrementos en la magnetización mostrando campos críticos superiores mayores a 5 T.	59

5.15. a) Las mediciones de susceptibilidad en función de la temperatura en modo ZFC sufren modificaciones a diferentes presiones. b) La temperatura crítica de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ varia linealmente en función de la presión. Este comportamiento se determinó tanto en medidas $\rho(T)$, $\chi(T)$ y se comparó con los valores reportados en la literatura por el equipo de Pietosa [30] . . .	60
5.16. a) Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en modo FC a diferentes presiones dónde se observa que a bajas temperaturas, el valor de $4\pi\chi$ se altera. b) El porcentaje de material superconductor contenido en la muestra se incrementa con una presión cercana a los 300 MPa.	61
5.17. Medidas y determinación de los campos críticos inferiores H_{C1} a diferentes presiones. El cálculo de los H_{C1} se realizó con la ecuación $H_{C1}(T) = H_{C1}(0)(1 - (T/T_C)^2)$ y se encuentra representado por la línea punteada. . .	62
5.18. Determinación de los campos críticos superiores, $H_{C2}(0)$, a diferentes presiones por medio de la Teoría WHH. Este ajuste se encuentra representado por la línea punteada.	63
5.19. Cambio de los parámetros superconductores Ginzburg-Landau a diferentes presiones	64

Lista de Tablas

2.1. <i>Los superconductores basados en hierro se clasifican en cuatro tipos dependiendo de las características de sus estructuras cristalinas. En esta tabla se pueden observar su clasificación enfatizando los dopantes empleados y la T_C del compuesto</i>	5
3.1. <i>Las celdas de altas presiones se pueden clasificar de acuerdo al mecanismo de generación de presión y de alineación que emplean, lo que les permite alcanzar presiones de diferentes magnitudes.</i>	23
5.1. <i>Resultados del refinamiento de los parámetros de red de las fases $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ y $FeSe$. Entre paréntesis se muestra el error asociado a cada dato refinado.</i>	47
5.2. <i>Posiciones atómicas refinadas de las fases $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ y $FeSe$</i>	48
5.3. <i>El coeficiente de temperatura de la resistividad (α) y de ρ_0 cambia al ser sometido el material a una presión externa</i>	55
5.4. <i>Parámetros superconductores de Ginzburg-Landau alterados por la presión externa. El campo crítico inferior es $H_{C1}(0)$, campo crítico superior es $H_{C2}(0)$, la pendiente de las gráficas del campo crítico superior $-dH_{C2}/dT$, Longitud de Coherencia ξ, parámetro de Ginzburg κ, Longitud de Penetración de London λ</i>	65

Lista de Símbolos y abreviaciones

$\rho(T)$	Resistividad en función de la temperatura.
$\chi(T)$	Susceptibilidad magnético en función de la temperatura.
Δ	Parametro de orden superconductor
$M(T)$	Magnetización en función de la temperatura
T_C	Temperatura crítica
T_N	Temperatura de Néel
H	Campo magnético
H_C	Campo crítico superconductor
P	Presión
$\mu\Omega$	Micro-Ohm
<i>SDW</i>	Spin Density Wave
<i>SCFe</i>	Superconductores basados en Hierro
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía
FC	Field cooling
ZFC	Zero Field cooling
RT	Mediciones de resistencia en función de la temperatura
DAC	Diamond Anvil Cell
CP	Celda de pistones
PPMS	Physical Property Measurement System
MPMS	Magnetic Properties Measurement System
SEM	Microcopia Electrónica de Barrido
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la UNAM por haberme brindarme mi educación superior y darme los recursos necesarios para llevar a cabo mi doctorado. De igual manera agradezco al IIM, a su personal académico y administrativo por el apoyo recibido durante toda mi estancia.

También agradezco al CONACYT por otorgarme la beca que me permitió realizar mis estudios de doctorado y a PAPIIT UNAM (proyecto IN10614) por el apoyo financiero para concluir mi tesis.

Agradezco a mi tutor Dr. Roberto Escudero por compartirme sus conocimientos en diversas áreas, así como al Dr. Francisco Morales, Dr. Lauro Bucio y Dr. Verdin por todas sus asesorías.

Por último agradezco a toda mi familia y amigos por su apoyo y amor incondicional.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Planteamiento del Problema

La aplicación de fuerzas externas en los superconductores basados en hierro es una herramienta útil para aportar información sobre la relación entre los cambios en las propiedades magnéticas y las superconductoras. Aunque existe un gran número de investigaciones sobre los superconductores basados en hierro, la mayoría de ellos solo se enfocan en los cambios estructurales y de la temperatura crítica, dejando a un lado las propiedades superconductoras que también definen a estos materiales.

1.2. Objetivos de la Tesis

1.2.1. Objetivo general

Medir las propiedades magnéticas y superconductoras de materiales basados en hierro al ser sometidos a altas presiones.

1.2.2. Objetivos particulares

- Caracterizar las propiedades estructurales de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$.
- Realizar mediciones de resistividad en función de la temperatura ($\rho(T)$) usando el método de las *cuatro puntas* en una celda de yunques de diamantes (DAC).

- Calibrar la presión aplicada en la celda de diamantes empleando como manómetro el cambio de la temperatura crítica del plomo al modificar la presión.
- Medir las propiedades magnéticas del compuesto basado en hierro al aplicar presiones externas usando una celda de pistones de CuBe.
- Determinar las propiedades superconductoras de Ginzburg Landau en función de la presión.

1.3. Descripción de Capítulos

El primer capítulo es la presente introducción dónde se aborda la importancia del tema a investigar. El segundo capítulo se dedica a los antecedentes remarcando las propiedades los compuestos superconductores basados en hierro. El tercer capítulo brinda una breve explicación sobre la técnica de altas presiones y la forma en que la presión afecta los diversos materiales. En el cuarto capítulo nos enfocaremos en dar los detalles experimentales para que en el cuarto se muestren los resultados obtenidos con las diferentes técnicas aplicadas y se realice el análisis de los mismos. El último capítulo da paso a las conclusiones. Al final de la tesis se incluyen algunos anexos que permitirán profundizar sobre algunos aspectos de las técnicas experimentales.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Superconductores basados en Hierro

La superconductividad y el magnetismo son dos propiedades que fueron consideradas antagónicas por muchos años, por lo que se evitaba el uso de materiales magnéticos para la síntesis de superconductores. Fue hasta el año de 2008 cuando el grupo de Hideo Hosono en Japón encontró el primer superconductor compuesto con hierro, LaFeAsO con una temperatura crítica $T_c = 26$ K [1]. Este material tiene la cualidad de incrementar fácilmente su $T_C = 43$ K al aplicar presión externa y a 55 K, al sustituir La por átomos de otras tierra raras. En estos materiales la presión externa y la sustitución atómica no solo cambian la estructura, si no que también suprimen la aportación magnética permitiendo la aparición del estado superconductor. Existe una relación entre la estructura y las propiedades electrónicas de los superconductores basados en hierro (SCFe). Se ha observado empíricamente que al modificar el ángulo entre los átomos de la capa As-Fe-As, se altera la T_C [2].

Los compuestos superconductores basados en hierro se pueden clasificar de acuerdo a su estructura cristalina en 5 tipos (Fig. 2.1) :

- **1111** celda tipo $RFeAsO$ (R= Tierras raras)
- **122** celda tipo $BaFe_2As_2$
- **111** celda tipo $LiFeAs$

- 11 celda tipo $FeSe$

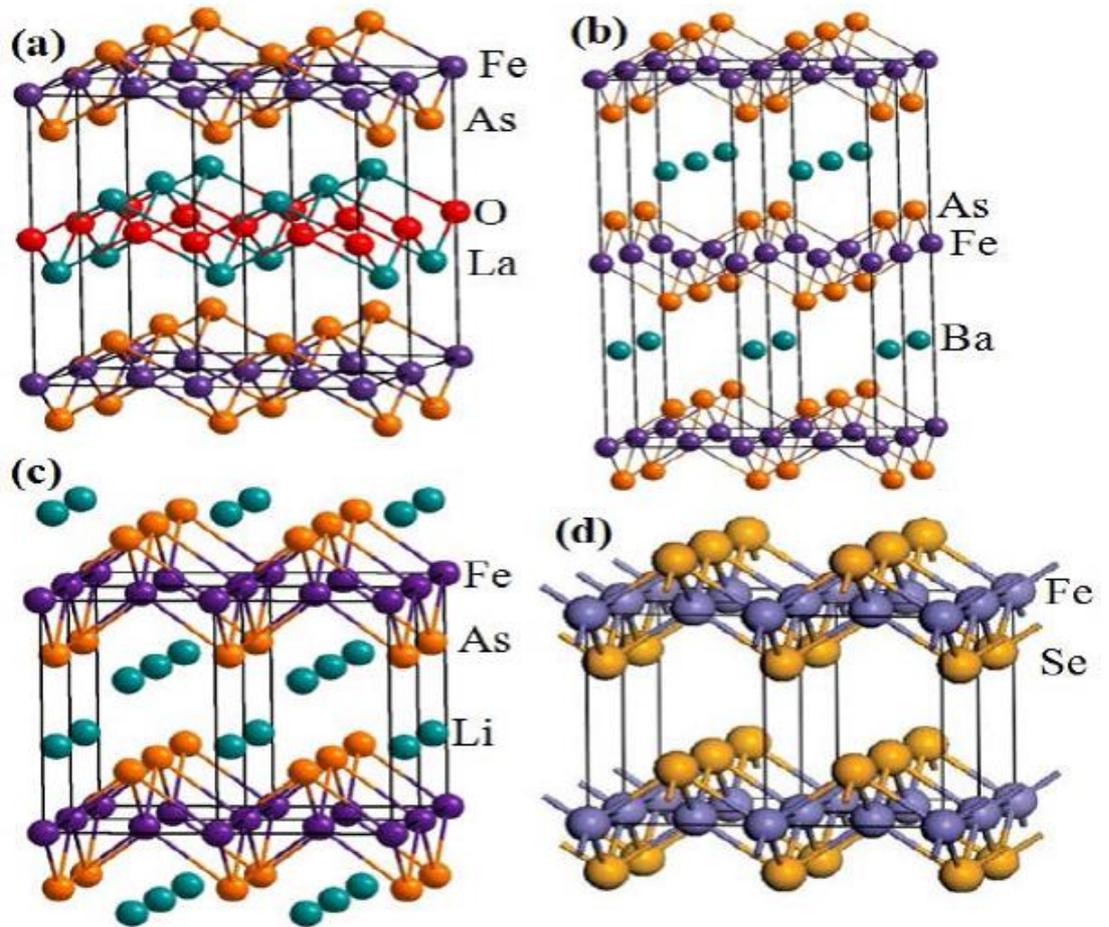


Figura 2.1: Los superconductores de hierro se clasifican en cuatro tipos de acuerdo a la simetría de su celda cristalina: a) $1111 RFeAsO$ (R= Tierras raras), b) $122 BaFe_2As_2$, c) $111 LiFeAs$ y d) $11 FeSe$ [2]

Las propiedades de cada clase de SCFe se describen en la tabla 2.1.

Estructura	Tipo de celdas	Composición	Dopante (Sitio)	T_C
1111	$RFeAsO$	$LnFePO$ (Ln=La, Sm, Gd) (R= Tierras Raras)	F (O)	3-7
			F (O)	7
		$RFeAsO$ (R=Y, La-Ho)	F (O)	26-55
			Vacancias (O)	28-55
122	$BaFe_2As_2$	$AeFe_2As_2$ (Ae=Ca, Sr, Ba)	Co (Fe)	7-18
			Alcalinos (Ae)	20-38
			Co (Fe)	20-23
			P (As)	30
		$K_xFe_{2-y}Se_2$		30
111	$LiFeAs$	Li_xFeAs		18
		Na_xFeAs		9
11	$FeSe$	$Fe_{1+x}Se$		8
			Te (Se)	14
			S (Se)	7
21113		$Sr_2ScFePO_3$		45
		$Sr_2VFeAsO_3$		37
32225		$Sr_3Sc_2Fe_2As_2O_5$	Ti (Sc)	45

Tabla 2.1: Los superconductores basados en hierro se clasifican en cuatro tipos dependiendo de las características de sus estructuras cristalinas. En esta tabla se pueden observar su clasificación enfatizando los dopantes empleados y la T_C del compuesto

Familia tipo 1111

Los principales representantes del tipo 1111 son los superconductores con mayor T_C de la familia de hierro. Por ejemplo: $LaO_{1-x}F_xFeAs$ tiene una $T_C = 26$ K, $NdFeAsO_{1-y}$ $T_C = 54$ K, $SmFeAsO_{1-x}F_x$ $T_C = 56.3$ K y $Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$ $T_C = 56.3$ K. Estos materiales son difíciles de estudiar debido a que sus monocristales son tan pequeños que solo se pueden generar obleas de $200 \times 200 \times 10\mu m$, además presentan estados en la superficie diferentes al material en bulto, lo que complica el uso de técnicas superficiales como ARPES [3].

Los pnícógenos o nitrogenoideos de hierro del tipo 1111 muestran transiciones estructurales y magnéticas a diferentes temperaturas. Por ejemplo, $LaFeAsO$ modifica su estructura tetragonal (grupo espacial $P4/nmm$) al enfriarse por debajo de los 155 K, transformándose en una estructura monoclínica (grupo espacial $P112/n$). Además, aparece un orden antiferromagnético a 137 K [4] que se puede suprimir al doparlo con electrones o huecos, lo cual permite que aparezca el estado superconductor.

La estructura electrónica de los materiales basados en hierro fue estudiada primero en 2007 por S. Lebégue usando cálculos *ab initio* basado en DFT [5]. Los resultados muestran que la superficie de Fermi de *LaFePO* está constituida por cinco bandas que cruzan el nivel de Fermi. Cuatro de ellas son cilindros a lo largo de la dirección KZ . De estas bandas, las dos localizadas a lo largo de la línea de alta simetría $\Gamma - Z$ son del tipo de huecos y las otras dos localizadas a lo largo de la línea $M - A$ son del tipo de electrones, mientras que la quinta banda es una esfera centrada en el punto de simetría Z del tipo de huecos, tal y como se muestra en la fig. 2.2.

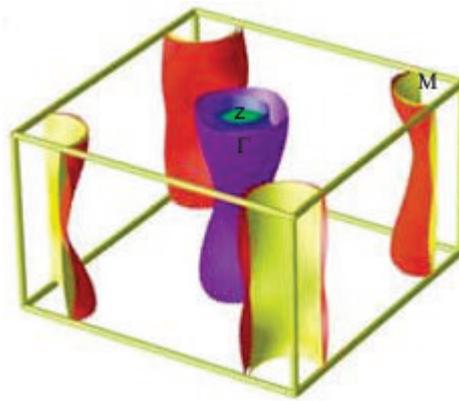


Figura 2.2: Esquema de las cinco bandas que se forman en los superconductores basados en hierro del tipo 1111 [5].

Familia tipo 122

Esta familia está representada por una gran variedad de compuestos donde la superconductividad y magnetismo compiten o coexisten. Su principal representante es $BaFe_2As_2$ el cual tiene un orden magnético por debajo de los 140 K y nunca presenta el estado superconductor [6]. Sin embargo, al reemplazar en este compuesto la tierra alcalina (Ba), el metal de transición (Fe) o algún elemento del grupo nitrogenoide (As) con diferentes elementos, se puede suprimir el estado antiferromagnético y transformarlo en un superconductor no magnético (figura 2.3). Este estado también puede ser generado al aplicar presiones externas, como en el caso de $CaFe_2As_2$ [7]. Por ejemplo, al dopar con huecos se obtiene el superconductor $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ con $T_c = 38$ K [8] y si se dopan con

electrones se obtiene $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [10, 9].

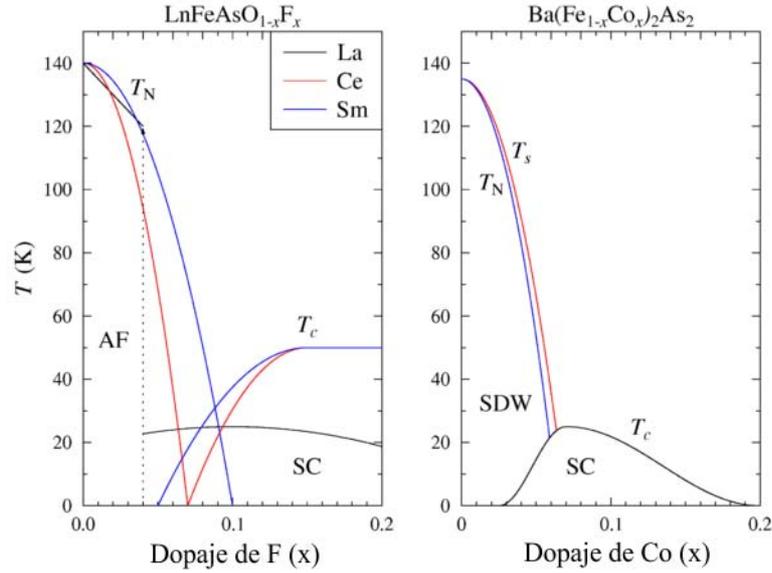


Figura 2.3: Las propiedades de los compuestos del tipo 122 cambian con la cantidad de dopante que tienen. En el caso de $LnFeAsO_{1-x}F_x$, al incrementarse el contenido de F existe una transición de comportamiento antiferromagnético (AF) a superconductor (SC), implicando cambios en la Temperatura de Néel (T_N) y en la temperatura crítica (T_C). Por otra parte, en $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ el dopaje de Co provoca la transición de Densidad de Onda de Espin (SDW) a superconductor (SC) [6]

Los compuestos del tipo 122 $(Ba, K)Fe_2As_2$ y $Ba(Fe.Co)_2As_2$ tienen el factor de anisotropía (γ_H) cercano a ~ 1.5 a bajas temperaturas, lo que sugiere un efecto de fluctuación térmica semejante a lo que ocurre en MgB_2 .

Familia tipo 111

El principal representante de esta familia es $LiFeAs$ [11, 12, 13, 14, 15, 16], el cuál tiene una superficie no polar que puede separar las capas de Li fácilmente, pero es un compuesto difícil de estudiar por que reacciona con el aire. Este superconductor tiene sus bandas tan separadas que facilita la creación de mapas usando la técnica de ARPES. $NaFeAs$ es otro integrante interesante de esta familia que sufre tres transiciones de fase: cambia su estructura a 55 K, sus propiedades magnéticas a 41 K y se vuelve

superconductor a 23 K. Si se reemplaza *Fe* por *Co* o *Ni*, se suprime el magnetismo y mejora la superconductividad.

Familia tipo 11

Los compuestos que conforman esta familia son calcogenuros de hierro que poseen temperaturas críticas muy bajas que pueden ser incrementadas al aplicar presión externa. Por ejemplo *FeSe* tiene $T_C = 8$ K [17] que se incrementa a 36.7 K con $P=8.9$ GPa [18] y *FeTe_{1-x}Se_x* incrementa su $T_C = 14$ K cuando $x=0.5$ [19]. En los cristales donde hay exceso de hierro, este tiende a ocupar las posiciones intersticiales dentro de las capas de telurio.

2.1.1. Estructura cristalina

A pesar de que los *SCFe* poseen diferentes estructuras cristalinas, las capas de hierro-arsénico (*FeAs*) en los nitrogenoides o hierro-selenio (*FeSe*) en los calcogenuros, son equivalentes en ambos materiales. Entre estas capas se encuentran los átomos alcalinos, alcalinotérreos, óxidos, fluoruros de tierras raras o combinaciones del tipo Perovskita, asemejando las estructuras de los cupratos superconductores. En las capas de *FeAs* los átomos de *Fe* están ligados a cuatro átomos de *As* formando tetraedros de *FeAs₄* con ángulos α y β . Al dopar las capas de tierras raras-oxígeno proveen un portador a la subcapa de *FeAs* que produce la superconductividad, además la conducción se da por bloques activos donde hay una capa de dopaje y una de conducción [20], tal como se muestra en la fig. 2.4.

Al igual que los cupratos, los SCFe parten de un compuesto antiferromagnético que al doparlos dejan de ser magnético y se vuelven superconductores. A pesar de que poseen similitudes con la familia de cupratos superconductores, podemos distinguir que las principales diferencias se muestran en la fig. 2.5 y se enuncian:

- El arreglo de nitrogenoides/calcogenuros-hierro es opuesta a la capa cobre-oxígeno de los cupratos.
- La habilidad para sustituir o dopar directamente en la capa activa.
- En la naturaleza multibanda de los compuestos.

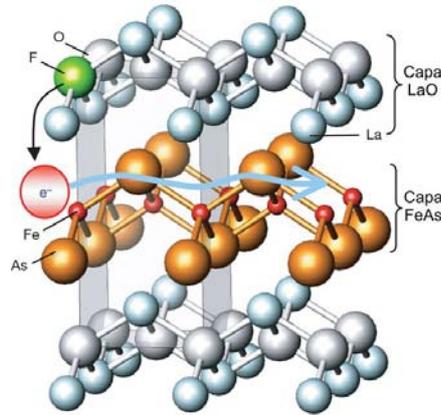


Figura 2.4: Las cargas de electrones generadas por el dopaje de F en los sitios de oxígeno. [20]

- La existencia de magnetismo y superconductividad en el mismo sistema.
- Los cupratos sin dopar son aislantes de Mott y los SCFe son semi-metales.
- Cuentan con anisotropía electrónica $\gamma = m_c/m_{ab}$ menor que en los cupratos.

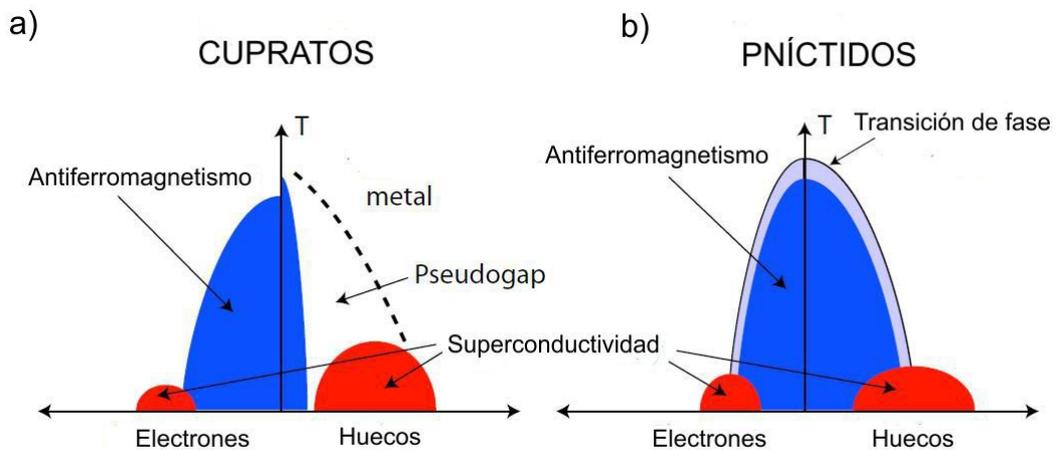


Figura 2.5: Una diferencia entre los cupratos y los superconductores con base en hierro son sus transiciones al ser dopados con huecos o electrones.

