

## Tesis de Licenciatura

---

# “Propiedades de transporte de superconductores de FeSe”

---

**Tesista**

**Lucio LANOËL**

Licenciatura en Física

Laboratorio de Física del Sólido

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

Universidad Nacional de Tucumán

Director: Dr. Manuel Villafuerte

Co-Director: Dr. Germán Bridoux

Marzo de 2017

A Pablo

# Índice de contenidos

I.	Índice de Contenidos	
II.	Índice de Figuras	
III.	Índice de Tablas	
	Resumen:	1
	Capítulo 1. Introducción:	3
	1.1 Superconductividad:	3
	1.2 Superconductores basados en Fe:	9
	Capítulo 2. Técnicas Experimentales:	13
	2.1 Fabricación de monocristales:	13
	2.2 Microscopia electrónica:	13
	2.3 Microanálisis EDS. Método ZAF:	15
	2.4 Difracción de Rayos X:	15
	2.5 Mediciones de Magnetización:	17
	2.6 Espectroscopia Raman:	19
	2.7 Contactos eléctricos y mediciones de transporte:	21
	Capítulo 3. Resultados y discusión:	26
	3.1 Morfología de los monocristales. Microanálisis EDF. Método ZAF:	26
	3.2 Difracción de rayos X. Curva de Hamacado:	29
	3.3 Mediciones de Magnetización:	32
	3.4 Mediciones de espectroscopia Raman:	33
	3.5 Mediciones de Transporte:	36
	Capítulo 4. Conclusiones:	52
	Bibliografía:	54
	Presentaciones:	55
	Agradecimientos:	56

# Índice de Figuras

## CAPÍTULO 1

- Figura 1.1. Comparación entre las propiedades de superconductores de distinta naturaleza. 5
- Figura 1.2 Magnetismo vs campo aplicado en material superconductor tipo I y II. 5
- Figura 1.3 Atenuación de campo aplicado a un material superconductor. 6
- Figura 1.4 Esquema de material en estado mixto con campo magnético externo aplicado. 7
- Figura 1.5 Longitud de penetración y longitud de coherencia para superconductores tipo I y II tanto en estado normal, como en superconductor. 8
- Figura 1.6 Tipos estructuras cristalinas de calcogenuros basados en Fe. 10
- Figura 1.7 Parámetros de la estructura cristalina anti-PbO de FeSe. 10
- Figura 1.8. Diagrama binario de fase de Fe Se. 10

## CAPÍTULO 2

- Figura 2.1. Microscopio electrónico de barrido Philips 515. 14
- Figura 2.2. Esquema de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). 15
- Figura 2.3. Difractómetro de Rayos X Panalytical Empyrea. 16
- Figura 2.4. Esquema del difractómetro de rayos X. 16
- Figura 2.5. Esquema de funcionamiento de SQUID. 18
- Figura 2.6: Respuesta del SQUID cuando un dipolo magnético se mueve a través del mismo. 19
- Figura 2.7. Diagrama de los niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal Raman. 20
- Figura 2.8. Foto de Microscopio Raman ThermoScientific DXR. 21
- Figura 2.9. Esquema de las partes del sistema criogénico y sus conexiones. 22
- Figura 2.10. Colocación de máscara de barniz 7031 sobre muestra de FeSe. 23
- Figura 2.11. Foto de muestra de FeSe previo y post clivado. 23
- Figura 2.12. Foto de muestra de FeSe LAO contactada, previamente clivada. 24
- Figura 2.13. Esquema de muestra montada para medición. 24

## CAPÍTULO 3

- Figura 3.1. Imagen de monocristales de  $\text{FeSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido. 27
- Figura 3.2. Espectro EDAX de monocristal de FeSe. 28
- Figura 3.3. Difractograma de muestra  $\text{FeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$  (D112F). 30
- Figura 3.4. Picos de Difractograma de muestra D112F indexados. 31
- Figura 3.5. Grafica de magnetización vs campo aplicado con método Zero Field Cooling. 33
- Figura 3.6. Espectro Raman de muestras FeSe de tipo LA (FeSe) y tipo D ( $\text{FeSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ ). 34
- Figura 3.7. Modos vibracionales S3 y S4. 34
- Figura 3.8. Espectro Raman de  $\text{FeSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$  crecidas mediante ambos métodos. 35