Estudios del grupo de Ch. Lee [21] relacionaron los parámetros estructurales de los SCFe del tipo "1111" con los cambios observados en la superconductividad, observando que existía una distribución del tipo Gaussiana entre la T_C y el ángulo α entre los átomos

$Fe - As/P - Fe$, tal y cómo se observan en la fig. 2.6. Este estudio encontró que en los nitruros de Fe se alcanzaba el mayor valor de T_C cuando la celda tenía un ángulo muy cercano a un tetraedro regular, es decir $\alpha \sim 109^\circ$. Esto sugiere que la simetría local alrededor del Fe y del As/P interviene directamente en el valor de la T_C . Posteriormente estudios de Horigane, et al. [23] realizaron el mismo análisis en calcogenuros, pero encontraron que no formaban parte de la gaussiana. Esto se puede atribuir a que en los calcogenuros el ángulo óptimo es menor al de los nitruros ya que es $\alpha \sim 100^\circ$.

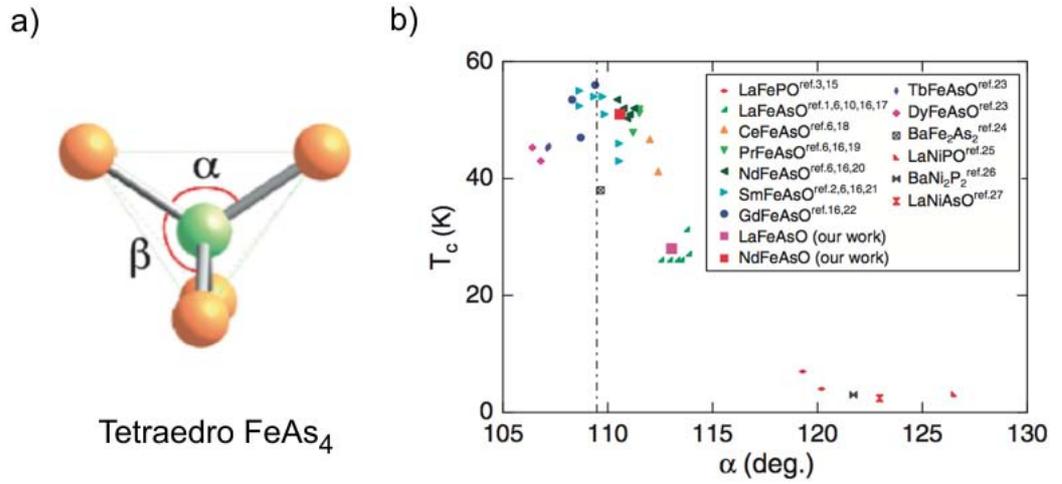


Figura 2.6: a) El ángulo α en el tetraedro que forman los átomos de Fe y As/P. b) gráfica que muestra la relación entre el ángulo y la T_C que coincide con una distribución Gaussiana [21].

En otras investigaciones que buscaban relacionar los cambios estructurales con los cambios en la T_C optaron por usar como parámetro la distancia que existe entre Fe y Se/Te , llamando a este valor distancia al anión (h_a). Este valor se calcula a partir de la relación entre el ángulo α y el parámetro de red a : $h_a = a/2\tan(\alpha/2)$. En esas investigaciones se encontró que al incrementarse el valor de h_a y alcanzar el valor $\sim 1.39\text{\AA}$, la T_C de los nitruros de Fe aumentaba a 55 K. Pero después de alcanzar este máximo, la T_C empezaba a disminuir al incrementarse h_a , asemejando una función Lorentziana (Fig. 2.7). Una vez que $h_a \sim 1.77\text{\AA}$, el compuesto se convierte en $FeTe$ y no presenta superconductividad. Sin embargo, no es posible aplicar este análisis a todos los $SCFe$ ya que los compuestos de $FeSe$ no siguen la curva Lorentziana.

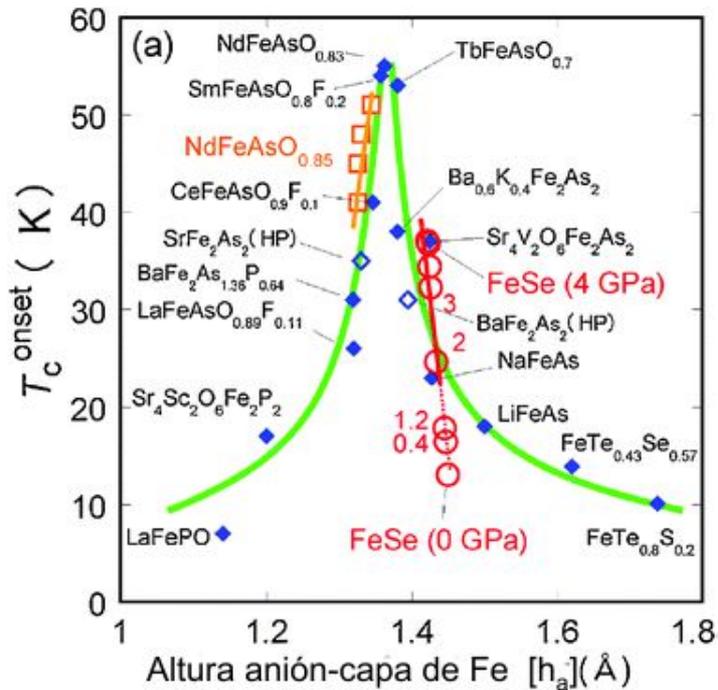


Figura 2.7: Relación entre la altura del anión-capo de Fe y la T_C tiene un comportamiento que asemeja una función Lorentziana. Sin embargo, se puede apreciar que los compuestos de $FeSe$ no siguen esta tendencia.

Otra evidencia que demuestra que existe una relación entre h_a y el estado superconductor es la que algunos investigadores han obtenido por medio de mediciones de Microscopía de Barrido de efecto túnel realizadas en películas delgadas de $FeSe$. En sus experimentos encontraron evidencia de que las modificaciones estructurales son las que más alteran la superficie de Fermi y optimizan la T_C [24, 25].

2.1.2. Propiedades electrónicas y magnéticas

El comportamiento de los electrones en un sólido se puede explicar por medio de la teoría de bandas. En los metales, la mayoría de las propiedades electrónicas están definidas por los electrones que se encuentran cerca del nivel de Fermi (E_F), por lo que es importante definir un modelo de las bandas para los SCFe.

La estructura cristalográfica y los portadores de carga son los principales factores que determinan la forma exacta de las bandas, además de la geometría y la topología de la

superficie de Fermi. Los cálculos de DFT determinaron que los SCFe están conformados por cinco bandas de conducción, cuyos estados electrónicos al nivel de Fermi están ocupados principalmente por los electrones del enlace metálico del orbital $3d - Fe$ con el orbital $4p$ del calcogenuro/pníctido. Esto origina diversas capas que cruzan E_F y dan el carácter multibanda a los SCFe. El análisis de la estructura de bandas de los SCFe es complejo ya que se deben considerar los cinco niveles del orbital d debido a que al aplicar la Regla de Hund habrá cinco electrones no apareados que se distribuirán en los cinco estados del nivel d y quedará un electrón para ubicar en alguno de esos estados con espín contrario al electrón que ya ocupa dicho espacio.

La relación entre el estado magnético y superconductor es el que genera el comportamiento exótico de los superconductores basados en hierro. De hecho, el vector de orden magnético que abarca desde el centro de BZ en $k = (0,0)$ (punto Γ) a la esquina en $k = (\pi, \pi)$ (punto M) puede producir un orden de densidad de spin que es conducido por las propiedades de la estructura de la banda.

Tanto los SCFe como los cupratos presentan una fase antiferromagnética que compite con el estado superconductor. Pero, en lugar que la superconductividad sea destruida por el orden antiferromagnético de largo alcance, es impulsada por las fluctuaciones de espines de los electrones, las cuales son mucho más fuertes en la frontera con la fase antiferromagnética [26].

La fase antiferromagnética es distinta en los cupratos y los SCFe. Por un lado, el antiferromagnetismo de los cupratos superconductores es localizado y como sus precursores son aislantes de Mott, es necesario inducir la superconductividad dopando con electrones o huecos que permitan la existencia de electrones itinerantes que quedan unidos a los pares de Cooper. En contraste, los SCFe se comportan como semi-metales que presentan una mezcla entre magnetismo localizado e itinerante. El magnetismo itinerante proviene de una onda de densidad de espín (SDW) y es menor al magnetismo localizado por que no todos los electrones pueden participar en su formación y el número total de electrones libres es mucho menor en el caso de materiales dopados. Es por eso que en los SCFe existe una onda de densidad de espín antiferromagnética al encontrarse por debajo de la temperatura de Néel.

Cuando un estado superconductor coexiste con uno antiferromagnético, todos los electrones itinerantes que no participen en el magnetismo itinerante estarán en estado paramagnético aún cuando formen parte de un par de Cooper. A pesar de que el orden del momento magnético es cero en el paramagneto itinerante, las fluctuaciones estadísticas de la SDW seguirán siendo significantes y pueden ser detectadas por varias técnicas como NMR, μ SR, etc. En los SCFe las fluctuaciones de spin han sido observadas en el mismo vector de onda de la zona de Brillouin que en sus compuestos precursores [27].

2.1.3. Propiedades superconductoras

La forma en la que se crean los pares de Cooper en los superconductores basados en hierro se encuentra aún en debate ya que hay estudios teóricos que determinan que el acoplamiento electrón-fonon es muy débil, por lo que no es posible que posea una T_C tan alta [28]. Por otra parte, investigaciones teóricas y experimentales han mostrado que las fluctuaciones de espín permitirían una interacción de atracción entre los electrones itinerantes lo que favorece la creación de pares de Cooper [29, 30, 31].

Debido a que la interacción electrón-electrón mediada por las fluctuaciones de espín es repulsiva, no se pueden formar pares de Cooper con un apareamiento de onda-s de acuerdo a la teoría BCS.

La superconductividad es otra propiedad que puede ser determinada por el comportamiento de las bandas. La complejidad de la estructura electrónica permite explicar la correlación no convencional que guarda con la superconductividad. Para estudiarla se emplea el parámetro de orden superconductor (OP) Δ definido como una función que describe el estado cuántico macroscópico de los pares de Cooper. Los diferentes experimentos a los que han sido sometido los SCFe sugieren una gran diferencia en el tamaño del gap superconductor, obteniendo valores de Δ/T_C similares a los cupratos y mucho mayor al esperado por la teoría BCS.

Los superconductores basados en hierro tienen un mecanismo de apareamiento de electrones superconductores no convencional, es decir, no mediado por fonones [30]

2.1.4. Propiedades de $FeSe_{1-x}Te_x$

Los compuestos de FeSe poseen una estructura semejante a la de compuestos LaFeAsO, pero en una versión más sencilla. En consecuencia, estudiar y entender los selenuros de hierro permitirá conocer más a fondo lo que ocurre con los otros compuestos.

En los últimos años, los SCFe han llamado la atención debido a que es fácil incrementar su T_C y cambiar su estructura cristalina al aplicar presión hidrostática o química. La T_C de los superconductores $FeSe_{1-x}Te_x$ se incrementa con el valor de x ya que al sustituir selenio por átomos de Te , los cuales son de mayor tamaño, ocasionan un incremento en la presión química sin adicionar cargas. La sustitución de Te mantiene su simetría tetragonal $P4/nmm$ pero afecta el ángulo α de $(Se)Te - Fe - Se(Te)$. La longitud de enlace $Fe - Se(Te)$ disminuye con el incremento en el contenido de Se ocasionando que el ángulo $\alpha \sim 109.5^\circ$, acercándose al ángulo tetraedral ideal cuando tenemos $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ lo que permite la T_C más grande para estos compuestos [23]. En el caso particular de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ su estructura ortorrómbica ($Cmma$) también se cambia a monoclinica cuando se somete a bajas temperaturas [35, 36].

Por otra parte, estudios de Dispersión de Neutrones han determinado que la cantidad de Se afecta el orden magnético del compuesto, de tal manera que a sustituciones de $Se < 10\%$ presentan un orden paramagnético, mientras que a contenidos de $Se > 40\%$ se favorece el coportamiento superconductor y aparece una fase intermedia de Spín Glass (SG), tal y cómo se observa en la figura 2.8. Sin embargo, cuando existe un exceso de Fe , éste se localiza en los sitios intersticiales produciendo una transición de la estructura cristalina de tetragonal a monoclinica u ortorrómbica, lo cual afecta considerablemente en las propiedades físicas y superconductoras. Esta reducción en la simetría cristalográfica de la estructura de $Fe_{1+y}Se_{1-x}Te_x$ cuando $x = 1$, provee un vector de onda magnético con una orientación única entre los planos de hierro, de tal manera que si $y = 0.8$ el sistema forma Ondas de Densidad de Espín (SDW) a $T < 60K$, mientras que a $y \sim 0.01$ y $x > 0.7$ se favorece un orden magnético de corto alcance que forma (SG) [34].

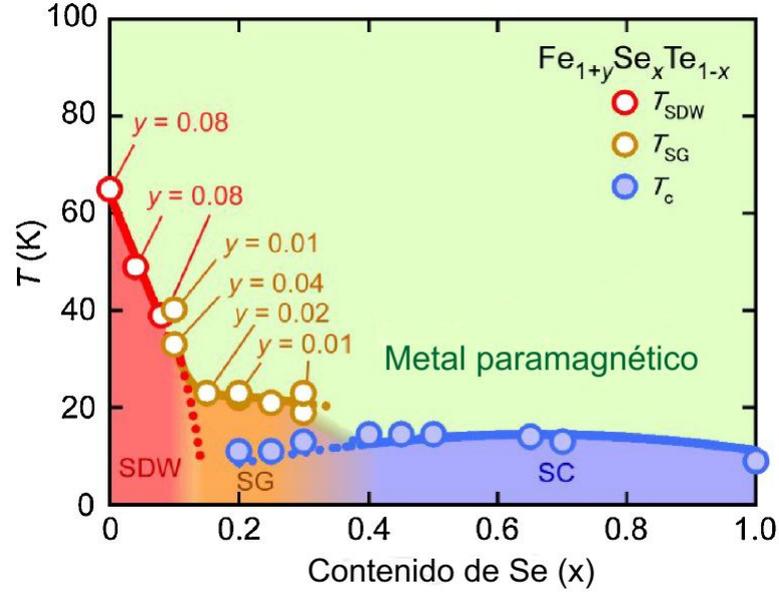


Figura 2.8: Diagrama de fases de $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ con $y \sim 0$ como función del contenido de Se (x) y T . En la figura los círculos rojos representan las muestras con Ondas de Densidad de Espín SDW , los amarillos Spín Glass (SG) y los azules las superconductoras [34].

La interacción electrón-fonón en los SCFe es demasiado pequeña para producir superconductividad convencional, por lo que algunos investigadores proponen que la superconductividad se origina por las fluctuaciones producidas por las inestabilidades magnéticas de $FeSe$.

$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ muestra evidencias de ser un superconductor con dos brechas al presentar una longitud de penetración (λ^{-2}) que depende de la temperatura, además de que su parámetro de anisotropía $\gamma_\lambda(T)$ y su parámetro de anisotropía del campo crítico superior $\gamma_{H_{C2}}(T)$ no siguen el comportamiento para un superconductor de una sola banda [37]:

$$\gamma = \sqrt{m_c^*/m_{ab}^*} = \lambda_c/\lambda_{ab} \quad (2.1)$$

dónde m_{ab}^* y m_c^* son las masas efectivas relacionadas con las supercorrientes que fluyen en los planos ab y c , respectivamente.

La mayoría de los SCFe presentan dos brechas, sugiriendo que es una característica de los superconductores de alta temperatura que están conformados por capas, tal y como

se observa en MgB_2 [38] y en algunos cupratos [39].

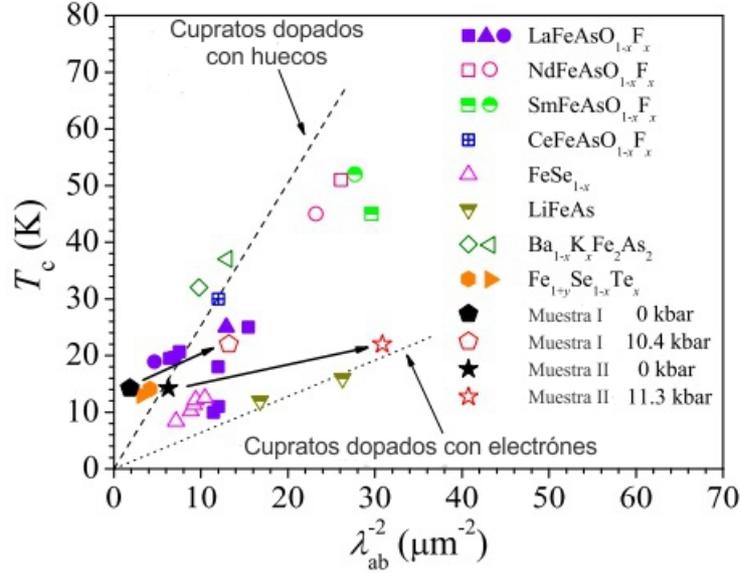


Figura 2.9: Relación entre la anisotropía y la temperatura crítica [39].

Otra propiedad que caracteriza a los materiales superconductores basados en hierro son sus altos campos críticos H_{C2} , haciéndolos candidatos para muchas aplicaciones en el futuro. En $FeTe_{0.6}Se_{0.4}$ se ha estimado que el $H_{c1} \sim 82$ Oe y $H_{c2} \sim 51$ T. Otra característica que presenta este compuesto es que en los diagramas de $M(H)$, la magnetización $-M$ presenta dos máximos antes de que colapse en cero cerca del Campo Crítico Superior H_{c2} . Este segundo pico de magnetización es conocido en la literatura como efecto de *cola de pescado* y ha sido observado en cristales de $LaSrCuO$, $YBCO$, $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ y $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ [40][41] [42]. Existe un modelo que correlaciona este efecto con la presencia de algunas regiones con superconductividad débil o no-superconductoras que actúan como centros de anclaje [41]. Otro modelo afirma que, cuando un campo magnético es aplicado perpendicularmente a la superficie de un superconductor en capas, la rigidez de las líneas de flujo es dependiente del acople entre las capas superconductoras [43]. Si el acoplamiento es débil y el flujo es suave, las líneas de flujo se distorsiona fácilmente y hay una transición de vortices elásticos a plásticos, generando el segundo pico de magnetización c.

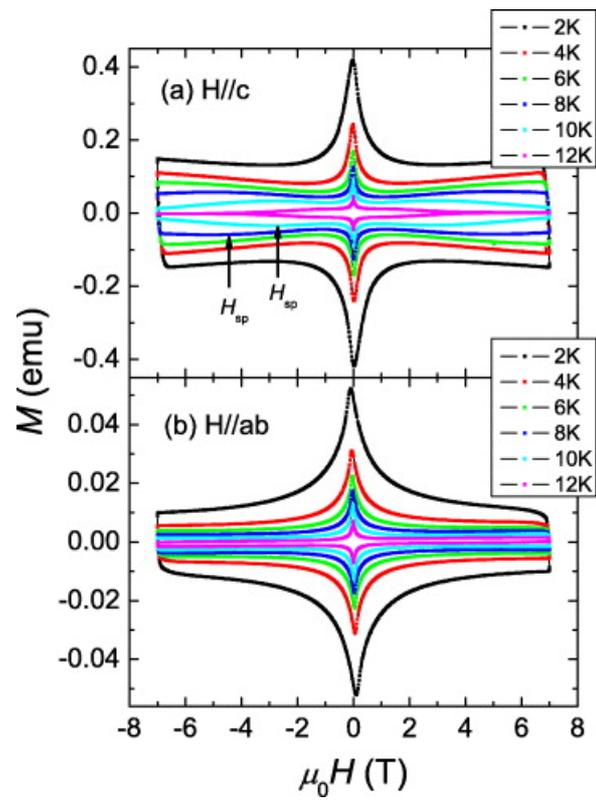


Figura 2.10: En las medidas de $M(H)$ de los SCFe se observa un Segundo Pico de Magnetización [34].

Referencias

- [1] A. Charnukha, *Charge Dynamics in 122 Iron-Based Superconductors*, Springer Theses, Springer International Publishing Switzerland (2014), pp 13-45
- [2] Rahman A. y Hossen A., *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)* **11**, 1 (2015) pp 104-126
- [3] Liu C., et al.: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 075135
- [4] De la Cruz C., et al.: *Nature* **453**, (2008) 899
- [5] Ren Z., et al.: *Chin. Phys. Lett.* **25**, (2008)2215
- [6] Brouet V., et al.: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 165115.
- [7] Park T., *J. Phys.: Condens. Matter*,**20** (2008) 322204
- [8] Rotter M., Tegel M. y Johrendt D., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107006.
- [9] Ni N., et al.: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 214515.
- [10] Sefat A., et al., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 117004.
- [11] Wang X, et al.: *Solid State Commun.* **148** (2008) 538
- [12] Tapp J., et al.: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 060505
- [13] Borisenko S., et al.: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 067002
- [14] Kordyuk A, et al.: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 134513

-
- [15] Borisenko, et al.: *Symmetry* **4** (2012) 251
- [16] Morozov I, et al.: *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 4428
- [17] Medvedev S, et al.: *Nature Mater.* **8** (2009) 630
- [18] Pitcher M, et al.: *Chem Commu.* **45** (2008) 591820
- [19] Sales B, et al.: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 094521
- [20] Takahashi H., et al.: *Nature* **453** (2008) 376
- [21] Lee Ch., et al.: *J. Phys. Soc.* **77** (2008) 083704
- [22] Pietosa J., et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 265701
- [23] Horigane, et al.: *J. Phys. Soc.* **78** (2009) 074718
- [24] Kimber S., et al.: *Nature Materials* **8** (2009) 471
- [25] Guo Y., et al.: *Physical Review B* **86**, (2012) 054523
- [26] Basov, D. y Chubukov, A., *Nature Physics* **7** (2011) 272 .
- [27] Inosov, D., et al.: *Nature Physics* **6** (2009) 178
- [28] Boeri L., Dolgov O., y Golubov A. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008)026403
- [29] Popovich P., et al.: *Phys. Rev. Lett.* **105**(2010) 027003
- [30] Charnukha A., et al.: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 174511
- [31] Shan L., et al.: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 227002
- [32] Malavasi L. y Margadonna S., *Chem. Soc. Rev.* **41**(2012) 3897
- [33] Piers Coleman, *Questions on the theory of iron-based superconductors*, Blog International Center for Theoretical Physics Revisado el 15 de enero 2016 de [http : //ictp2010.blogspot.mx/2010_08_10_archive.html](http://ictp2010.blogspot.mx/2010_08_10_archive.html)
- [34] Katayama, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**(2010) 113702

-
- [35] Kordyuk A., *Low Temp. Phys.* **38**(2012) 888
 - [36] Yeh K., et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.***77** (2008) 152505
 - [37] Bendele et al.: *Phys Rev. B* **81** (2010) 224520
 - [38] Angst M, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 167004
 - [39] Khasanov, et al.: *Phys. Rev. B* **79** (2007) 057007
 - [40] Bugoslavsky Y., et al.: *Physica C* **233** (1994) 67
 - [41] Elbaum L., et al.: *Phys. Rev. Lett.* **69**(1992) 2280
 - [42] Huang, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 142506
 - [43] Wei C, et al.: *Physica C* **260**(1996)130
 - [44] Zhou W. et al.: *Sci. Rep.* **6** (2016) 22278

Capítulo 3

Técnicas experimentales de altas presiones

El estudio de materiales sometidos a altas presiones permite conocer más sobre su estructura y sus propiedades mecánicas y electrónicas. Además, las altas presiones permiten sintetizar compuestos y hasta reproducir las condiciones de presión y temperatura que se presentan en el interior de la Tierra. Para poder alcanzar presiones del orden de GPa es necesario emplear instrumentos llamados *celdas de altas presiones*. Estos dispositivos tienen diferentes capacidades dependiendo del material con el que este fabricado, dando lugar a una gran variedad de instrumentos [1].