- Figura 3.9. Curva I vs V. Cristal FeSe LA03. 36
- Figura 3.10. Resistencia vs Temperatura bajando y subiendo en temperatura. Muestra LA03. 37
- Figura 3.11. Imagen gota de barniz colocada en muestra LA03 contactada, para simular estrés. 38
- Figura 3.12. Ciclado de bajadas y subidas en muestra con barniz sobre los contactos. 39
- Figura 3.13. Monocristal FeSe LA03. Bajada y subida en temperatura. 40
- Figura 3.14. Bajadas realizadas a distintas tasas de temperatura. 42
- Figura 3.15. Contrastación entre curvas resistencia vs tiempo y temperatura vs tiempo. 42
- Figura 3.16. Ciclados con distintas temperaturas finales. 42
- Figura 3.17. Ajuste bajada curva con histéresis. 45
- Figura 3.18. Ajuste Curva subida en temperatura con histéresis. 46
- Figura 3.19. Diferencia entre ajuste cuadrático (curva subida) y ajuste lineal (curva bajada). 47
- Figura 3.20. Ampliación Figura 3.13. 48

## Índice de tablas

- Tabla 1. Temperaturas críticas de distintos materiales superconductores tipo I y tipo II. 4
- Tabla 2. Enumeración de las muestras según método de fabricación y estequiometria. 26
- Tabla 3. Relación de pendientes de curva de bajada y subida en Temperatura. 43
- Tabla 4. Parámetros de ajuste lineales. Curva bajada en temperatura. 45
- Tabla 5. Parámetros de ajuste cuadráticos. Curva subida en temperatura. 46
- Tabla 6. Parámetros de red de monocristal  $\beta$ -FeSe en función de la temperatura. 49

# Resumen

Tras su descubrimiento en 2008, los calcogenuros de metales de transición (especialmente los de Fe) cambiaron el rumbo de las investigaciones en materiales superconductores debido a que en ellos el estado superconductor y magnético conviven íntimamente.

En esta tesis se realizó la caracterización de monocristales de  $FeSe_{1-x}Te_x$  fabricados mediante el método de flujo a partir de policristales sintetizados por reacción en estado sólido.

Se caracterizó estructuralmente a estos monocristales por difracción de rayos X. Se concluye que la estructura cristalina es tetragonal con un grupo espacial  $P4/nmm$ .

A partir de mediciones SEM se determina el porcentaje atómico de Fe, Se y Te de algunos cristales; concluyendo deficiencias en Fe y excesos en Se.

Mediante método de SQUID se realizan ciclos de magnetización en función de la temperatura con campo y sin campo. De esta manera se determina la temperatura de transición superconductora para muestras de FeSe de  $\sim 7K$ .

Se realizaron mediciones de transporte eléctrico en función de la temperatura en cristales de FeSe en el estado normal. No se observan cambios a distintas velocidades de enfriamiento. Se detecta una fuerte dependencia de la resistividad  $\rho_{ab}$  con la superficie manifestándose en forma de ruido en la señal, la cual al realizar un clivado a la muestra desaparece. También se observó anomalías e histéresis en condiciones de medición particulares.

Mediante mediciones Raman se observaron los espectros fonónicos de cristales con fase FeSe (tetragonal) y cristales con fase tetragonal y fase  $Fe_7Se_8$  (hexagonal) [15][16]; también de cristales con distintas concentraciones en dopaje de Te. Se puede observar claramente que la deficiencia de Fe en cristales que presentan fase hexagonal frustra picos observados en muestras cuya estructura presenta solo fase tetragonal.