3.1. Celdas de altas presiones

Las celdas de presiones fueron creadas por Percy Williams Bridgman durante la primera mitad del siglo XX [2]. El primer diseño consistía en un dispositivo de yunque con dos áreas planas de carburo de tungsteno (WC) que se presionaban una contra otra por medio de un brazo de palanca. Esta celda permitía realizar medidas de resistencia eléctrica y compresibilidad del orden de gigapascales.

Drickamer y su equipo diseñaron las primeras celdas en forma de yunque de ultra altas presiones del orden de kilobar. Esta celda permitía hacer medidas de



Figura 3.1: Celdas tipo Bridgman

resistividad, Mössbauer, DRX y absorción atómica, representando un gran avance ya que permita estudiar las transiciones de fase de algunos materiales así como la síntesis de materiales a temperaturas y presiones extremas. Por otra parte, las técnicas de altas presiones a temperaturas criogénicas permitieron el hallazgo de nuevos superconductores, siendo remarcable que varios elementos se volvían superconductores al aplicarles presión, como es el caso del silicio, fósforo, selenio, telurio, etc.

Las celdas de presión habían dado importantes aportaciones a la ciencia, pero era necesario buscar nuevos materiales que permitieran alcanzar mayores presiones. Es por esta razón que Lawson y Tang [3] comenzaron a usar diamantes. El diamante es el material más duro del planeta y además posee la cualidad de ser transparente a los rayos X y a la luz, lo que permite realizar una gran variedad de técnicas de espectroscopía como Raman, Infrarrojo y Fluorescencia. La celda de diamantes (DAC por sus siglas en inglés) es una microprensa compuesta de dos yunques de diamante que comprimen el material a estudiar, alcanzando una presión del orden de GPa. El diámetro de las caras de los diamantes determina la presión que se ejercerá sobre el material. Las DAC son el instrumento ideal para hacer mediciones de altas presiones por la gran versatilidad de medidas que pueden realizar y por las presiones que pueden alcanzar. Las DAC se pueden dividir de acuerdo a la forma en la que generan la fuerza y los mecanismos que emplean para hacer la alineación, clasificándose principalmente en 5 tipos: NBS, Bassett, Mao-Bell, Syassen-Holzappel y Merrill-Bassett. Más datos sobre cada tipo de celda se presentan en la tabla 3.1.

CELDA	MECANISMO DE ALINEACIÓN	GENERACIÓN DE PRESIÓN	USOS
NBS (Piermarini y Block)	Interferencia de luz usando 3 tornillos	Pistón movable Alcanza 500 Kbar	DRX y espectroscopía
Bassett	Movimiento angular y traslacional	Depende del área del diamante	DRX, microscopía
Mao-Bell	Se giran y trasladan cilindros de WC	Pistones con resortes y palancas	DRX espectroscopía
Syassen-Holzapfel	soportes movidos por llaves inglésas	usa pinzas y pistones (500 Kbar)	DRX, Raman y dispersión de Brillouin
Merril-Bassett	3 tornillos con las placas de diamantes	Uso de tres tornillos	DRX de monocristal

Tabla 3.1: Las celdas de altas presiones se pueden clasificar de acuerdo al mecanismo de generación de presión y de alineación que emplean, lo que les permite alcanzar presiones de diferentes magnitudes.

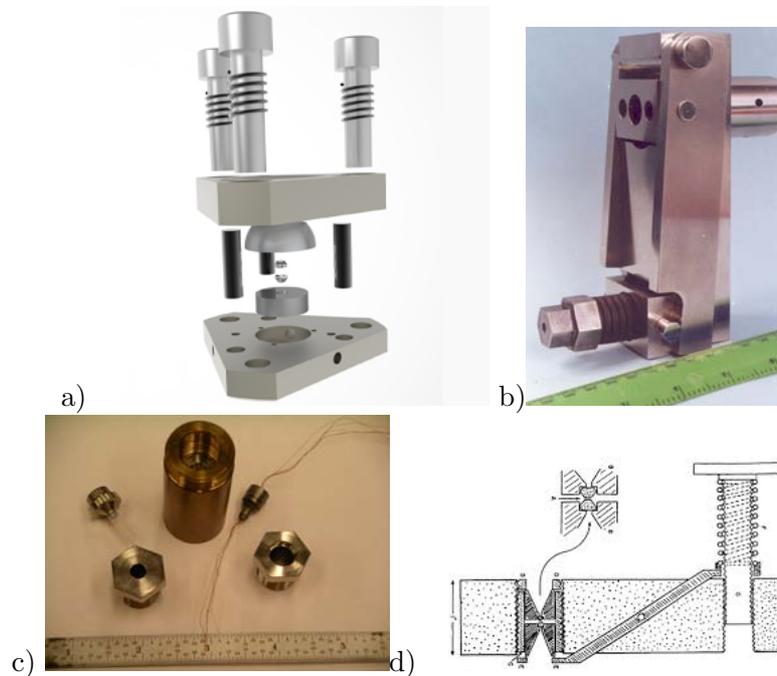


Figura 3.2: Tipos de celdas: a) Celda tipo Merrill-Basset, b) Mao-Bell, c) Bassett y d) NBS

3.2. Elementos de la DAC

Uno de los elementos primordiales en la DAC son los diamantes, los cuáles deben cumplir ciertas características para ser utilizados. Los diamantes usados para altas presiones se dopan con nitrógeno, por lo que su color es amarillo, además de que poseen un corte de brillante, cómo el usado en joyería pero sin la punta para formar un área plana dónde se realizarán las mediciones. Esta cara plana se conoce como culet. Hay dos tipos de cortes para los diamantes: el standard y el brillante. El corte standard se utiliza para alcanzar las mayores presiones y el brillante para medidas de espectroscopía y DRX.

Otro elemento que permite el uso de la DAC es el gasket. Este componente se usa para contener un medio hidrostático y poder hacer medidas cuantitativas. El gasket es una lámina de metal en la que se hace un agujero de un diámetro menor al culet del diamante. Después los diamantes marcan el gasket al ser presionados sobre él. Al proceso de marcar el gasket se le conoce como indentación. El grosor del gasket varia de 0.25-0.20 mm para poder marcar correctamente la indentación. El gasket se monta en la cara plana del diamante inferior con la misma orientación en la que se hizo la indentación. Dentro de la indentación se debe colocar un fluido que sirva cómo medio transmisor de presión que permita que se distribuya en todas direcciones dándoles carácter hidrostático.

Otra función del gasket es actuar cómo un anillo de soporte, previniendo la ruptura de los diamantes por la concentración de esfuerzo en las orillas de las caras del diamante.

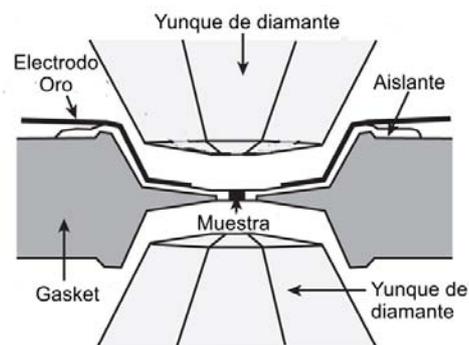


Figura 3.3: Imagen de la configuración de la celda que permite la formación de la indentación del gasket. Los diamantes presionan el gasket que ya fue indentado y perforado previamente. La muestra se debe colocar en el centro de la perforación.

3.2.1. Propiedades magnéticas y superconductoras a altas presiones

Schilling [5] estudió los cambios en las propiedades de los materiales magnéticos al ser sometidos a altas presiones. Para este análisis empleo el parámetro de la separación interatómica promedio (l_p) dado por $l_p = V_a^{1/3}$, donde V_a es el volumen disponible por átomo. Al aumentar la presión sobre un agregado de átomos se disminuye l_p , lo cual provoca que se incremente la conductividad eléctrica porque los niveles atómicos discretos se desdoblán y forman bandas de conducción.

Por otra parte, el momento magnético de los átomos libres se pierde en la mayoría de los casos cuando condensan al estado sólido, preservándolo solamente algunos elementos de las series $4f$, $5f$ y $3d$. Al ejercer una mayor presión sobre el sólido se destruiría completamente su magnetismo. Si analizamos la densidad de carga electrónica de las funciones de onda atómicas se observa que hay un mayor traslape de la densidad de carga electrónica en los elementos $3d$ con respecto a los $4f$, lo cual se refleja en que los primeros conservan mejor su momento magnético. El traslape se cuantifica considerando el parámetro $\sigma = R_{ss}R_{mo}$ [6], en donde R_{ss} es la mitad de la separación interatómica promedio $R_{ss} = l_p/2$ y R_{mo} es el radio máximo en la densidad de carga del orbital magnético. Mientras mayor sea el valor de σ , mayor será el momento magnético que posee el elemento, dejando ver claramente una diferencia entre los elementos magnéticos y los que no lo son. Si el elemento es magnético y se somete a presión entonces σ tiende a disminuir, como es el caso del cerio, europio o cobre metálico. Sin embargo, existe un valor crítico $\sigma = 3.2$ por debajo del cual los elementos magnéticos entrarán a un estado no-magnético pasando por diferentes fenómenos magnéticos. Esto se observa en figura 3.4.

A pesar de que la presión tiende a desaparecer el momento magnético de un sólido, esto cambia cuando hay aleaciones donde las propiedades magnéticas dependen de la simetría estructural.

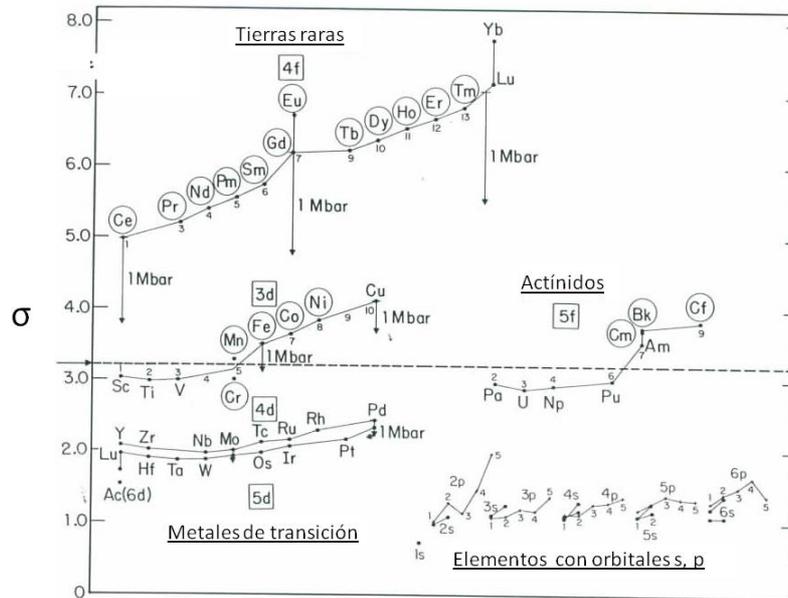


Figura 3.4: Los elementos magnéticos presentan una $\sigma > 3.2$, valor que se representa en la gráfica con una línea punteada, mientras que los no magnéticos se encuentran por debajo de ella. Las flechas indican que al ejercer una presión de 1 Mbar sobre los elementos señalados disminuye el valor de σ . Los elementos encerrados en círculos presentan magnetismo itinerante

Por otra parte, las altas presiones convierten a algunos materiales en superconductores aún cuando a presión ambiente no presentaban este fenómeno, casi duplicando el número de elementos superconductores naturales [7]. En ellos generalmente ocurre una transición de fase estructural que desencadena una transición aislante-metal. Por ejemplo, los semiconductores Si y Ge cambian su estructura tipo diamante por una similar a la del plomo β al aplicarles una presión cercana a las 11 GPa, presentando a su vez características electrónicas típicas de los metales [8]. Pero, por lo general, los materiales superconductores tienden a disminuir su T_C al aumentar la presión. Esto se explica si observamos por ejemplo al Al ($T_C = 1.14K$), Sn ($T_C = 3.73K$) y Pb ($T_C = 7.2K$), donde los electrones de conducción poseen un carácter $s - p$ y al aumentar la presión se incrementa la frecuencia fonónica [9]. Según la teoría BCS hay una relación entre las propiedades electrónicas y fonónicas que cumplen la relación:

$$T_C \cong \langle \omega \rangle e^{\frac{-1}{(V(W)N(E_F))}} \quad (3.1)$$

donde $\langle \omega \rangle$ es la frecuencia promedio de las vibraciones de red (fonónica), $V(W)$ es el potencial atractivo del apareamiento electrónico y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos a nivel de Fermi. Por lo que al aplicar presión al sistema, cambia $N(E_F)$ y la frecuencia de vibraciones de la red disminuyendo el valor de T_C . La interacción de apareamientos $V(W)$ disminuye apreciablemente con el incremento de la frecuencia fonónica, lo cual hace más difícil el acoplamiento de los electrones con los fonones de la red cristalina. Si calculamos la derivada parcial con respecto a la presión, se obtiene que:

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial P} = \frac{1}{T_C} \frac{\partial \ln \langle \omega \rangle}{\partial P} + \frac{\ln \omega}{\partial T_C} \frac{\partial \ln V N(E_F)}{\partial P} \quad (3.2)$$

donde los primeros términos son positivos, así el último término determina el signo de la función. En los metales bajo presión disminuye su $N(E_F)$ y $V(W)$, entonces la razón de cambio de la T_C en función de P es negativa. El principal factor que provoca esto es que el potencial de apareamiento $V(W)$ que disminuye considerablemente debido al incremento de las frecuencias fonónicas, lo que provoca que el acoplamiento electrón fonón sea más difícil. Por lo que tal y como ocurre en los experimentos, $\partial \ln(T_c)/\partial P = (1/T_c)(\partial T_C)/\partial P$ aumenta al disminuir T_C [10]. En los metales de transición superconductores $N(E_F)$ puede aumentar o disminuir considerablemente debido a la estructura altamente estrecha de la banda d y a la transferencia $s - d$ inducida por presión, así la razón de cambio puede ser negativa, o positiva, o variar de manera anómala. Por ejemplo, el comportamiento de $T_C(P)$ del silicio es lineal a presiones menores de los 30 GPa , mientras que a mayor presión el comportamiento deja de ser monótono [11].

3.2.2. Aplicación de las altas presiones

La celda de diamantes ha sido ampliamente usada por geólogos para probar condiciones extremas de temperatura y presión en su estudio de minerales y fluidos del interior de la Tierra. Es por esto que se ha llegado a conocer la temperatura de fusión del hierro en el interior de la Tierra, lo que ha resuelto preguntas fundamentales sobre

geodinámica, evolución termal y calentamiento de nuestro planeta.

Como se ha mencionado anteriormente, la celda de diamantes puede sintetizar nuevos materiales. Uno de ellos es el N_2 que hace la transición a una forma cúbica con enlace simple al calentarlo con láser bajo altas presiones. Esto fue predicho en los años veintes por McMahan y LeSar y tiene un potencial enorme para producir energía [12]. También se han logrado sintetizar esferas de diamantes calentando a 2500 K metano $C_{18}H_{38}$ y $C_{19}H_{40}$ con una presión de 20 GPa.

La síntesis de altas presiones a escala industrial es aplicada para obtener diamantes sintéticos y nitruro de boro cúbico, los cuales son unos abrasivos muy fuertes que permiten cortar metales y cerámicos. Recientemente, la ciencia de las altas presiones ha evolucionado y permite realizar experimentos que antes solo eran soñados. Por ejemplo, ha permitido el descubrimiento de la química de estado sólido de elementos ligeros con moléculas de gas como CO_2 , N_2 y N_2O . Estos materiales en condiciones de altas temperaturas y presiones reaccionan para generar estructuras de minerales iónicos [13].

Referencias

- [1] Schilling J, *J. Phys. Chem Solids* 59 (1998) 553-568
- [2] Jayaraman, A , *Rev. Mod. Phys.*, 55 (1983) 65
- [3] Lawson, A. W., and T. Y. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* 21, **815** (1950).
- [4] Boehler, R, *Materials Today*, November (2005) 34
- [5] Schilling J, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 22 (1984)
- [6] Schilling J, *Physics of Solids Under high Pressure*, edit North-Holland, Amsterdam, 1981 p345
- [7] Jamieson, J. C., *Science*, 139 (1993) 762
- [8] Hu, J. Z., I. L. Spain, *Solid State Commun*, 51 (1984)263
- [9] Eiling A., Schilling J. S., *J. Phys. F.*, 11(1981) 623
- [10] Schilling, J. S., *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol III, ed. D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, p. 59
- [11] Erskine D, et al, , *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987) 406
- [12] McMahan, A K y LeSar, R, *Phus. Rev. Lett.* 54 (1985) 1929
- [13] Paul F. McMillan, *Nature Materials* 1, 19 - 25 (2002)

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4.0.1. Caracterización estructural

Las muestras se sintetizaron por medio de reacción de estado sólido. Se mezclaron y pulverizaron cantidades estequiométricas de Se (polvo, Alfa Aesar, 99.99%), Te (polvo, Alfa Aesar, 99.999%) y Fe (piezas, Merck, 99.999%) en un mortero de ágata. El polvo resultante se empastilló y se introdujo en un tubo de cuarzo al vacío a 1000° durante 40 h. Posteriormente, se enfría a $10^\circ\text{C}/\text{h}$ siguiendo un procedimiento similar al publicado en la literatura [1].

Una parte de las muestras obtenidas se pulverizaron en un mortero de ágata y se caracterizaron usando difracción de Rayos X de polvo en el difractómetro D5000-Siemens con radiación $\text{Co} - K\alpha$. Con el fin de disminuir la cantidad de direcciones preferenciales, se colocó cinta doble cara en un portamuestras de vidrio redondo y se distribuyó al azar el polvo de la muestra sobre ella. Se identificaron las fases contenidas por medio del programa Match! versión 1.9 [2] y la base de datos PDF2.

Una vez detectadas todas las fases involucradas se realizó refinamiento por el método de Rietveld con el programa FullProf [3].

En 1969, Rietveld diseñó un método a través del cual se ajusta el perfil del patrón de difracción en polvos asumiendo que está conformado por la suma de varias reflexiones de Bragg modeladas con una función Gaussiana. El método involucra calcular la función de intensidades Y_i a cada valor del ángulo de Bragg y compararlos con los valores observados.

La función Y_i mide la contribución de la intensidad en el punto $(2\theta)_i$ y puede ser calculado con:

$$Y_i = W_{i,k} F_k^2$$

donde $W_{i,k}$ proporciona la contribución de la intensidad del pico de Bragg en la posición $(2\theta)_k$ del perfil en el punto $(2\theta)_i$ y F_k es el factor de estructura para la reflexión de Bragg K -ésima.

Para refinar la forma de las reflexiones se empleó una función Pseudo-Voigt [4] que está conformada por una función Lorentziana y una Gaussiana. Esto permite tener un perfil más exacto de la reflexión ya que la primera puede modelar mejor el ensanchamiento producido por el tamaño del grano, mientras que la segunda describe adecuadamente la forma de las reflexiones debido a factores instrumentales. La función Pseudo-Voigt se define como:

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (4.1)$$

donde L es una función Lorentziana dada por:

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[\frac{1}{1 + C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_2^k} \right] \quad (4.2)$$

donde G es una Gaussiana dada por:

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_2^k] \quad (4.3)$$

y η define el perfil del pico entre las formas límite de Gaussiana ($\eta = 0$) y Lorentziana ($\eta = 1$) y se obtiene al refinar los valores NA y NB de:

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad (4.4)$$

mientras que:

$$C_0 = 4Ln2 \quad (4.5)$$

$$C_1 = 4 \quad (4.6)$$

H_k es el ancho a media altura (FWMH) y su valor completo se modela con:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.7)$$

donde U, V, W se refinan.

Por otra parte, es necesario considerar la contribución de fondo provocada por el equipo. En este caso, el fondo de la señal del difractograma se modela interpolando 22 puntos previamente seleccionados.

La muestra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ tiende a formar láminas, por lo que se pueden exfoliar fácilmente. Una de las láminas de $0.44 \times 0.89 \times 0.05 \text{ mm}^3$ se observó en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) de la marca JEOL modelo JSM 7600F. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios y retrodispersados al mismo tiempo para diferenciar las partes que corresponden a cada fase y cuales se deben a la morfología de la superficie de la muestra. También se hizo Análisis Elemental (EDX) en distintos lugares de la superficie para determinar la composición aproximada de la muestra. Este análisis se repitió en diferentes muestras bajo las mismas condiciones experimentales.

4.0.2. Propiedades superconductoras y magnéticas

Medidas de resistividad en función de la temperatura

Un material superconductor está caracterizado por dos propiedades cuando se encuentra por debajo de su temperatura crítica T_C : es un conductor perfecto ($\rho \sim 0$) y presenta diamagnetismo perfecto, es decir $\chi < 0$. Por esta razón, después de realizar la caracterización estructural de la muestra se procedió a estudiar las propiedades superconductoras y magnéticas por medio del PPMS (por sus siglas en inglés Physical Property Measurement System) y MPMS (Magnetic Properties Measurement System), ambos de la marca Quantum Design. El PPMS es un equipo que mide transporte térmico, magnetometría, capacidad calorífica, resistividad, transporte AC y que además permite introducir dispositivos para realizar medidas con altas presiones. En esta investigación,

nuestro interés está en medir resistividad eléctrica de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ aplicando diferentes presiones externas.

La resistividad eléctrica (ρ) determina cómo se opone el material al flujo de la corriente y sus unidades están en definidas en Ωm . Si un material tiene una resistividad pequeña, permite que le flojo de electrones fluya libremente, por lo que se conoce como un material conductor pero si sus valores de resistividad son altos, entonces el material es un aislante. La resistividad de un material es una propiedad que depende de la temperatura por lo que equipos como el PPMS permiten medir este valor mientras se varía la temperatura, denominando estas mediciones como $\rho(T)$. En un metal ρ aumenta con la temperatura, mientras que en un semiconductor ρ disminuye al aumentar la temperatura.

Existen diversas técnicas para realizar mediciones de resistividad, pero en este estudio se empleó la técnica de las cuatro puntas. Esta técnica consiste en colocar cuatro contactos sobre la muestra, tal y como se muestra en la fig.4.1. Mientras dos de los contactos se colocan en los extremos para aplicar una corriente, los otros dos miden el voltaje entre ellos. De esta forma, el voltímetro solo mide el voltaje sobre el material, sin incluir la resistencia del contacto ni la de los cables. Sin embargo, los materiales de las puntas deben ser buenos conductores eléctricos ($\rho < 20n\Omega m$), por lo que se usa cobre, oro o aluminio. Con esta técnica, la resistividad se calcula con la fórmula: $\rho = VA/IL$, donde V es el voltaje, A el área eficaz por la que pasa la corriente, L la separación entre las líneas de voltaje e I es la corriente.

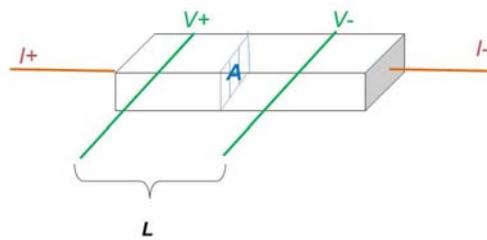


Figura 4.1: Medición de resistividad en una muestra con forma de prisma rectangular. Se aplica una corriente con los alambres de los extremos I^+ y I^- , mientras que se mide el voltaje en los alambres del centro V^+ y V^- . Para poder calcular la resistividad es necesario medir la sección transversal de la muestra A y la distancia L entre los alambres V^+ y V^- .

Como se mencionó en los Antecedentes, las propiedades electrónicas y

superconductoras del compuesto $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ se modifican al aplicar presiones externas, por lo que se realizaron mediciones usando una celda de diamantes (DAC) e introduciéndola en el PPMS. La DAC que se empleó es de la marca cryo DAC-PPMS [7] con yunques de diamantes con un culet de $750 \mu m$. La celda está fabricada de CuBe con un diámetro de 24 mm y una altura de 48 mm y tiene la forma mostrada en la fig. 4.2. De acuerdo al fabricante, esta celda soporta una presión máxima de 20 GPa [9].



Figura 4.2: Celda de diamantes de la marca Quantum Design. En el lado izquierdo la DAC se encuentra cerrada. La presión se ejerce al girar los tornillos de la parte superior de la DAC. En el lado derecho se observa el interior de la DAC dónde se puede apreciar el gasket montado en la parte superior.

Para poder realizar mediciones cuasi-hidroestáticas se debe crear una pequeña cámara que contenga la presión perforando un agujero ($\varnothing = 200 \mu m$) centrado en un gasket. Un gasket es una lámina de CuBe de $\varnothing = 5 mm$ y espesor de $0.4 mm$ [11]. Este tiene como función soportar los bordes de los diamantes evitando que se fracturen al aplicar una presión, además de que se convierte en la cámara que contiene el fluido que permite aplicar presión cuasi-hidroestática en la muestra [12]. El gasket está en contacto con la celda a través de un alambre que está pegado en ambas superficies con pintura de plata, lo que permite determinar si las conexiones eléctricas entran en contacto con él, indicando que la medición es inválida.

Posteriormente, se ejerce sobre el gasket una presión mayor a la que se pretende someter la muestra durante el experimento, de tal manera que se marque la cara del diamante. A este proceso se le conoce como indentación y se ilustra en la fig. 4.3. Sobre la indentación se coloca una capa de Al_2O_3 de $15 - 25 \mu m$ de espesor como aislante eléctrico

y una capa de MgO o $NaCl$ como medio transmisor de presión.

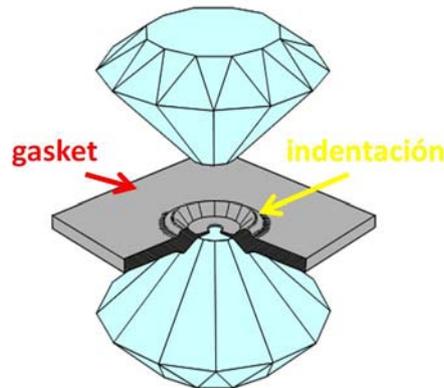


Figura 4.3: Se crea la indentación del gasket al aplicar presión con dos diamantes sobre la lámina de CuBe

Los contactos no deben hacer corto circuito con el gasket para poder realizar las medidas de $\rho(T)$ correctamente, por lo que el gasket se aísla cubriéndolo con cianocrilato (pegamento marca kola-loka) y se montan los cuatro contactos sobre la muestra. Existen diferentes técnicas para realizar los contactos para las mediciones de RT en celdas de diamantes, las cuales van desde litografía, películas delgadas [13], hasta las más complicadas que usan alambres de unas cuantas micras de espesor [14]. En este caso se emplearon alambres de oro o aluminio con $\varnothing = 50\mu m$, cuya plasticidad permite que se deformen con la presión aplicada en lugar de romperse. Es recomendable colocar láminas de aluminio debajo de los alambres con el fin de evitar que se rompan en los bordes del diamante y, en caso de hacerlo, no se pierda la continuidad de la corriente eléctrica. Las puntas de los alambres se colocan sobre la muestra de tal manera que los que están en los extremos sirvan para aplicar una corriente y los dos centrales miden voltaje, tal y como se muestra en la fig. 4.4.

Las mediciones de $\rho(T)$ se repitieron a diferentes presiones girando los tornillos superiores de la celda. Con el fin de conocer la presión a la que es sometida la muestra se usa Pb. El Pb es superconductor a 7.2 K y su T_C varía linealmente con la presión, lo que lo convierte en el manómetro ideal para bajas temperaturas. Se colocó un pedazo de Pb, se midió $R(T)$ por el método de las cuatro puntas y se calculó la presión usando la expresión [15]:

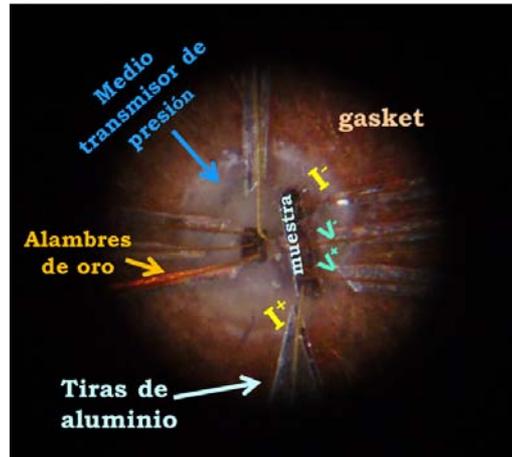


Figura 4.4: Configuración de contactos en la celda de diamantes. Del lado superior izquierdo se observa el Pb que es empleado como manómetro mientras que del lado derecho se encuentra la muestra. Los alambres de oro con los que se realizan las conexiones llevan tiras de aluminio con el fin de evitar que se rompan con facilidad.

$$T_C(P) = T_C(0) - (0.365 \pm 0.003)P \quad (4.8)$$

Esta ecuación funciona correctamente hasta los 13 GPa dónde la estructura cristalina del Pb cambia de FCC a HCP, por lo que el comportamiento de $T_C(P)$ deja de ser lineal [16].

Medidas de Magnetización en función de la temperatura

Una vez que se obtuvieron las medidas de $\rho(T)$, se usó el MPMS para obtener la susceptibilidad magnética $\chi(T)$. Se midió magnetización en función de la temperatura $M(T)$ de 2 K a 16 K y empleando un campo pequeño $H = 10$ Oe para cancelar cualquier campo remanente en la muestra. Las medidas de magnetización se realizaron en dos modos: Zero Field Cooled (*ZFC*) y Field Cooled (*FC*). En el modo *ZFC* primero enfría la muestra, se aplica un campo muy pequeño y se incrementa la temperatura mientras se mide la Magnetización. Por otra parte, en el modo *FC* se mide la Magnetización de una muestra mientras se disminuye la temperatura [17]. Con estos datos se calculó la susceptibilidad molar usando la relación:

$$\chi = \frac{M}{Hn} \quad (4.9)$$

donde M es la magnetización, H el campo magnético aplicado y n es el número de moles.

La forma de las muestras usadas se aproxima a la de un prisma rectangular, por lo que es necesario hacer una corrección en la magnetización medida. Esta corrección se conoce como factor de Demagnetización y ,de acuerdo a las medidas de la muestra y la forma en la que se aplicó el campo magnético, su valor es $D_z = 0.826$ [18] [19].

La susceptibilidad es resultado de la combinación lineal de las contribuciones magnéticas de todas las partes de la muestra. Esto permite conocer el porcentaje de la muestra que es superconductora calculando la Fracción Meissner con la siguiente ecuación [5]:

$$FM = 4\pi d \frac{M}{mH} \times 100\% \quad (4.10)$$

En dónde FM es la fracción Meissner, d es la densidad del compuesto $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ es 6.06 g/cm^3 , M es la magnetización en emu, m es la masa de la muestra en gramos y H es el campo aplicado en Oe.

Medidas de Magnetización en función del campo

En un superconductor hay otros parámetros que se utilizan para caracterizarlos, como son los campos críticos y los parámetros de Ginzburg Landau [6].

Existen dos tipos de superconductores, los tipo I y los tipo II. Los superconductores de tipo I expulsan el campo magnético (efecto Meissner) hasta un campo crítico H_C donde el campo magnético atraviesa al material y la superconductividad se destruye. Los superconductores de tipo II tienen dos campos críticos, el campo crítico inferior H_{C1} y el campo crítico superior H_{C2} . Estos superconductores primero expulsan los campos magnéticos hasta alcanzar H_{C1} . Al incrementar el campo magnético se forma un estado mixto donde pueden entrar líneas de campo magnético por los llamados vórtices. Si se incrementa aún más el campo magnético se incrementan los vórtices hasta que al alcanzar H_{C2} se destruye la superconductividad. Esto se puede apreciar en la fig. 4.5.

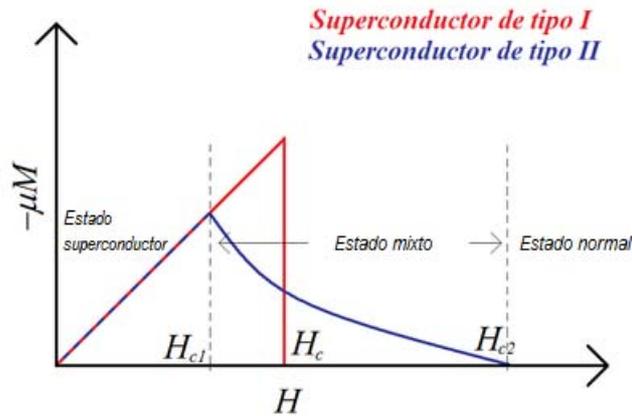


Figura 4.5: Campos críticos de superconductores tipo I y II. Entre los campos críticos H_{C1} y H_{C2} de un superconductor tipo II se encuentra un estado vórtice en el que penetran algunas líneas de campo.

Para poder calcular los campos críticos existen varios métodos, pero uno de los más directos es usando mediciones de magnetización en función del campo $M(H)$. H_{C1} se determina como el punto en el que los valores negativos de magnetización dejan de seguir un comportamiento lineal, mientras que el campo crítico superior es el punto en el que el material deja de ser diamagnético.

Se obtuvieron los campos críticos de las medidas de $M(H)$ a diferentes temperaturas. Con todos estos valores se obtiene una gráfica y se determinó $H_{C1}(0)$ usando la siguiente función.

$$H_{C1}(T) = H_{C1}(0)(1 - (T/T_C)^2) \quad (4.11)$$

donde T es la temperatura en la que se realizó la medición.

Los valores de $H_{C2}(0)$ se pueden determinar a partir de la fórmula de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH)[23]:

$$H_{C2}(0) = -0.693T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} \quad (4.12)$$

donde $\frac{dH_{c2}}{dT}$ es la pendiente de la curva $H_{c2}(T)$ cerca de la T_c .

Una vez calculados los campos críticos, es posible obtener los valores de los parámetros de Ginzburg-Landau. En 1950, Ginzburg y Landau crearon una teoría fenomenológica que explica las propiedades macroscópicas de un superconductor a partir de los principios de la termodinámica [20]. Usando esta teoría se pueden determinar los parámetros superconductores que permiten caracterizar y comprender más a fondo los materiales superconductores. Estos parámetros son:

Longitud de Coherencia ξ Es la distancia a la cual la concentración de electrones superconductores no cambia drásticamente al variar el campo magnético. Matemáticamente se define como:

$$\xi = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(0)}} \quad (4.13)$$

donde ϕ_0 es el cuanto de flujo.

Longitud de Penetración λ Mide la distancia que puede penetrar un campo magnético a un superconductor, tal y cómo se observa en la fig. 4.6.

$$\lambda = (\epsilon_0 m c^2 / n q^2)^{1/2} \quad (4.14)$$

donde q es la carga y m es la masa en la concentración n .

Parámetro Ginzburg-Landau κ Este parámetro relaciona la longitud de coherencia (ξ) y la de penetración (λ) permitiéndonos saber si se trata de un superconductor del tipo I cuando su valor es inferior a $1/\sqrt{2}$ o si se trata de un superconductor del tipo II cuando su valor es mayor.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (4.15)$$

Una vez que se caracterizaron las propiedades superconductoras del $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ se procedió a realizar mediciones de magnetización aplicando una presión externa por medio de una celda de pistones (CP).

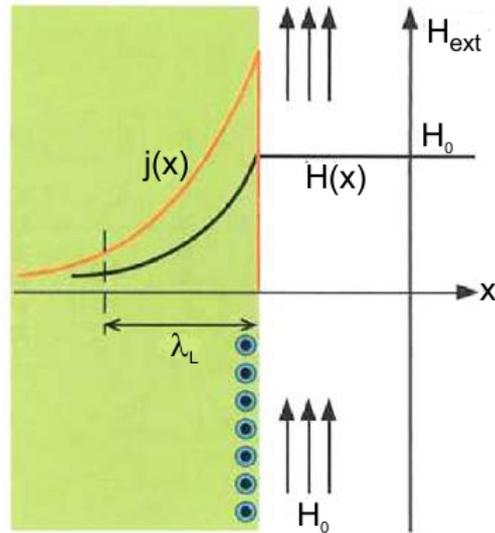


Figura 4.6: La longitud de Penetración es la distancia que puede penetrar un campo magnético dentro de un superconductor

A diferencia de la DAC, la celda de pistones para medidas magnéticas no tiene diamantes y usa un sistema de pistones de cobre-berilio (CuBe) para ejercer presión sobre la muestra. Por esta razón, las presiones alcanzadas por esta celda son menores a 1 GPa. Para ejercer presión hidrostática sobre la muestra se emplea un medio transmisor de presión. Éste es un material cuyas propiedades mecánicas permiten distribuir la presión de una forma hidrostática sobre la muestra, aún cuando este sometido a bajas temperaturas. Por lo general los gases son los mejores medios transmisores de presión, pero su manejo es tan complicado que la mayoría de las veces se opta por usar algún líquido.

En nuestros experimentos se empleó una CP de CuBe de la marca Quantum Design, plomo como manómetro y aceite Daphne 7373 como medio transmisor de presión, siguiendo la configuración de la figura 4.7. Cabe aclarar que a las mediciones se restó la contribución magnética de la celda, por lo que es posible medir las propiedades magnéticas de la muestra.

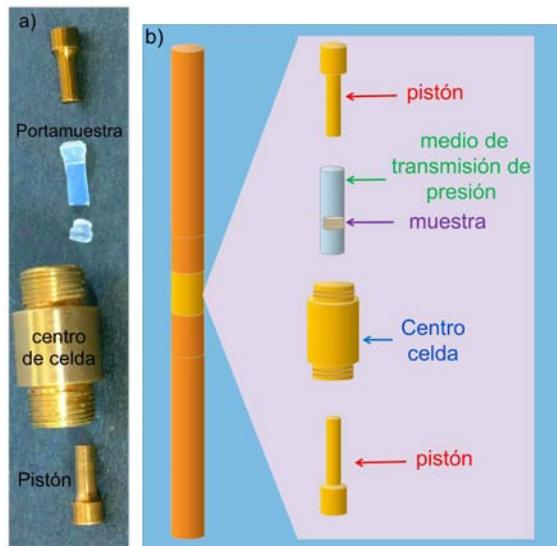


Figura 4.7: a) Centro de la celda de presiones de pistones de Quantum Design. b) Diagrama de los componentes de la celda: pistones, medio trasmisor de presión y muestra.

Referencias

- [1] Velasco-Soto D., et al.: *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 7E138
- [2] Brandenburg K., et al.: *Match!* v. 1.9, Crystal Impact, (2005)
- [3] Rodríguez-Carvajal, J., *Physica B*, **192** (1993) 55
- [4] Van L. y Yelon, J., *Appl. Cryst.*, **17** (1984) 47
- [5] Lai C. C., Lin T. Y., *Chin. J. Phys.*, **28** (1990) 4
- [6] Li L. F., et al.: *Physica C*, **470** (2010) 313
- [7] Diacell cryoDAC-PPMS User Guide, Issue 1, October 2007, P/N P00487
- [8] Werthamer N. R., Helfand E. y Hohenber P., *Phys. Rev* **147** (1966) 295
- [9] Dunstan y Spain, *J. Phys. E: Sci. Instrum*, **22** (1989) 913
- [10] Chunxiao Gao, et al.: *Rev Sci Instrum*, **76** (2005) 083912
- [11] Reichlin R., *Rev. Sci. Instrum*, **54** (1983) 1674
- [12] Spain I. y Dunstan D., *J. Phys. E: Sci. Instrum*, **22** (1989) 923
- [13] Catlege S., et al.: *J. Phys. Condens. Matter*, **9** (1997) L67
- [14] Erskine D., Yu P. y Martinez G., *Rev Sci Instrum* **58** (1987) 406
- [15] Eiling A. y Schilling S., *J Phys F Metal Phys*, **44** (1981) 623
- [16] Bireckoven B. y Wittig J., *J. Phys. E: Sci. Instrum*, **21** (1988) 841

-
- [17] Clem J. y Hao Z., *Phys. Rev. B*, **48** 18 (1993) 13774
- [18] Amikam A., *J. Appl Phys*, **83** (1998) 3432
- [19] Dajerowski, D., et al.: *New J. Chem.* **35** (2011) 1320
- [20] Ashcroft N. y Mermin N., *Solid State Physics*, Thomson Learning (1985)

Capítulo 5

Resultados y Análisis

5.0.1. Caracterización estructural por DRX de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$

Se realizó el análisis de difracción de rayos X en la muestra antes de ser sometida a una presión externa y se determinó que la fase prioritaria corresponde a la fórmula empírica $FeSe_{0.44}Te_{0.56}$ (tarjeta ICSD 421334)[1], con simetría tetragonal y grupo espacial $P4/nmm$, tal como se muestra en la figura 5.1. Otro dato a destacar es que la intensidad en algunas de las reflexiones no corresponden con la reportada, sugiriendo orientación preferencial en los planos de la estructura cristalina que forman la familia $\langle 001 \rangle$. También se encontraron reflexiones correspondientes a $FeSe$ con simetría hexagonal (tarjeta ICSD 53541), la cual no presenta superconductividad [2] y no afectan el resto de nuestras mediciones.

Analizando el diagrama de fases de Fe_xSe [3] de la fig 5.2, se puede observar que la concentración de Se y Fe en las fases $\alpha - Fe_{1+\delta}Se$ y $\beta - Fe_{1+\delta}Se$ es la misma, solo que la fase α es más estable a bajas temperaturas, por lo que al enfriar se alcanzan las condiciones que favorecen la formación de trazas de la fase hexagonal de $FeSe$, complicando la eliminación de estas impurezas.

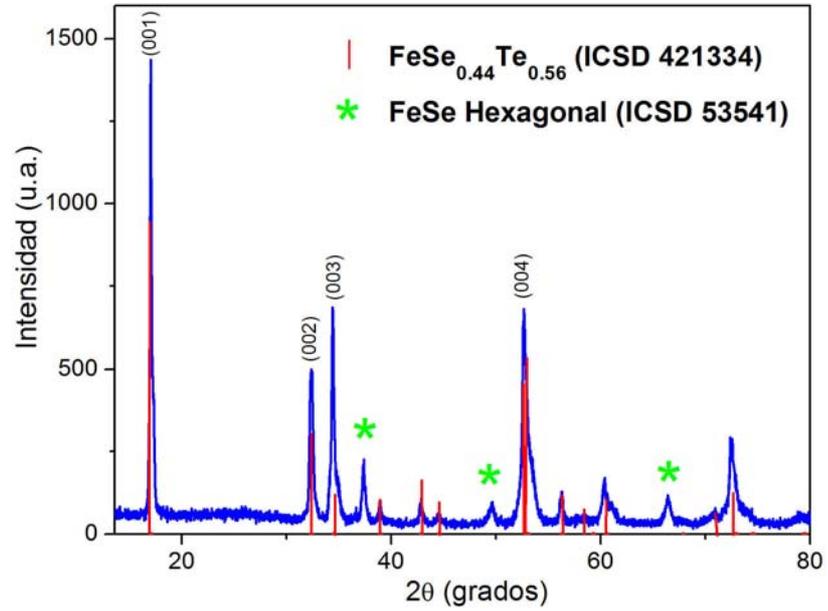


Figura 5.1: En el patrón de difracción de la muestra sin compactar (puntos azules) se determinó que fase prioritaria corresponde a la fórmula empírica es $\text{FeSe}_{0.44}\text{Te}_{0.56}$ (líneas rojas). Se detectaron reflexiones de la fase no superconductora FeSe – *hexagonal* marcadas con asterisco.

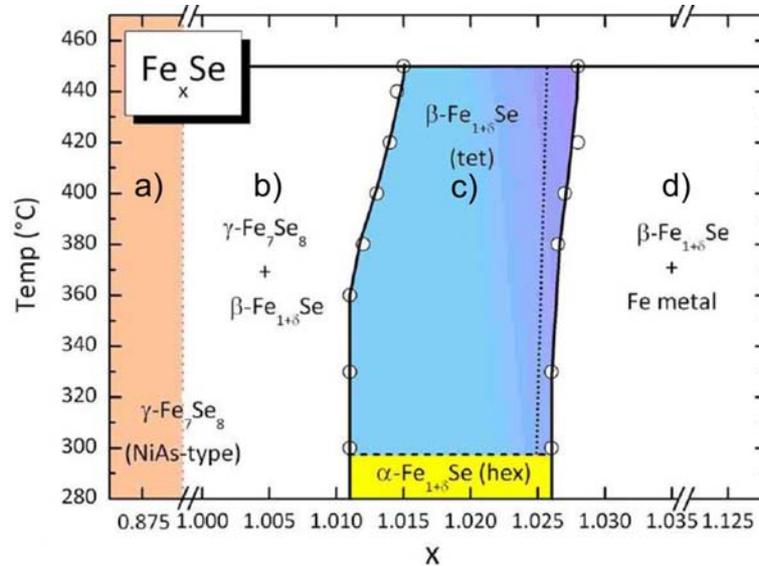


Figura 5.2: Diagrama de fases del sistema $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$. A temperaturas por debajo de los 300° C en la zona c) azul, $\beta\text{-FeSe}$ se convierte lentamente a $\alpha\text{-FeSe}$, cambiando de estructura tetragonal a hexagonal.

Una vez que se identificaron todas las fases de la muestra, se realizó refinamiento por el método de Rietveld con el programa Fullprof 2016 [4] mostrado en la fig. 5.3 . Los principales resultados de este análisis se describen en la tabla 5.1, donde se proporciona información sobre los parámetros de red, la orientación preferencial y el porcentaje en peso de cada una de las fases contenidas en la muestra. El refinamiento indicó que el 98.48(7) % de peso de la muestra corresponde a $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ mientras que solo el 1.52(3) % es $FeSe$, por lo que se pueden considerar a esta segunda fase como trazas.