Palabras clave: SUPERCONDUCTORES BASADOS EN FE, MONOCRISTALES,  
TRANSPORTE ELECTRONICO



# Capítulo 1. INTRODUCCIÓN:

En este capítulo se hará un repaso de los conceptos necesarios para la lectura de esta tesis. Se introducirá brevemente el concepto de superconductividad, junto con sus propiedades más importantes; haciendo especial hincapié en los superconductores tipo II. Además trataremos las características más importantes de los calcogenuros, en especial el caso del FeSe.

## 1.1 Superconductividad [1]

La superconductividad es un fenómeno que ocurre en algunos materiales y se caracteriza por tener una resistencia nula al paso de la corriente a través de los mismos, lo que conlleva a una conducción sin disipación. La superconductividad ocurre por debajo de una temperatura característica que se conoce como “temperatura crítica” ( $T_c$ ) la cual es generalmente por debajo de los 100K. Un fenómeno que acompaña a la superconductividad es el conocido como efecto Meissner, que da al superconductor las propiedades de un diamagneto perfecto, es decir, que en presencia de un campo magnético el superconductor expulsara todo el campo de su interior. La superconductividad no puede explicarse en términos de un conductor perfecto, en realidad se trata de un estado termodinámico de la materia y se habla del estado superconductor. En presencia de campos muy grandes, el estado superconductor colapsa volviendo así el material, a su estado normal. Por otro lado, la pérdida del estado superconductor también ocurre cuando se aumenta en gran medida la corriente aplicada al material.

Los superconductores se clasifican en dos tipos de acuerdo con su respuesta a campos magnéticos. Los superconductores tipo I son los primeros en ser descubiertos y se caracterizan por expulsar *todo* el campo magnético de su interior. Al aumentar el campo se llega a algún valor de campo crítico ( $H_{c1}$ ) donde el estado superconductor se pierde (Figura 1.2) y el material se encuentra nuevamente en el estado normal. Los superconductores tipo I son usualmente materiales puros como el Hg o el Pb. Por otro lado, los superconductores tipo II presentan otro comportamiento en la presencia de campo magnético, a campos pequeños, se comportan como superconductores tipo I expulsando todo el campo de su interior. Superado un valor de campo crítico  $H_{c1}$  pasan a estar en un estado mixto, donde coexisten el estado

superconductor y el normal, por lo que parte del campo puede pasar a través de ellos mediante vórtices. Los superconductores tipo II además se caracterizan por tener tanto campos como temperaturas críticas mucho mayores que los tipo I. En la tabla 1 se presentan temperaturas críticas de algunos materiales

Compuesto(tipo I)	$T_c(K)$	Compuesto (tipo II)	$T_c(K)$
Ga	1,1	Nb <sub>3</sub> Sn	18,05
Al	1,2	Nb <sub>3</sub> Ge	23,2
In	3,4	V <sub>3</sub> Si	17,1
Hg	4,2	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.9</sub>	90,0
Nb	9,3	K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> O	19,2

*Tabla 1 Temperaturas críticas de distintos materiales*

En la tabla anterior se observa que todas las temperaturas críticas de los superconductores tipo I no superan los 10K mientras que las de los tipo II rondan los 20K a excepción de la de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>, cuya  $T_c$  tiene un valor de 90K es decir 4 veces y media mayor que la de los demas. Debido a esta característica de los materiales superconductores de alta temperatura crítica, es que se los diferencia de los demas con las siglas HTC<sup>1</sup> (superconductor de temperatura crítica alta) esta es una característica de los materiales superconductores basados en Cu. Estos superconductores son usualmente ceramicos (como en el caso del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>) y poseen, como ya mencionamos altas temperaturas críticas, pero tambien altas corrientes críticas y altos campos críticos. En la Figura 1.1 a continuación se hace una comparación entre los superconductores de distinta naturaleza, con sus respectivas temperaturas críticas, campos críticos y corrientes críticas. Aunque los superconductores basados en Cu pueden tener valores superiores de estos tres parametros, su gran anisotropia y naturaleza quebradiza, limita su aplicabilidad fuertemente.