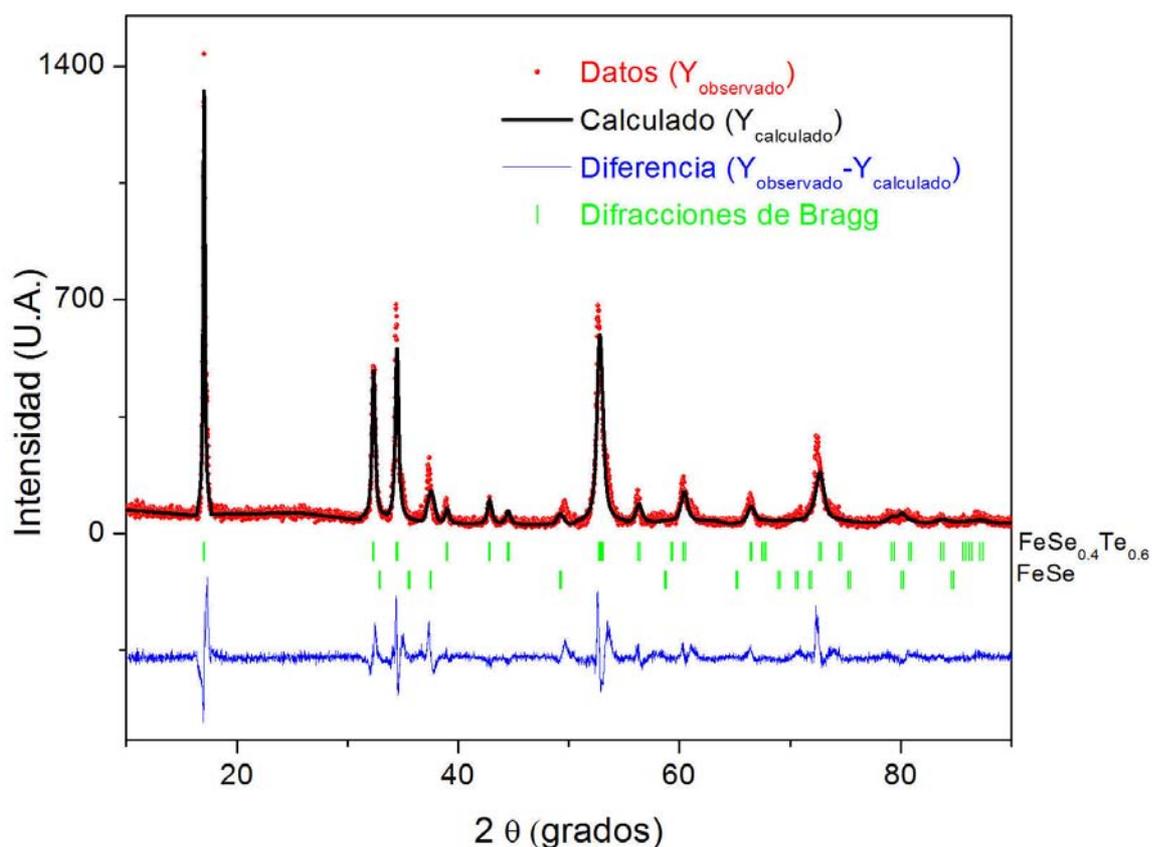


Figura 5.3: Resultados del refinamiento de la muestra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Los puntos rojos corresponden a los datos obtenidos experimentalmente, mientras que la línea es el patrón calculado y la línea azul es la diferencia entre los dos. Las posiciones de Bragg de las dos fases: $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ y $FeSe$ se representan con las líneas verdes.

En el refinamiento se empleó una función Pseudo-Voight para modelar las reflexiones, pero debido a que su intensidad no concuerda con los valores reportados fue

	Fase 1	Reportados	Fase 2
Fórmula empírica	$FeSe_{0.45}Te_{0.55}$	$FeSe_{0.45}Te_{0.55}$	$FeSe$
Grupo espacial	$P4/nmm$	$P4/nmm$	$P6_3/mmm$
$a = b$	$3.793(2)\text{Å}$	$3.7996(2)\text{Å}$	$3.650(2)\text{Å}$
c	$6.042(7)\text{Å}$	$5.9895(6)\text{Å}$	$5.860(1)\text{Å}$
Volumen celda	$86.944(6)\text{Å}^3$	$86.47(1)\text{Å}^3$	$67.610(5)\text{Å}^3$
Plano orientado	001		113
G_1	$-8.583(8)$		$-11.152(2)$
G_2	$0.0254(1)$		$0.0387(9)$
Porcentaje en peso contenido en la muestra	$98.48(7)\%$		$1.52(3)\%$

Tabla 5.1: Resultados del refinamiento de los parámetros de red de las fases $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ y $FeSe$. Entre paréntesis se muestra el error asociado a cada dato refinado.

necesario emplear una función que modela la orientación preferencial en las dos fases, la cual está dada por:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2)e^{G_1\alpha_h^2} \quad (5.1)$$

donde α_h es el ángulo entre el vector de dispersión y el vector normal al cristal, G_1 indica la forma de la muestra, mientras que G_2 proporciona el porcentaje de la muestra que no está orientada, indicando que una muestra totalmente orientada tendrá el valor de $G_2 = 0$ y una muestra no orientada tiene $G_2 = 1$. De acuerdo a los resultados obtenidos, $G_1 = -8.583(8)$ lo cual es menor a 1 y se puede asociar con la tendencia de la muestra a formar estructuras alargadas. Por otra parte, $G_2 = 0.0254(1)$ por lo que al ser G_2 del orden de centésimas indica que mas del 99% de la muestra se encuentra orientada.

La fase $FeSe$ también se encuentra orientada, por lo que sus reflexiones aparentan que hay un mayor porcentaje de la fase. El valor de $G_2 = 0.0387(9)$ para la fase $FeSe$ representando que la mayor parte de la muestra se encuentra orientada.

Los parámetro de red calculados disminuyeron ligeramente con respecto a los reportados, lo que repercute en que el volumen de la celda unitaria se reduzca en menos del 1%, tal y como se muestra en la tabla 5.1. Sin embargo, esto no altera las posiciones atómicas de una manera significativa, lo que se ve reflejado en la tabla 5.2. Al refinar el factor de ocupación, se puede estimar que la fórmula empírica es $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$.

FASE	ÁTOMO	X	Y	Z	OCUPACIÓN
$FeSe_{0.45}Te_{0.55}$	Fe	3/4	1/4	0	1
	Se	1/4	1/4	0.277(9)	0.45
	Te	1/4	1/4	0.265(6)	0.55
$FeSe$	Fe	0	0	0	1
	Se	1/3	2/3	1/4	1

Tabla 5.2: Posiciones atómicas refinadas de las fases $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ y $FeSe$

La muestra se pulverizó mostrando una tendencia a formar placas que pueden ser separadas fácilmente por exfoliación mecánica. Se tomaron algunas de estas placas y se realizaron imágenes de electrones retrodispersados (BE) en SEM. Estas imágenes revelan estructuras láminares que reiteran que la muestra está altamente orientada en una dirección preferencial. Esto se observa tanto en aumentos de 500 X como a 2500 X de la fig. 5.4.

En las imágenes de electrones retrodispersados (BE) de la fig. 5.4 se pueden apreciar dos coloraciones: gris oscuro y gris claro. Con estudios de EDS se detectó que las zonas grises claro representan zonas ricas en telurio, lo que concuerda con los estudios realizados por el grupo de Pimentel [5]. Por otra parte, las zonas de color gris oscuro sugieren que tienen una concentración diferente, por lo que muestras fueron analizadas con electrones secundarios (SE) para comparar las señales de BE con las provocadas por la superficie de la muestra. Estas imágenes mostraron que los cambios en la coloración son ocasionadas por la morfología de la superficie de la muestra, reiterando que la muestra es homogénea. Esto se puede distinguir con mayor claridad al traslapar las imágenes $SE + BE$ y distinguir una similitud entre ambas señales. La fase de $FeSe$ tiene los mismos elementos que la fase prioritaria, por lo que no es posible distinguirla por esta técnica.

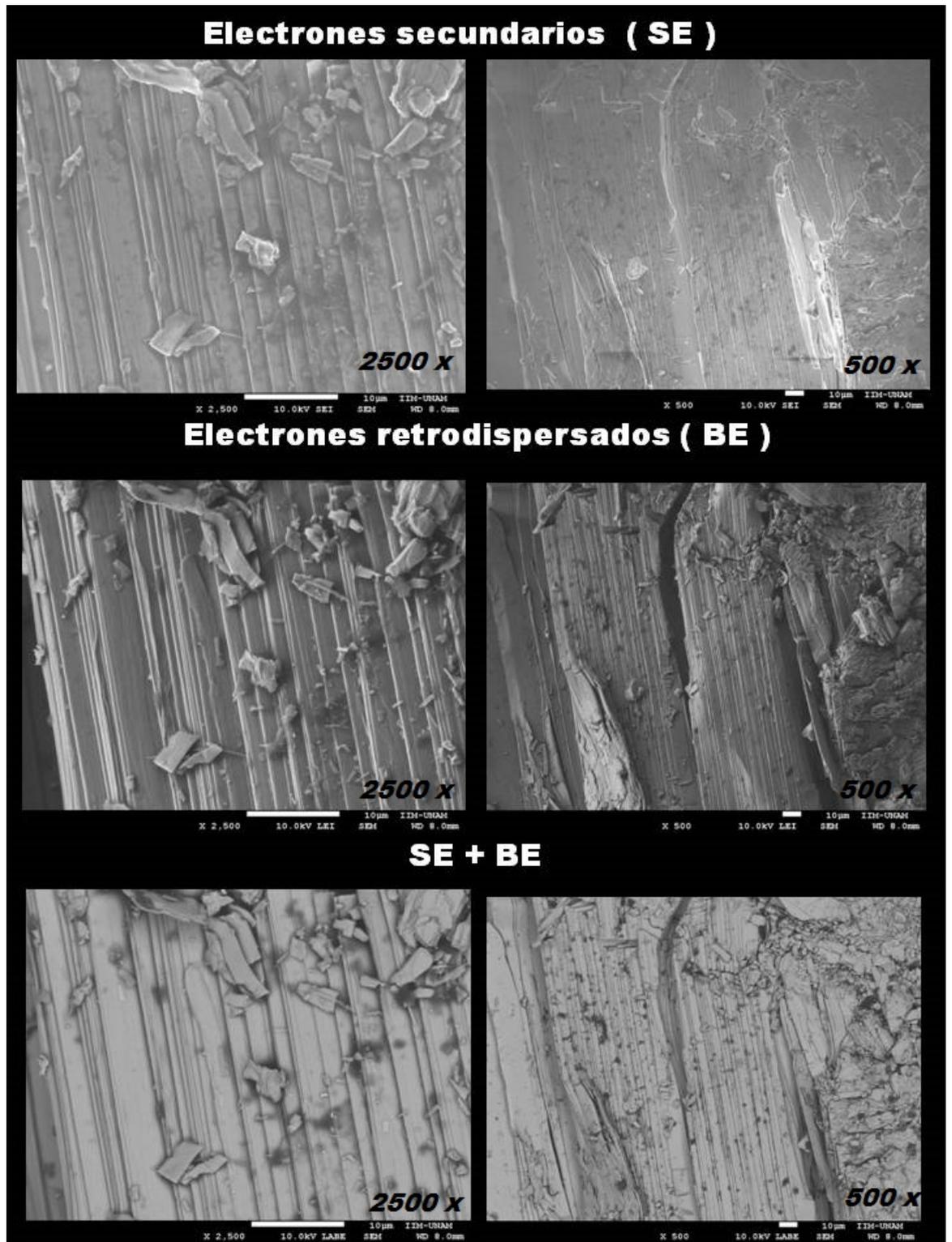


Figura 5.4: Imágenes de electrones secundarios (SE), retrodispersados (BE) y la combinación de ambos ($SE + BE$) tomados con SEM. A la derecha tenemos una ampliación de 500 X y a la izquierda de 2500 X. En las imágenes se observan estructuras laminares homogéneas que componen la muestra.

El siguiente paso fue realizar un análisis de EDS-SEM en diferentes zonas de la muestra para definir su composición promedio. En el espectro de EDS mostrado en la fig. 5.5 se observan que los picos corresponden exclusivamente a los componentes de la muestra, es decir, a Fe, Se y Te. Los picos a baja energía pertenecen a carbono y oxígeno, los cuáles son intrínsecos de esta técnica. El porcentaje atómico de los componentes de la muestra fue muy similar en todas las zonas analizadas, por lo que se corroboró que la muestra es homogénea. El resultado arrojó que la muestra tiene la composición promedio $Fe_{1.09}Se_{0.45}Te_{0.55}$, siendo consistente con lo obtenido en difracción de rayos X y SEM.

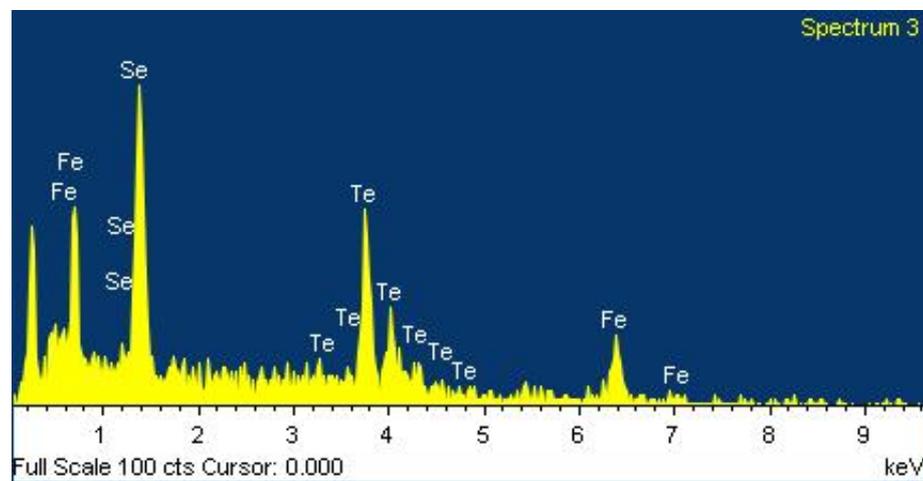


Figura 5.5: Análisis EDS de la muestra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Los picos corresponden a Fe, Se y Te, mientras que los de bajas energías son de carbono y oxígeno.

5.0.2. Medidas de transporte

La resistividad de un material superconductor disminuye abruptamente a cero al encontrarse por debajo de la T_C , por lo que para caracterizar este superconductor se realizaron medidas de $\rho(T)$ que se observan en la figura 5.6a. Cuando la muestra se encuentra en estado superconductor, su temperatura crítica se puede determinar usando el criterio T_{irr} o T_{C2} que se ilustra en la figura 5.6b). T_{C2} se define como la intersección de la continuación del estado normal y la recta correspondiente a la resistividad en la transición, mientras que T_{irr} es la temperatura en que se anula la resistividad. En este caso se encontró que $T_{irr} = 13.6$ K y $T_{C2} = 14.5$ K. En esta tesis se tomará el criterio de T_{C2} como la T_C .

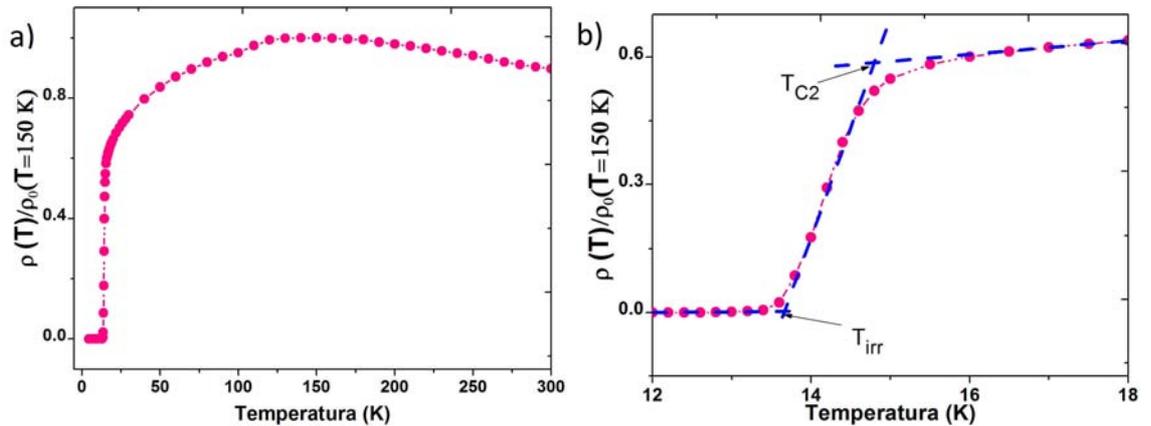


Figura 5.6: a) Medición de $\rho(T)$ sin aplicar presión, normalizada con ρ_0 a $T = 150$ K. En el rango de temperatura de $2 < T < 150$ se distingue un comportamiento metálico, que se transforma en semiconductor. En b) se observa $\rho(T)$ cercano a la $T_C = 14.5$ K. La T_C se determina por medio de dos criterios: T_{C2} o T_{irr} .

En la figura 5.6 a se observa que al aumentar la temperatura de 20 – 150 K la pendiente de la resistividad se incrementa comportándose como un metal. Una vez que se alcanza $T = 150$ K, la pendiente de la curva cambia y la resistividad disminuye con la temperatura, exhibiendo un comportamiento que podría atribuirse a un semiconductor o un metal desordenado. Este cambio de curvatura al incrementarse la temperatura ya ha sido observado en este material [6, 7] y en otros superconductores basados en hierro [8]. Por ejemplo, en *LaFeASO* y *CaFe₂As₂* se identifican transiciones estructurales y magnéticas cercanas a los 150 K [9]. La explicación a estas transiciones no es clara ya que algunos investigadores [10, 11] atribuyen este tipo de anomalías a transiciones de la estructura cristalina que a su vez provocan cambios en la fase magnética, mientras que otros los relacionan con fluctuaciones magnéticas alrededor de las impurezas [12].

En el caso particular de este compuesto, el cambio en la pendiente de la curva de $\rho(T)$ se debe a una transición de un comportamiento metálico a uno de un semiconductor o de metal desordenado. Para determinar el tipo de comportamiento que tiene la muestra entre 150 y 300 K se analizó la dependencia $\rho(T)$ con el modelo de Variable Range Hopping y con la Teoría de Bandas de los semiconductores.

La ley de Variable Range Hopping se aplica a materiales desordenados [13]. De acuerdo a este modelo, la energía de activación que requiere un electrón para saltar a un

estado vacío es muy pequeña por lo que se lleva a cabo la conducción por salto. Las distancias de salto varían debido al arreglo al azar de los átomos, dando lugar a una escala de energías disponibles. Este proceso de salto difiere de la conducción en un metal descrito por la teoría de bandas ya que los fonones en VRH favorecen el transporte mientras que en la teoría de bandas lo impiden [14].

Para una densidad de estados en tres dimensiones, la resistividad en el modelo VRH esta dada por:

$$\rho(T)_{VHP} \sim \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0.25} \quad (5.2)$$

donde ρ_0 es una constante y T_0 se incrementa con el desorden y esta asociada con la longitud electrónica ξ_L de la forma:

$$T_0 \sim \frac{21.2}{k_B N(E_f) \xi_L^3} \quad (5.3)$$

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

La curva ajustada en la medición corresponde a la línea continua de color rosa en la figura 5.9 y sigue la función:

$$\rho(T) = 0.017 \exp\left(\frac{335}{T}\right)^{0.25} \quad (5.4)$$

En este caso el coeficiente de correlación es $R^2 = 0.9934$. Tomando en cuenta el valor de $T_0 = 335$ K, el volumen de la celda cristalina calculada por el refinamiento Rietveld $V_C \sim 86.944 \text{ \AA}^3$, la $N(E_f) \sim 2eV/V_c$ [15] y la expresión de la ecuación, se puede determinar el valor de la longitud de localización electrónica $\xi_L \sim 3.5$ nm.

Por otra parte, analizando $\rho(T)$ con el modelo de la teoría de bandas de un semiconductor [16] se ajusta la función:

$$\rho_{TB} = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{2K_B T}\right) \quad (5.5)$$

En este caso el ajuste que se consiguió fue:

$$\rho_{TB} = 0.4 \exp\left(\frac{55}{T}\right) \quad (5.6)$$

donde el coeficiente de correlación es $R_{TB}^2 = 0.98829$. De esta ecuación se deduce que $E_g = 9.5$ meV y $\rho_0 = 0.4 \mu\Omega m$.

Se compararon los dos modelos de semiconductores en la figura 5.7 obteniendo que el coeficiente de correlación de la ley de VRH es el más cercano a 1 indicando que es el comportamiento que cumple $\rho(T)$ en el rango de 150 a 300 K.

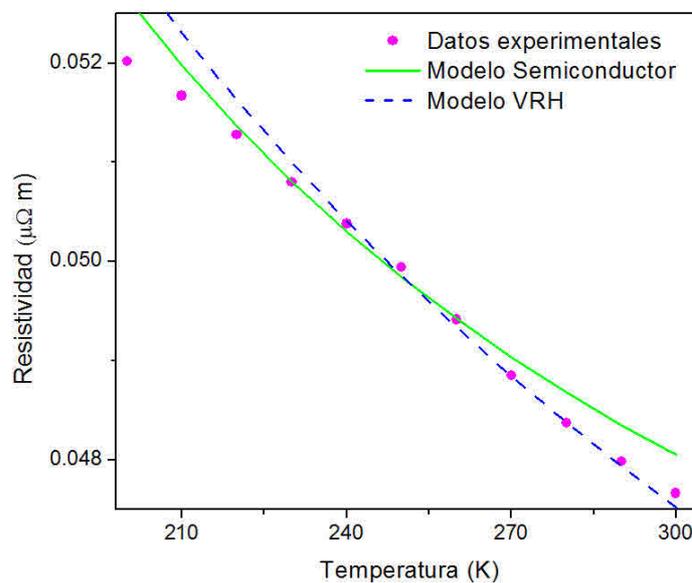


Figura 5.7: Se compararon los ajustes correspondientes al modelo VRH (línea punteada azul) y al semiconductor (línea verde) con los datos experimentales (puntos) en la curva de $\rho(T)$.

La muestra se colocó en la celda de diamantes para estudiar las variaciones de las propiedades de transporte a presiones menores a 1060 MPa, obteniendo las curvas de $\rho(T)$ mostradas en la figura 5.8. En estas medidas se observa que el valor de la transición superconductor depende de la presión aplicada mientras que a $T > T_C$ la pendiente de $\rho(T)$ siempre es positiva, indicando que la muestra se comporta como un metal cuando se encuentra en estado normal. Cabe destacar que al terminar las mediciones se corroboró que el medio transmisor de presión y el gasket permanecieran sin alteración para asegurar las

condiciones cuasi-hidroestáticas.

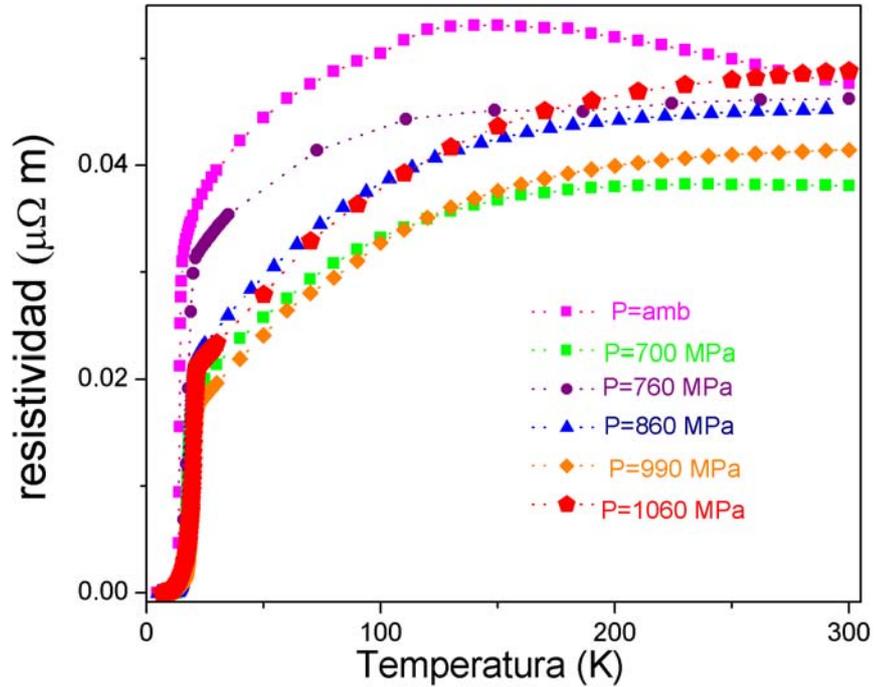


Figura 5.8: Las propiedades de transporte del compuesto $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ varían al incrementar la presión suprimiéndose el comportamiento de metal desordenado observado a presión ambiente y favoreciendo el estado metálico al aplicar la presión.

Se compararon las curvas de $\rho(T)$ a temperaturas mayores a la T_C de las muestras sometidas a diferentes presiones. Como se mencionó anteriormente, cuando la presión es igual a la ambiente se observa un cambio de signo en la pendiente de la curva de $\rho(T)$ a $T > 150 \text{ K}$, pero al aplicar presión se suprime esta transición y las muestras se comportan como metales. Se tomaron las curvas a $T > 200 \text{ K}$ y se realizaron ajustes empleando la ecuación:

$$\rho(T) = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (5.7)$$

donde α es el coeficiente de temperatura de la resistividad mientras que ρ_0 es la resistividad a T_0 . Estos ajustes se observan en la fig. 5.9 a. Los resultados muestran que α se incrementa 10 veces al aumentar la presión alcanzando valores entre 0.5 y $5.2 \cdot 10^{-4}/K$, lo cual se puede observar con detalle en la tabla 5.3. También se observó que α varía linealmente con la

presión en la fig. 5.9 b).

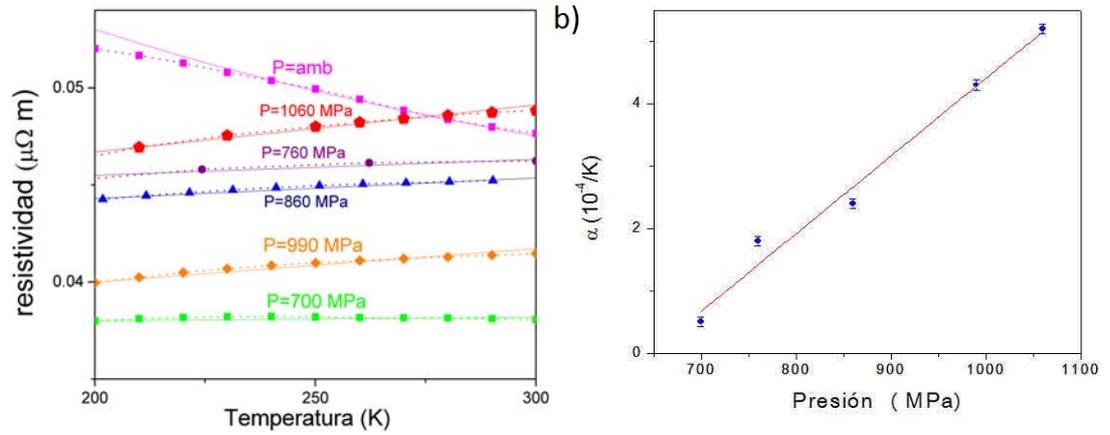


Figura 5.9: Las curvas de $\rho(T)$ entre 200 y 300 K se modifican con la presión transformando un metal desordenado a uno ordenado. Los puntos señalan los datos experimentales mientras que las líneas representan los ajustes correspondientes. b) Muestra el incremento lineal del coeficiente de temperatura de la resistividad α con la temperatura.

Presión (MPa)	ρ_0 ($\mu\Omega m$)	α ($10^{-4}/K$)
700	0.038	0.5
760	0.0455	1.8
860	0.0443	2.4
990	0.04	4.3
1060	0.047	5.2

Tabla 5.3: El coeficiente de temperatura de la resistividad (α) y de ρ_0 cambia al ser sometido el material a una presión externa

En la literatura está reportado que el compuesto $Fe_{1+\delta}S$ perteneciente a la familia de los calcogenuros de hierro, cambia de un metal desordenado a otro ordenado al aplicarle presión. Desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas, cuando el material se comporta como un metal desordenado con VRH, la energía de activación necesaria para que los electrones salten y se produzca la conducción disminuye ya que la presión reduce la distancia entre ellos [17]. Este cambio crea un estado mixto en el que parte de la muestra se vuelve metálica y otra permanece como metal desordenado. La presión incrementa el

tamaño de las partes metálicas mejorando la conducción [18], hasta que todo el material se comporta como un metal. En $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ ocurre lo mismo, ya que se observa que el valor de α aumenta con la presión mostrando que el material incrementa su conductividad

Los cambios en las pendientes de las curvas de $\rho(T)$ en el estado normal es muy común en los compuestos pertenecientes a la familia de $Fe(Se,Te)$. De hecho, en la literatura está reportado que en $FeSe_{1-x}Te_x$ cuando $x > 0.7$ se incrementa la presión interna, disminuye la T_C y cambia su comportamiento metálico por semiconductor a $T > T_C$ [19].

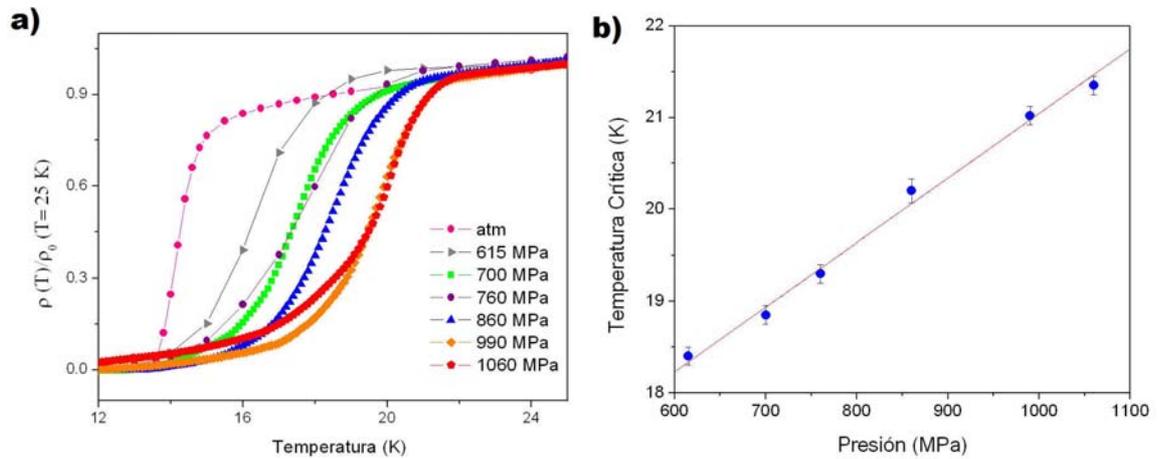


Figura 5.10: a) Mediciones de transporte en $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ normalizadas a $\rho_0 = 25K$ muestran modificaciones en la transición superconductor. En b) se observa que las variaciones de la T_C con la presión tiene un comportamiento lineal y cambia a una razón de 0.007 K/MPa.

Se analizaron las medidas de $\rho(T)$ cerca de la transición superconductor para determinar la T_C , encontrando que ésta se altera linealmente al ser sometida a una presión externa a una razón de 0.007 K/MPa, tal como se muestra en la figura 5.10. Esto coincide con lo predicho por los estudios teóricos [20] que determinan que la sustitución de Te y la aplicación de presiones externas causan los mismos efectos en la estructura electrónica en los calcogenuros de hierro con fase tetragonal, incrementando la Densidad de Estados Electrónicos (DOS) a la Energía de Fermi al aplicar la presión, lo que a su vez provoca que mejoren las propiedades superconductoras del material. Además, la presión incrementa la constante de acoplamiento electrón-fonón prevaleciendo sobre el efecto de rigidez de la red.

5.0.3. Medidas de Magnetización

La susceptibilidad en función de la temperatura $\chi(T)$ se obtuvo para estudiar el comportamiento magnético de la muestra, tanto en la parte cercana a la transición superconductoras como en el estado normal. Estas mediciones se hicieron en el modo *ZFC* y *FC*, obteniendo los resultados de la Fig. 5.11 en los que se observa una gran diferencia entre ambos modos debida a los efectos de vórtice característicos de los SCFe [21]. En las medidas de susceptibilidad se determinó el valor de la T_C como el punto en que la señal emitida en el modo *FC* dejaba de tener un comportamiento lineal, tal y como se observa en la figura 5.11a. En este caso se obtuvo que la superconductividad se presenta con una $T_C = 14.5$ K. Este resultado es idéntico al valor obtenido por medio de $\rho(T)$, mostrando congruencia entre ambas técnicas. También se calculó que el porcentaje de material superconductor a presión ambiente es de 4 % [22].

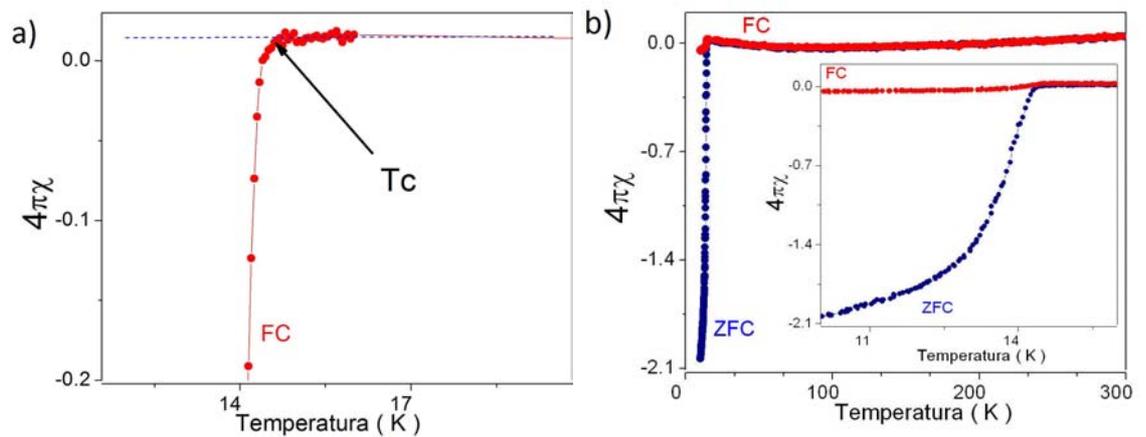


Figura 5.11: a) Medidas de susceptibilidad en modo *FC* que muestran la transición superconductoras a 14.5 K. b) Medidas de susceptibilidad en función de la temperatura en modo Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). Al incrementarse la temperatura no se observan transiciones generadas por impurezas. En el onset se observa la transición superconductoras a 14.5 K

Las gráficas de $\chi(T)$ (fig. 5.11b) a temperaturas mayores a la T_C no muestran alguna otra contribución magnética, por lo que las trazas de *FeSe – hexagonal* no contribuyen a las medidas realizadas. Además, *FeSe* es ferrimagnético con una temperatura de Néel $T_N = 420K$ [24], por lo que no son detectables en el rango de temperaturas

estudiado. En la literatura está reportado que usualmente las muestras de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ se acompañan de impurezas de Fe_3O_4 (Magnetita), las cuales ya se han descartado durante la caracterización de la muestra y al no observarse la transición de Verwey a $T \sim 120-125K$ [25].

Se realizaron mediciones de $M(H)$ para calcular los campos críticos a diferentes temperaturas (figura 5.12a). De estas mediciones se determinó el valor de $H_{C1}(T)$ como el punto dónde el comportamiento diamagnético deja de ser lineal, tal y como se observa en la figura 5.12 b. Se tomaron valores para distintas temperaturas, se graficaron en función de la temperatura (fig. 5.13 a) y se calculó $H_{C1}(0) = 0.03$ T usando la ecuación 4.11 [26].

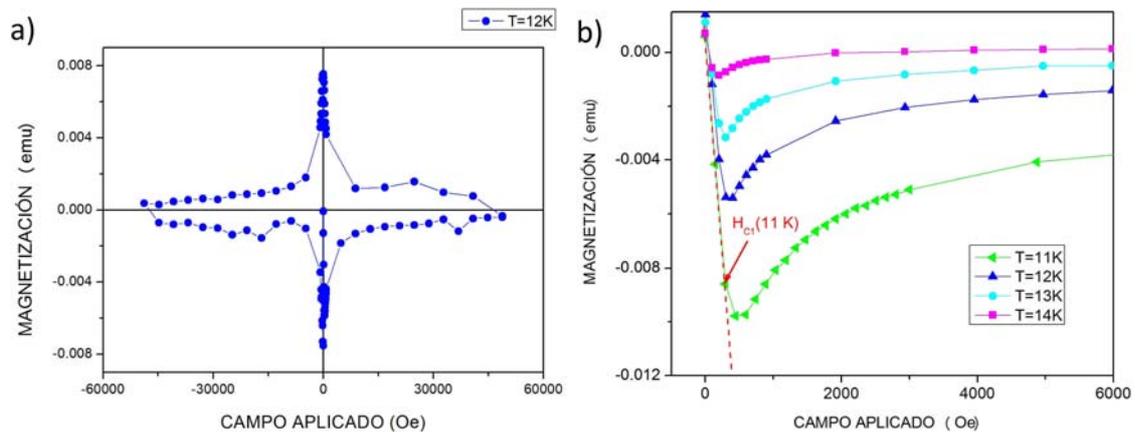


Figura 5.12: a) Ciclo de $M(H)$ de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. b) Determinación de los $H_{C1}(T)$ en las mediciones de $M(H)$

Los campos críticos superiores a varias temperaturas se determinaron considerando a $H_{C2}(T)$ como el punto en el que la muestra deja de ser diamagnética. Se graficaron estos valores en función de la temperatura (figura 5.13), se calculó la pendiente $dH_{C2}/dT = 0.15(3)$ K/T, se aplicó la teoría WHH [23] y la ecuación 4.12, obteniendo que $H_{C2} = 1.50(7)$ T. Con estos valores se determinaron los parámetros superconductores de Ginzburg Landau $\chi = 1.4(7)$ nm, $\kappa = 6.9(5)$ y $\lambda = 102.69(7)$ nm, los cuales coinciden con los reportados en la literatura [27, 28]

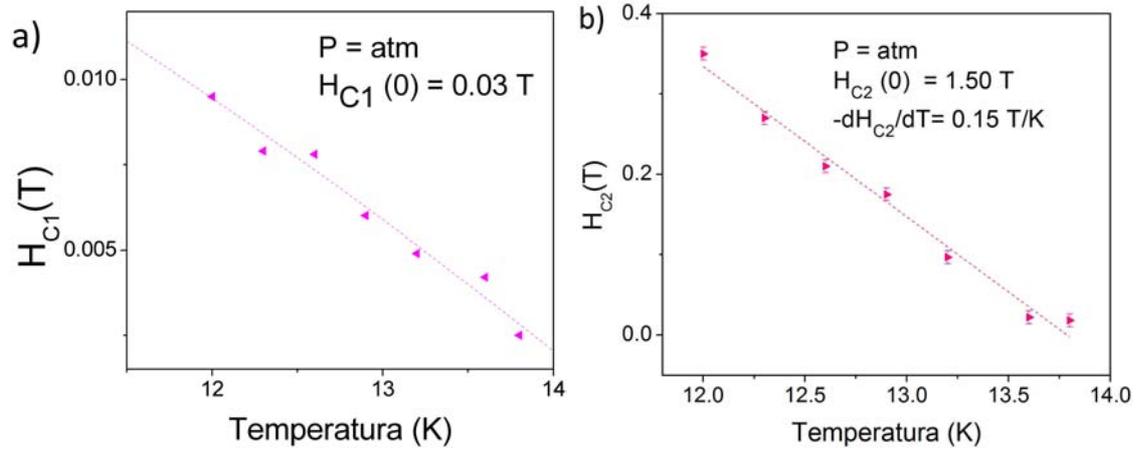


Figura 5.13: Determinación del a) campo crítico inferior $H_{C1}(0)$ y b) campo crítico superior $H_{C2}(0)$ a partir de los campos críticos a distintas temperaturas

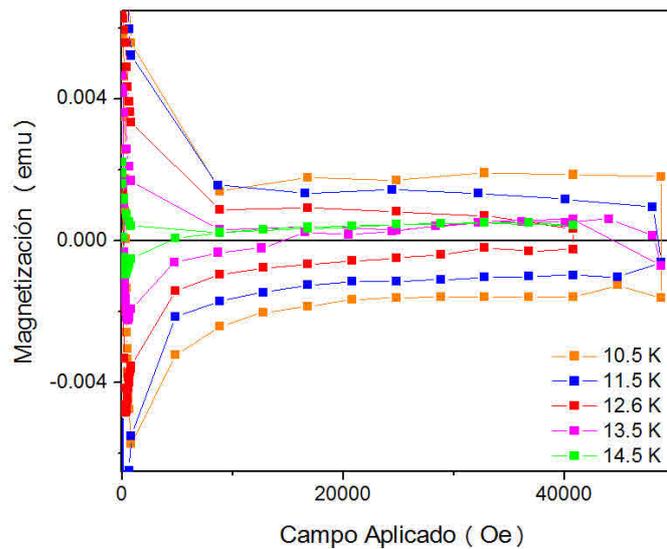


Figura 5.14: En el efecto conocido como Segundo Pico de Magnetización se observan incrementos y decrementos en la magnetización mostrando campos críticos superiores mayores a 5 T.

En los SCFe se observa el fenómeno conocido como Segundo Pico de Magnetización o *Cola de Pescado* [29]. Debido a este fenómeno, las medidas de $M(H)$ muestran un máximo en la magnetización sin que deje de tener un comportamiento diamagnético (figura 5.14). Esto dificulta la determinación de los $H_{C2}(T)$ ya que la muestra deja de ser superconductor

a valores mayores a los 5 T, lo que corresponde al límite de medición del equipo, por lo que este estudio se realizó a medidas cercanas a la T_C .

La muestra se introdujo en la celda de pistones de CuBe con el propósito de estudiar sus propiedades superconductoras a diferentes presiones. En las medidas en modo *ZFC* (fig. 5.15 a) se observó que la T_C cambia de manera lineal de 14.5 a 20 K al incrementar la presión externa con una tasa de cambio de 0.0069 K/MPa. Este valor se comparó con las medidas de resistividad $\rho(T)$ previamente realizadas y con las reportadas por el grupo de Pietosa [30], lo cual se observa en la figura 5.15 b. Entre todas las medidas se observa una congruencia. De acuerdo a la literatura [31], el incremento en la T_C es provocado por el cambio de las fluctuaciones de espín y a la fuerza del acoplamiento del par de Cooper bajo presión. Es importante destacar que la presión altera los parámetros de red modificando la longitud de enlace y el ángulo de enlace [32], los cuales a su vez afectan las correlaciones magnéticas, electrónicas así como la densidad de estados [33].

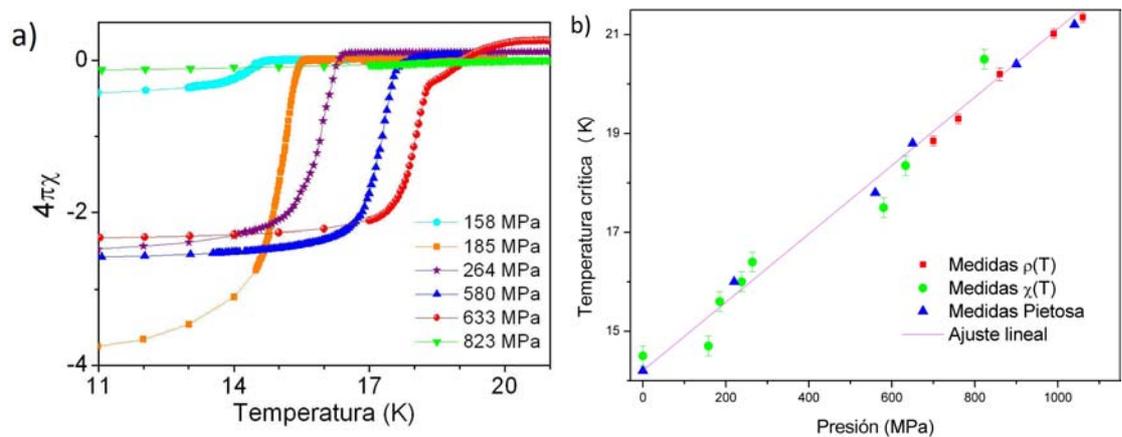


Figura 5.15: a) Las mediciones de susceptibilidad en función de la temperatura en modo *ZFC* sufren modificaciones a diferentes presiones. b) La temperatura crítica de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ varía linealmente en función de la presión. Este comportamiento se determinó tanto en medidas $\rho(T)$, $\chi(T)$ y se comparó con los valores reportados en la literatura por el equipo de Pietosa [30]

Las mediciones de $\chi(T)$ en modo *FC* en términos de $4\pi\chi$ permiten determinar la fracción Meissner (fig. 5.16 a) y así calcular el porcentaje de material superconductor. Se observó que el porcentaje de material superconductor se incrementa de 4 – 34 % al aplicar una presión de $P = 264$ MPa y después disminuye drásticamente a 8 % a presiones

cercanas a los 800 MPa (fig. 5.16 b). En otros materiales como $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ [34] y $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [33] se observa un comportamiento similar al producir presiones internas con sustituciones atómicas.

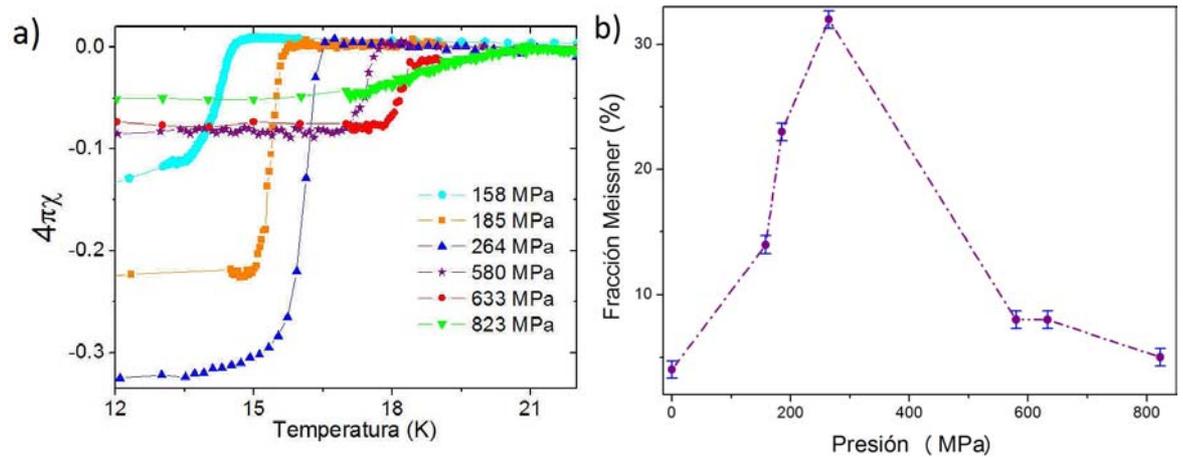


Figura 5.16: a) Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en modo FC a diferentes presiones dónde se observa que a bajas temperaturas, el valor de $4\pi\chi$ se altera. b) El porcentaje de material superconductor contenido en la muestra se incrementa con una presión cercana a los 300 MPa.

Se realizarón mediciones de $M(H)$ a diferentes presiones para calcular los campos críticos. Se determinaron los valores de $H_{C1}(0)$ para cada presión considerando el método descrito anteriormente.

Después, de las mediciones de $M(H)$ de la figura se determinó el punto donde el material dejó de ser diamagnético y se graficó $H_{C2}(T)$ figura 5.18. Los campos críticos cambian con la presión, además de que en todas las medidas se aprecia la formación de una curvatura cerca de la T_C . Esta curvatura se explica por el origen multibanda de los superconductores basados en hierro y ha sido observado en otros SCFe [35] y en $Na_{0.35}CoO_2yH_2O$ [36].

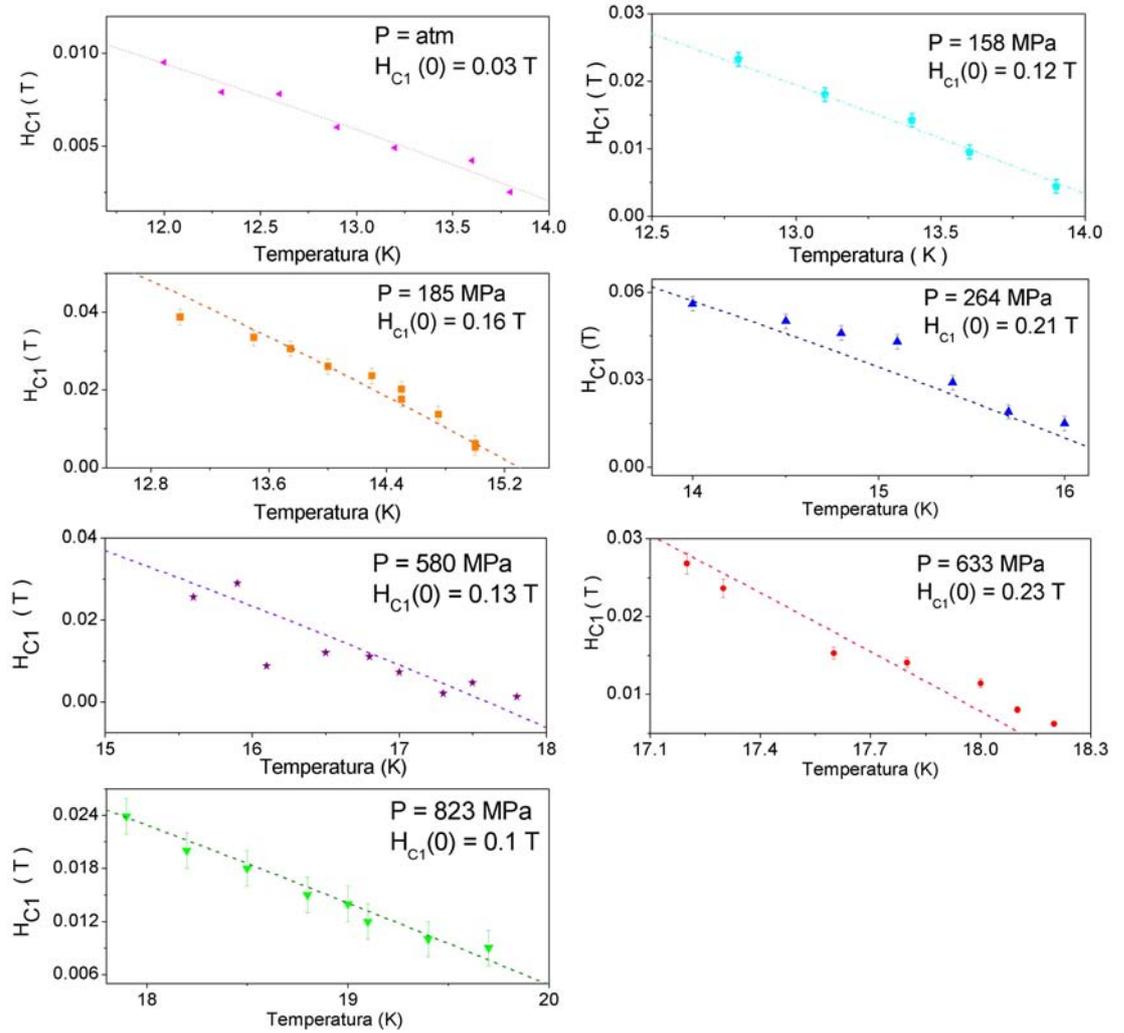


Figura 5.17: Medidas y determinación de los campos críticos inferiores H_{C1} a diferentes presiones. El cálculo de los H_{C1} se realizó con la ecuación $H_{C1}(T) = H_{C1}(0)(1 - (T/T_C)^2)$ y se encuentra representado por la línea punteada.

Se calcularon los campos críticos superiores $H_{C2}(0)$ a diferentes presiones empleando el mismo método mencionado anteriormente para presión ambiente. Para este fin se usó la aproximación definida por el equipo de Pietosa [30] en el que asume que la $H_{C2}(0)$ es proporcional a la T_C y a $-dH_{C2}/dT$ (Fig. 5.18), excluyendo la zona cóncava. La pendiente de los campos críticos se ve afectada por la presión externa, lo cual repercute directamente a los parámetros superconductores (fig. 5.19).

Por último, se calcularon los parámetros superconductores de Ginzburg Landau.

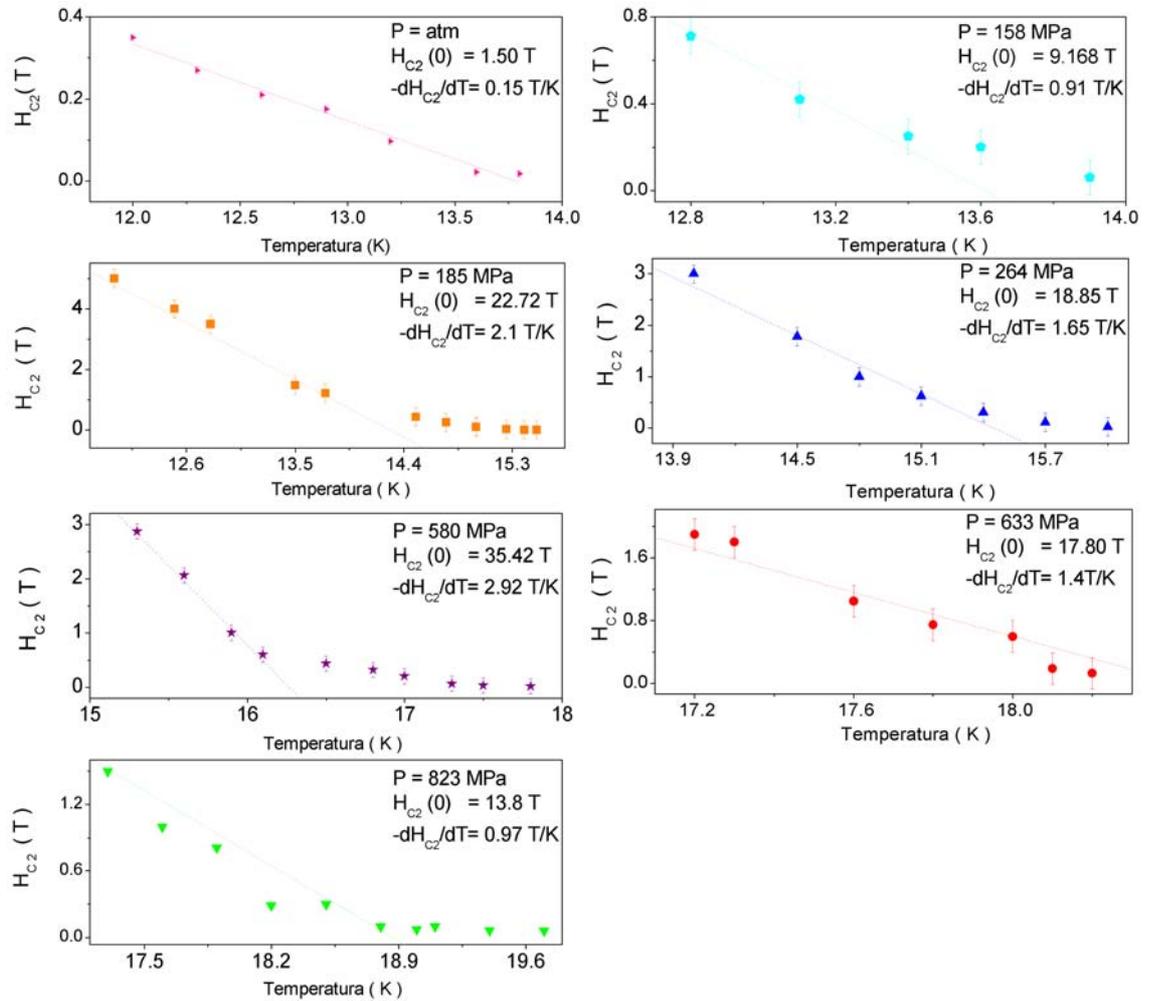


Figura 5.18: Determinación de los campos críticos superiores, $H_{C2}(0)$, a diferentes presiones por medio de la Teoría WHH. Este ajuste se encuentra representado por la línea punteada.

En la Tabla 5.4 se muestra todos estos resultados. Recordemos que la longitud de penetración de London λ está asociada con la densidad de carga superconductor, por lo que nuestros resultados indican que ésta varía con la presión. Por otra parte, la longitud de coherencia ξ se reduce radicalmente con la presión. De acuerdo a BCS, esto implica que la fuerza de apareamiento y el pseudo potencial de Coulomb se incrementan. La forma en la que cambian los parámetros superconductores con la presión no sigue una tendencia y se puede observar con detalle en la fig. 5.19.

La dependencia de las propiedades superconductoras de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ con la

presión implican que los mecanismos microscópicos de apareamiento es diferente al electrón-fonón, lo que es contrario a lo establecido por BCS. Sin embargo, es necesario realizar otros tipos de estudios para entender mejor estos compuestos.

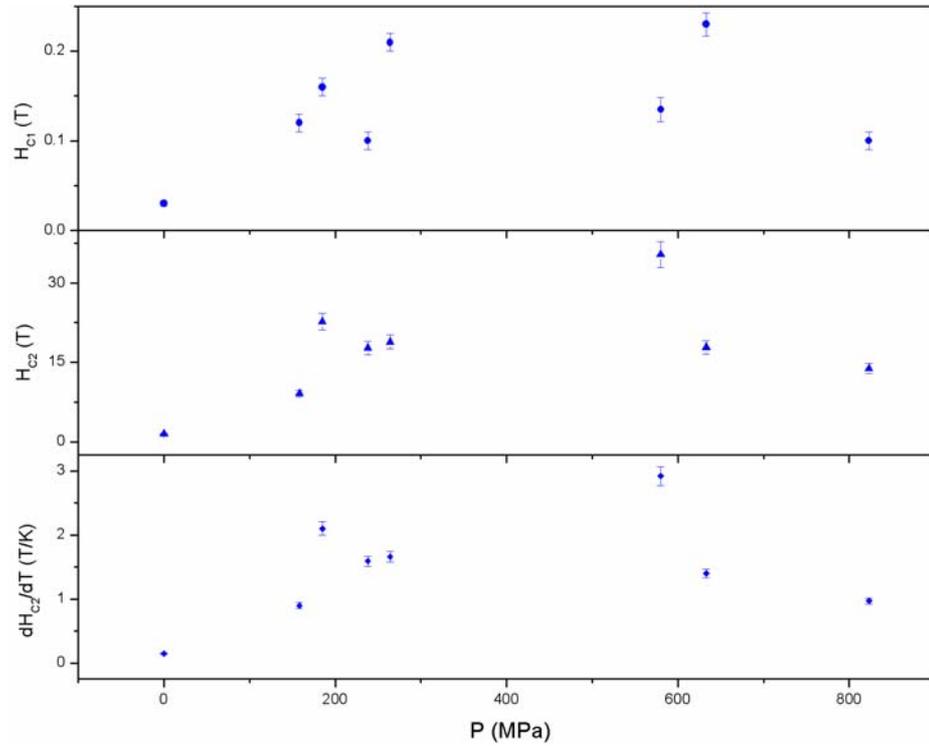


Figura 5.19: Cambio de los parámetros superconductores Ginzburg-Landau a diferentes presiones

Presión (MPa)	T_C (K)	$H_{C1}(0)$ (T)	$-dH_{C2}/dT$ (T/K)	$H_{C2}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)	κ	$\lambda(0)$ (nm)
atm	14.5	0.03(0)	0.15(3)	1.50(7)	1.4(7)	6.9(5)	102.69(7)
158	14.7	0.12(2)	0.91(2)	9.16(8)	5.9(9)	9.2(0)	55.1(2)
185	15.6	0.16(0)	2.10(2)	22.72(4)	3.8(1)	13.6(1)	51.7(5)
264	16.4	0.21(3)	1.65(9)	18.85(7)	4.1(8)	10.2(90)	42.6(1)
580	17.5	0.13(4)	2.92(1)	35.428(4)	3.0(5)	19.6(1)	59.7(4)
633	18.4	0.23(3)	1.40(2)	17.80(3)	4.2(9)	9.2(5)	39.7(7)
823	20.5	0.10(1)	0.97(0)	13.78(0)	4.8(8)	13.3(1)	65.0(5)

Tabla 5.4: *Parámetros superconductores de Ginzburg-Landau alterados por la presión externa. El campo crítico inferior es $H_{C1}(0)$, campo crítico superior es $H_{C2}(0)$, la pendiente de las gráficas del campo crítico superior $-dH_{C2}/dT$, Longitud de Coherencia ξ , parámetro de Ginzburg κ , Longitud de Penetración de London λ*

Referencias

- [1] Tegel, et al.: *Solid State Commun.* **150** (2010) 383
- [2] Gomez R., et al.: *J. Supercond. Novel Magn.* **23** (2010) 551 s10948-010-0764-2
- [3] McQueen T., et al.: *Phys. Rev B* **79** (2009) 1
- [4] Rodriguez-Carvajal J., *J. Physica B.* **192**(1993) 55
- [5] Pimentel J, et al.: *J. Appl. Phys.***111** (2012) 033908
- [6] Santos C., et al.: *Supercond. Sci. Technol* **25** (2012) 025014
- [7] Awana, et al.: *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 04E128
- [8] Yadav C. y Paulose P., *New J. Phys.*, **11**, 10 (2009) 103046
- [9] Ishida K., et al.: *J. Phys. Soc. Japan* **78**, 6 (2009) 062001
- [10] De la Cruz C., et al.: *Nature* **453** (2008) 899
- [11] Zhao K., et al.: *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 132504
- [12] Mendoza D., et al.: *Solid State Commun.*, **150**, 25 (2010) 1124
- [13] Jana D. y Fort J., *Frontiers in Condensed Matter Physics Research*, USA, Nova Science Publisher (2006) pp 111-128
- [14] Callister W., *Materials Science and Engineering: An Introduction* 7 edición ,John Wiley sons, Inc.,(2007) pp 975

- [15] Rodriguez, M. (2015). *Efectos de la presión en las propiedades eléctricas, magnéticas y superconductoras de la familia $FeTe_{1-x}Se_x$ y derivados*. Doctorado. Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- [16] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, 4 Edición, New York, John Wiley and Sons (1971)
- [17] Poirier J., *Introduction to the Physics of the Earths interior*, Cambridge University Press, 2da edición, USA (2009) pp 312
- [18] Denholme S., et al.: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014) 055007
- [19] Kuo-Wei Y., et al.: *EPL* **84** (2008) 37002
- [20] Ciechan A., et al.: *Acta Physica Polonica A* **121** 4 (2012) 821
- [21] Bendele, et al.: *Phys. Rev B* **81** (2010) 224520
- [22] Lai C., et al.: *Physica C* **470** (2010) 313
- [23] Werthamer N. R., Helfand E. y Hohenber P., *Phys. Rev* **147** (1966) 295
- [24] Hirone T, *J. Phys. Soc. Japan* **9**(1954) 496
- [25] Walz F, *J. Phys.: Condens Matter*, **14**(2002) R2850
- [26] Lu H., et al.: *J Low Temp Phys* **178** (2015) 355
- [27] Horigane, K, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn* **78** (40143431) (2009) 074718
- [28] Velasco-Soto, D., et al.: *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 7E138
- [29] Zhou F., et al.: *Super Cond. Sci. Technol.* **16**, (2003) 17-L9
- [30] Pietosa J., et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 265701
- [31] Mousavi, et al.: *Materials* **30** (2014)
- [32] Margadonna, et al.: *Physical Review B* **80** (2009) 064506

-
- [33] Zhou, F. et al.: *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 38, (2009) 382203
- [34] Jiang, S. et al.: *J. Phys. Condens. Technol*, **16** (2003) I7-L9
- [35] Bezusyy V., et al.: *Acta Polonica series A* **121** No. 4, (2012)816
- [36] Kao, J., et al.: *Phys. Rev B* **75**(1)(2007)012503
- [37] Jing-Lei Zhang, et al.: *Front. Phys.* **6**, (2011) 4
- [38] Amikam A., *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3432

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones Generales

Se llevaron a cabo estudios magnéticos y de transporte bajo presiones cuasi-hidroestáticas en $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Tanto en las mediciones de $\rho(T)$ como en $\chi(T)$ se observó que la T_C se incrementa linealmente hasta alcanzar los 21 K con una tasa de cambio de 0.0069 K/MPa. Este comportamiento está relacionado con los cambios en los ángulos de la celda cristalina al ser sometida a altas presiones.

Las medidas de transporte de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ muestran que a $T > 150$ K, cuando el material no se encuentra en estado superconductor, presenta el comportamiento de un metal no ordenado que sigue la Ley de VPH. Al aplicar presión en el material se reduce la distancia de salto entre los electrones mejorando la conductividad hasta el grado en el que el material se vuelve metal y mejora el coeficiente de temperatura de la resistividad.

Por otra parte, la fracción Meissner, los campos críticos y los parámetros superconductores de Ginzburg Landau se alteran con la presión. Con esto se determina que la aplicación de una presión externa no sólo modifica la estructura cristalina, si no que altera la estructura electrónica de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ permitiendo que su densidad de estados electrónicos se vea incrementada.

Lista de Publicaciones

El trabajo derivado de esta tesis dio origen al siguiente artículo:

Superconducting properties of $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ under high pressure
Esmeralda Martínez Piñero y Roberto Escudero
Publicado en *Journal of Superconductivity Novel Magnetism*
*DOI*10.1007/s10948 – 105 – 3363 – 4

Superconducting Properties of $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ Under High Pressure

Esmeralda Martínez-Piñero¹ · Roberto Escudero¹Received: 18 December 2015 / Accepted: 25 December 2015
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract This work reports studies performed in the superconducting compound $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ under high pressure. Changes were observed in the transition temperature, superconducting critical fields, anomalous variations in the Meissner fraction, and in Ginzburg Landau parameters. The superconducting properties were calculated and compared using the Werthamer-Helfand-Hohenber approximation and Ginzburg-Landau theory. Hydrostatic pressure was produced from atmospheric to 823 MPa, the increment in the critical temperature was from 14.45 to 20.5 K at a rate of change about 0.0069 K/MPa.

Keywords Superconductivity · FeSe · Magnetism · High pressure

1 Introduction

The recent discovery of the Fe-based superconductors has proved that superconductivity and ferromagnetism may coexists with the consequent changes on the electronic pair formation, different to the electron-phonon type described by the BCS theory [1]. The new type of superconducting materials opens other possibilities for the electron pairing and the perspectives to explore different processes on superconducting compounds with magnetic elements, for instances the recent results by Nakayama et al. in $FeSe$

film with K doping, discovered that the cross-interfacial electron-phonon coupling was not the primary interaction for the superconducting pairing [2, 3]. The superconducting family of compounds with Fe and chalcogenides, i.e., $Fe(Se, Te)$ has a simple crystal structure known as the anti-PbO, with $P4/mmm$ symmetry [4]. Physical modifications on these structures, particularly on the Fe-Se bonds, give place to other superconducting compounds with different transition temperatures [5]. Yeh et al. have investigated that the transition temperature in these compounds changes because the coupling between layers can be modified via chemical and/or external pressures [6–9]. One example of these changes was observed in the $FeSe$ [10] where the transition temperature T_C changes with the internal pressure when selenium is substituted by tellurium resulting the family of $FeSe_{1-x}Te_x$. In the particular case of $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$, the internal pressure increases the T_C from 8 to 15 K [11]. Moreover, other manner to produce changes in the electronic and structural properties on these compounds is by applying high pressures by external means. The tools to produce external pressures are called pressure cells. The most powerful of these instruments are the diamond pressure cells that are able to produce pressures of the order of hundred of GPa at hydrostatic or quasi-hydrostatics forms. Here, in this work, we used a pressure cell without diamonds that is able to produce in a simple manner hydrostatic pressures at the order of a few MPa. So, this cell was used to investigate the range not yet studied of the variations of critical fields and Ginzburg-Landau parameters at pressures of only a few MPa.

Recent pressure studies of the $Fe(Se, Te)$ family were focused in the observation of changes on T_C and in its crystal structure. In a report by Stemshorn et al. [12], the authors indicate that the $FeSe$ tetragonal structure ($P4/nmm$) was transformed to an hexagonal one ($P6_3/mmc$) with applied

✉ Roberto Escudero
escu@unam.mx

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. Postal 70-360, México, DF, 04510 México

pressure and becoming amorphous at higher pressures. On the other hand, it was observed that $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ increased its T_C to 26 K at $P = 2$ GPa while higher pressures produces structural transitions to a monoclinic symmetry that decreases T_C [13–15]. Moreover at $P = 11.5$ GPa, the compound changes into an amorphous phase [16, 17]. In a recent report Pietosa et al. studied the pressure effects on the critical fields up to 1.04 GPa founding no important variations on the behavior of the dH_{C2}/dT , concluding that the observed changes on the upper critical field was related only to changes of T_C [18].

In this work, we investigated the behavior and changes on the critical fields of $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ under hydrostatic pressures below 900 MPa. Our investigation pointed out that this behavior is almost independent of the variations of T_C . The primary objective of this research is to study the behavior on the critical fields, Ginzburg-Landau parameters and thermodynamic properties at different pressures. It is important to mention that this superconductor has been scarcely studied under the influence of external pressures below 1 GPa. Other researchers have attributed those changes to variations on the density of the superconducting carriers. However, that analyses by Fedor et al. was not very conclusive, and the main part of their investigations was mainly focused to observe the T_C variations instead on the behavior superconducting properties [19].

2 Experimental Details

$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ samples were prepared by solid state reactions starting with stoichiometric amounts of selenium powder (Alfa Aesar, 99.99 %), tellurium powder (Alfa Aesar, 99.999 %), and iron pieces (Merck, 99.999 %) and were mixed and powdered in an agatha mortar and pelletized. The resulting samples were vacuum-sealed in quartz tubes and heated at 1000 °C during 40 h. After this, the procedure was cooled at a rate of 10 °C/h following the similar procedure as already published [20, 21]. Crystal structural analysis was performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. X-ray studies were obtained using a D5000-Siemens diffractometer with $Co - K\alpha$ radiation. Compositions of the samples were estimated using a field emission scanning electron microscopy (JEOL JSM 7600F) coupled with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX, Oxford). Superconducting properties were determined by magnetic measurements with a SQUID-based magnetometer (Quantum Design MPMS). High pressure measurements were performed with a CuBe cell (Quantum Design) using a small piece of Pb as the manometer, for the pressure media was used Daphne 7373 oil. In order to subtract the magnetic background, the cell was measured without sample [22]. Daphne pressure oil medium was used because

of its lack of magnetic contribution when the temperature decreases [23]. The superconducting transition temperatures were determined by magnetic susceptibility with field of 20 Oe oriented parallel to the ab-plane in two modes, zero field cooling ZFC, and field cooling FC.

3 Results and Discussion

Diffraction analysis determined that the compound has $FeSe_{0.44}Te_{0.56}$ with very small traces of $\beta - FeSe$, as shown in Fig. 1. The compound presents anti-PbO crystalline structure and $P4/nmm$ symmetry (CSD 421334) [24] with preferential orientation on the plane [100], the non superconducting compound $\beta - FeSe$ has NiAs-type structure and $P6_3/mmc$ symmetry (ICDD 85-0735) [25].

A small sample was studied with SEM, it shows lamellar structure, see Fig. 1 inset, confirming that the compound was highly oriented. Backscattered electron images reveal regions of light gray homogeneous coloration corresponding to richer parts of Te as already explained by Pimentel et al. [26], while dark zones are produced by the surface morphology. EDX analysis was used to determine that averaged composition was $Fe_{1.09}Se_{0.45}Te_{0.55}$, results were consistent with SEM images and DRX analysis.

Superconducting properties of $Fe_{1.09}Se_{0.45}Te_{0.55}$ were studied at low temperatures and ambient pressure with DC Magnetic susceptibility, $\chi(T)$. Those measurements are presented in Fig. 2. The inset shows a plot from 2 o 30 K. Demagnetization factor was estimated to be 0.826 due to the shape and size of the sample [27, 28]. Figure 2 also shows a small paramagnetic contribution due to $\beta - FeSe$, this

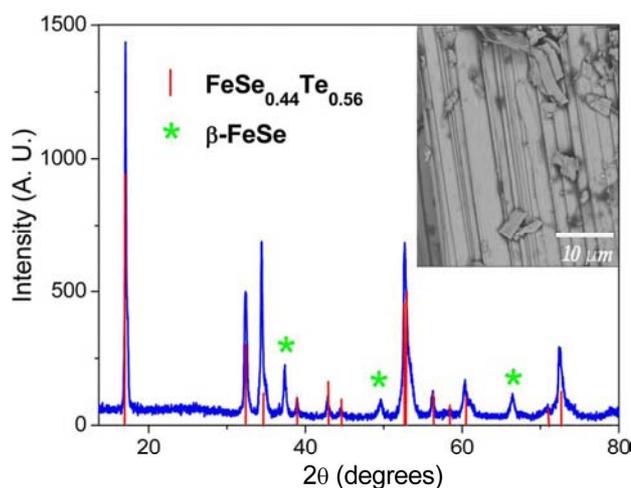


Fig. 1 (Color online) Diffraction patterns of sample, $FeSe_{0.44}Te_{0.56}$ with small traces of the non-superconducting FeSe Achavalite structure, those reflections are signaled with *. The inset shows SEM images of backscattering electrons and the homogeneous layered sample

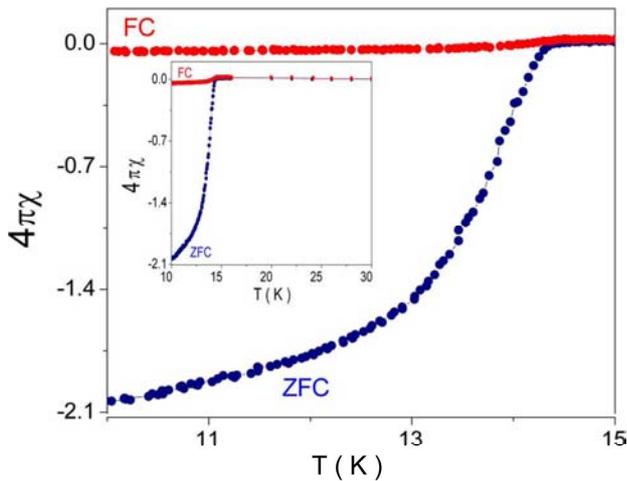


Fig. 2 (Color online) Transition temperature, $T_C = 14$ K of the compound $FeSe_{0.44}Te_{0.56}$ measured in FC and ZFC modes. The inset shows the temperature dependence of the DC magnetic susceptibility at low temperatures

is seen above the superconducting transition in the inset. There, also is shown the ZFC mode which is about 50 times bigger than the FC mode. It is important to mention that this behavior has been attributed to strong pinning effects as in [29].

Once the sample was characterized at room atmospheric pressure, high pressure measurements were performed with the sample inside of the CuBe cell. DC magnetic measurements were performed into two modes under different hydrostatic pressures. The results of these measurements are illustrated in Fig. 3, measurements are displayed in terms of $4\pi\chi$ units.

The transition temperature was taken when $\chi(T)$ curve deviates from the zero background value. The results show

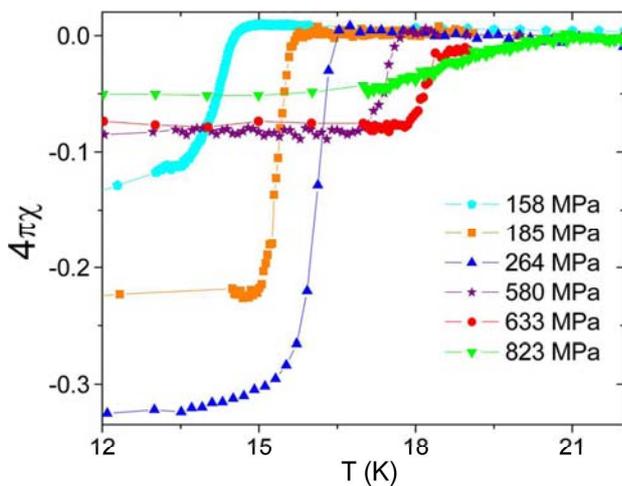


Fig. 3 (Color online) Field cooling measurements near T_C at different pressures

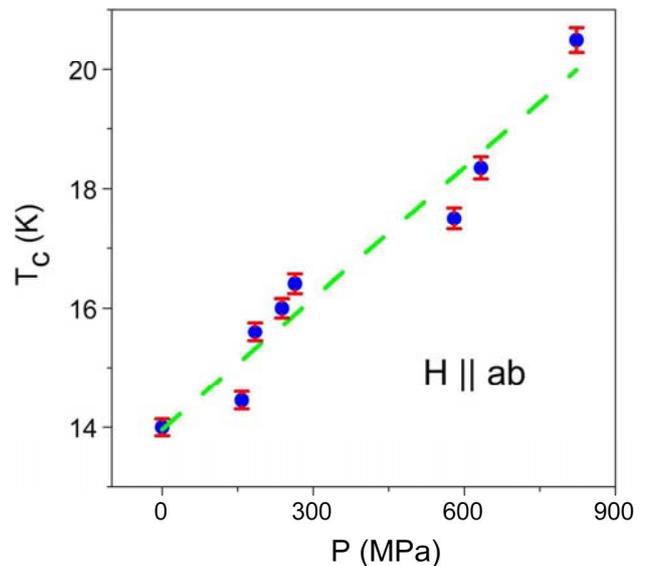


Fig. 4 (Color online) Changes experimented by the transition temperature with pressure, $T_C - P$. The rate of change is linear and varies as 0.0069 K/MPa similar to other measurements

that T_C increases continuously with the pressure. Figure 4 shows a plot of the changes experimented of the T_C by pressure effects with the linear fit of $T_C - P$ extracted from Fig. 3.

The Meissner fraction was calculated with $-4\pi\chi = -4\pi\rho M/mB$, where ρ is the sample density, equal to 6.06 g/cm³, M is the magnetization, m is the mass of the sample, and B is the applied magnetic field [30]. Figure 5 shows the Meissner fraction determined at different pressures. The Meissner fraction increases with pressure from 13 % at a $P = 158$ MPa to about 34 % at $P = 264$ MPa. With higher pressures, about $P = 580$ MPa, the fraction

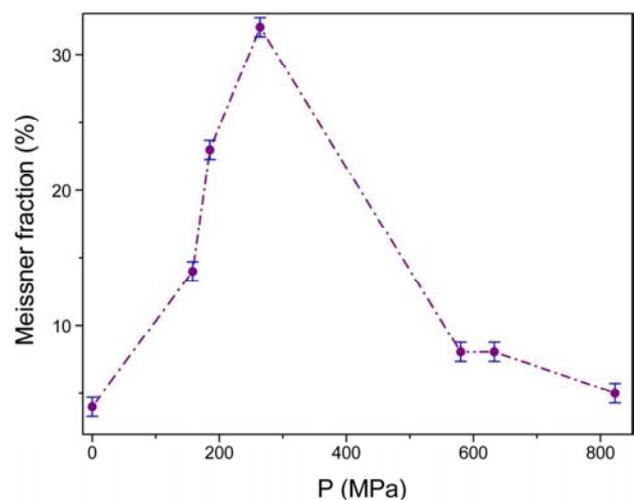
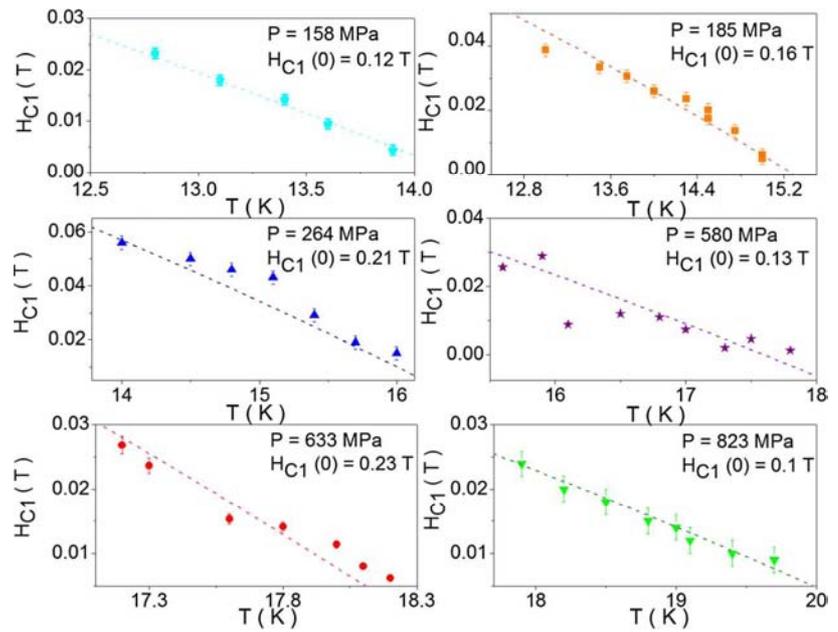


Fig. 5 (Color online) Meissner fraction changes with pressure in the $Fe_{1.09}Se_{0.45}Te_{0.55}$ sample

Fig. 6 (Color online) Lower critical field, $H_{C1}(0)$ versus applied pressure estimated with the formula described in the text



decreases at about 8 %. We have to note that an anomalous increase is observed at 264 MPa, the fraction is highly increased, and with increasing pressure, it decreases dramatically. In other studies in $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ [31] and $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [32], it was observed a similar behavior in experiments with substituting atoms and producing internal pressures. Those similar experiments demonstrate that the Meissner fraction could varies in a non-monotonic way with the pressure. However, we believe that more experimental work will be necessary in order to investigate more about this behavior. Lastly, it is very important to mention that in most of the literature never was studied or observed the Meissner fraction changes because the signals were very small and the FC and ZFC measurements have an enormous differences between them.

Critical magnetic field measurements were performed and determined with isothermal magnetization curves. For determinations of the lower critical fields, H_{C1} we used in those curves the point where the diamagnetic curve start to deviate from linearity. $H_{C1}(T)$ temperature dependence was

fitted with equation: $H_{C1}(T) = H_{C1}(0)(1 - (T/T_C)^2)$, as shown in Fig. 6 and in Table 1.

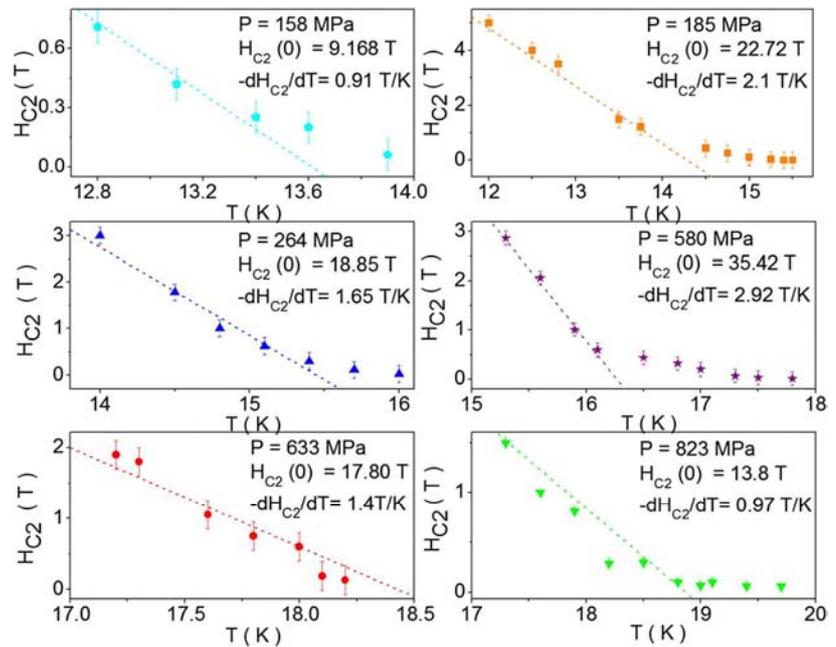
The upper critical field H_{C2} was calculated with the linear fit from experimental data near T_C and using the Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) approximation [33]. This approximation is given by; $H_{C2}(0) = -0.693T_C \frac{dH_{C2}(T)}{dT} |_{T=T_C}$, where $\frac{dH_{C2}(T)}{dT} |_{T=T_C}$ corresponds to the slope of the linear fit. The Ginzburg-Landau parameters, coherence length ξ_{GL} , penetration length λ_{GL} , κ , and the thermodynamic critical field $H_C(0)$ were estimated with the equations: $H_{C2}(0) = \phi_0/2\pi\xi_{GL}^2$, $H_{C2}(0)/H_{C1}(0) = 2\kappa^2/\ln\kappa$, $\kappa = \lambda_{GL}/\xi_{GL}$, $H_C(0) = \phi_0/(2\sqrt{2}\pi\xi_{GL}\lambda_{GL})$, where ϕ_0 is the quantum magnetic flux.

In this analysis, the upper critical field shows a concave upward feature near T_C , see illustration in Fig. 7. This behavior is attributed to multiband response and has been also observed in other iron-selenides compounds by Jing et al. and Bezusyy et al. [34, 35] and in $Na_{0.35}CoO_2yH_2O$ by Kao et al. [36]. For our calculations of the critical fields, we use a linear fit excluding the curve zone, as it was

Table 1 Superconducting parameters

P (MPa)	T_C (K)	$H_{C1}(0)$ (T)	$-dH_{C2}/dT$ (T/K)	$H_{C2}(0)$ (T)	ξ_{GL} (nm)	κ	$H_C(0)$ (T)	λ_{GL} (nm)
0	14.5	0.03(0)	0.15(3)	1.50(7)	1.4(7)	6.9(5)	0.15(2)	102.69(7)
158	14.7	0.12(2)	0.91(2)	9.16(8)	5.9(9)	9.2(0)	0.70(3)	55.1(2)
185	15.6	0.16(0)	2.10(2)	22.72(4)	3.8(1)	13.6(1)	1.18(1)	51.7(5)
264	16.4	0.21(3)	1.65(9)	18.85(7)	4.1(8)	10.2(90)	1.30(4)	42.6(1)
580	17.5	0.13(4)	2.92(1)	35.428(4)	3.0(5)	19.6(1)	1.25(7)	59.7(4)
633	18.4	0.23(3)	1.40(2)	17.80(3)	4.2(9)	9.2(5)	1.35(2)	39.7(7)
823	20.5	0.10(1)	0.97(0)	13.78(0)	4.8(8)	13.3(1)	0.72(7)	65.0(5)

Fig. 7 (Color online) Upper critical fields versus temperature determined with the WHH approximation



performed by Pietosa. Note that the slope $-dH_C/dT$ has different values for each pressure. In some investigations [18], the authors have considered that the increment on the critical fields is caused only by the increment of T_C . Our experiments clearly indicate that the critical fields reach the highest value at $P = 600$ MPa, instead of 823 MPa, these values are shown in Fig. 8. In order to assure that this behavior is correct, our measurements were repeated at least twice using different samples.

With the help of Ginzburg-Landau theory, the superconducting parameters were determined and shown in Table 1.

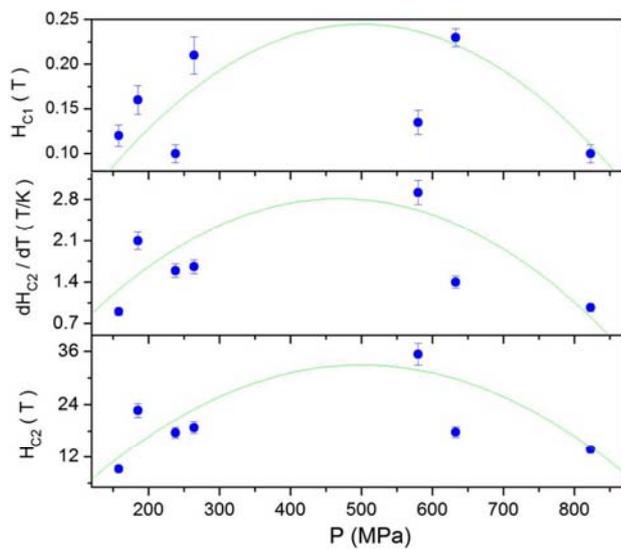


Fig. 8 (Color online) Critical fields versus pressure

Those parameters are similar to the data measured at normal ambient pressure [11, 20, 21]. We found that some parameters vary in irregular form and present anomalous values. λ_{GL} for instances decreases more than 50 % as pressure is applied and then shows a small increment at higher pressure. This may implies a considerable increment on the superconducting electronic density. Coherence length also is increased by about 400 % at $P = 158$ MPa. According to our experiments, and others, pressure strongly affect the superconducting parameters and these changes can be attributed not only to increment of T_C but to additional factors, as crystal parameters and structural changes, etc [17]. In our investigation, we noticed that the T_C , critical fields, and superconducting parameter are very sensitive to pressure, being a clear sign that this compound presents unconventional superconductivity [37].

4 Conclusions

Magnetic studies under hydrostatic pressure were performed in $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ in order to investigate the impact of pressure on the basic parameters of this superconductor. We found a linear increase of T_C that changes from 14.03 to 20.5 K, at a rate of 0.0069 K/MPa. The anomalous behavior of the Meissner fraction and superconducting parameters is difficult to explain because those are not directly related to changes of the transition temperature with pressure. As mentioner earlier, the changes in pressure may be associated with $Se - Fe - Se$ interlayer separation [38]. On the other hand, the dependence of superconducting properties

with pressure of this compound implying that microscopic mechanism of the electronic pairing is different of electron-phonon, as it is shown in unconventional superconductors. Other reports on similar studies [39, 40] indicate that the increment of the density of electronic states are not enough to the explanation of the notable increment of the transition temperature. The presence of a Peierls distortion, as a Spin Density Wave, must be decreased by pressure but nevertheless has any influence on the transition temperature, again this is quite anomalous. Lastly, we must mention that still more experiments are necessary in order to completely understand this type of new superconducting materials [41, 42].

Acknowledgments EM acknowledge financial support of a scholarship given by CONACYT and PCeIM-UNAM. Also, we thanks to DGAPA-UNAM project IN106014.

References

1. Kordyuk, A.A.: *Low Temp. Phys.* **38**, 888 (2012)
2. Miyata, Y., et al.: *Nat. Mater.* **14**, 285 (2015)
3. Mazin, I.: *Nat. Mater.* **14**, 755 (2015)
4. Yeh, K.W., et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 152505 (2008)
5. Yeh, K.W., et al.: *Eur. Phys. Lett.* **84**, 37002 (2008)
6. Fong-Chi, H., et al.: *PNAS* **105** **38**, 14262 (2008)
7. Stemshorn, A., et al.: *High Press. Res.* **29**, 267 (2009)
8. Yoshikazu, M., et al.: *Physica C* **470**, 5353 (2010)
9. Mizuguchi, et al.: *Physica C* **470**, S353–S355 (2010)
10. Sales, B.C., et al.: *Phys. Rev. B* **79**, 094521 (2009)
11. Horigane, K., et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**(40143431), 074718 (2009)
12. Stemshorn, A.K., et al.: *J. Mater. Res.* **25**, 396 (2010)
13. Horigane, K., et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**(40143095), 063705 (2009)
14. Tsoi, G., et al.: *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 232201 (2009)
15. Huang, Ch.-L., et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084710 (2009)
16. Gresty, N.C., et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16944 (2009)
17. Pallavi, M., et al.: *125701* **26**(12) (2014)
18. Pietosa, J., et al.: *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 265701 (2012)
19. Fedorchenko, A.V., et al.: *Low Temp. Phys.* **37**, 83 (2011)
20. Velasco-Soto, D., et al.: *J. Appl. Phys.* **113**, 7E138 (2013)
21. Awana.: *J. Appl. Phys.* **107**, 09E128 (2010)
22. Quantum Design, CuBe Cell manual, (2010)
23. Kamard, J., et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5022 (2004)
24. Tegel, M., et al.: *Solid State Commun.* **150**, 383–385 (2010)
25. Gomez, R.W., et al.: *J. Supercond. Novel Magn.* **23**, 551 (2010)
26. Pimentel, J., et al.: *J. Appl. Phys.* **111**, 033908 (2012)
27. Amikam, A.: *J. Appl. Phys.* **83**, 3432 (1998)
28. Dajerowsky, D., et al.: *New J. Chem.* **35**, 1320 (2011)
29. Bendele, et al.: *Phys. Rev. B* **81**, 224520 (2010)
30. Lai, C., et al.: *Physica C* **470**, 313 (2010)
31. Jiang, S., et al.: *J. Phys. Condens. Technol.* **16**, 17–L9 (2003)
32. Zhou, F., et al.: *Super. Cond. Sci. Matter* **21**(38), 382203 (2009)
33. Li, L.F., et al.: *Physica C* **470**, 313 (2010)
34. Zhang, J.-L., et al.: *Front. Phys.* **6**, 4 (2011)
35. Bezusyy, V.L., et al.: *Acta Polonica series A* **121**(4), 816 (2012)
36. Kao, J., et al.: *Phys. Rev. B* **75**(1), 012503 (2007)
37. Mineev, V.P., Samokhin, K.V.: *Introduction to unconventional superconductivity*. Gordon and Breach, London (1999)
38. Margadonna, et al.: *Phys. Rev. B* **80**, 064506 (2009)
39. Lu, H., et al.: *J. Low Temp. Phys.* **178**, 355 (2015)
40. Ciechan, A., et al.: *Acta Physica Polonica A* **121**(4), 821 (2012)
41. Koufos, A., Papaconstantopoulos, D.: *Phys. Rev. B* **89**, 035150 (2014)
42. Mandal, S., et al.: *Phys. Rev. B* **89**, 220502(R) (2014)