---

<sup>1</sup> High Critical Temperature

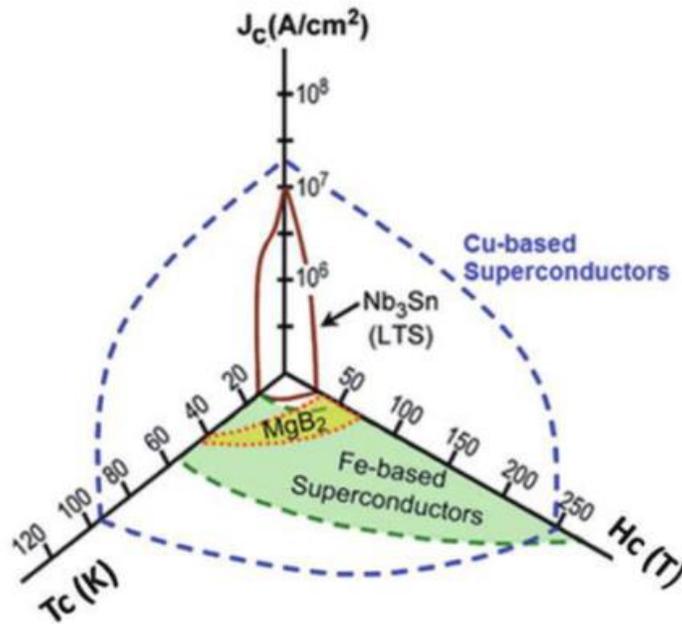


Figura 1.1. Comparación entre las propiedades de superconductores de distinta naturaleza

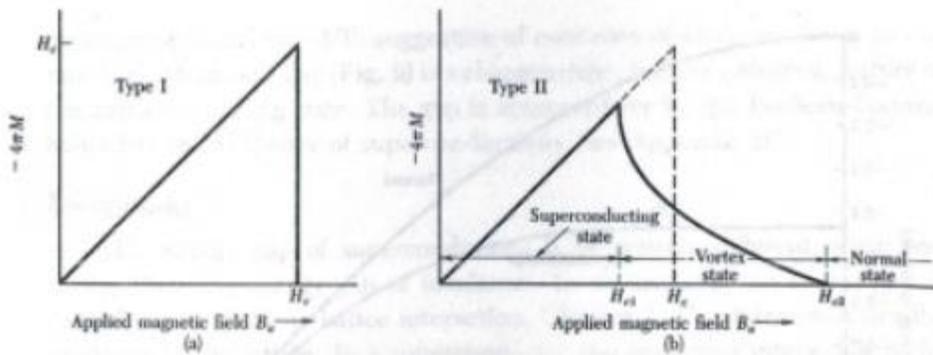


Figura 1.2. En la imágenes se observa la gráfica de  $-4\pi M$  vs  $B$ . En la imagen (a) es el caso de superconductores tipo I donde el material expulsa el campo hasta un valor de campo crítico  $H_c$ . En el caso (b) se observa la curva de un superconductor tipo II que expulsa el campo externo de su interior hasta un valor  $H_{c1}$  donde el material pasa a estar en un estado mixto con flujo de campo a través de él en los vórtices hasta llegar a un valor de campo  $H_{c2}$  donde energéticamente conviene estar en el estado normal. [1]

En el estado de mixto o de vórtices se dice que el estado Meissner está incompleto. El valor de  $H_{c2}$  puede llegar a ser 100 veces  $H_c$  o más grande, calculándolo de la termodinámica de la transición.

Si tratamos un material superconductor por debajo de  $T_c$ , se tiene que la susceptibilidad es  $\chi = -1/4\pi$  debido al efecto Meissner. Cuando aplicamos un campo a una temperatura por debajo de  $T_c$  el mismo penetra en alguna medida en el material. La longitud de penetración de campo se conoce como Longitud de Penetración de London ( $\lambda_L$ ) y está dada por  $B(x) = B(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right)$  (este resultado supone que el campo es aplicado paralelo al borde de nuestro material como se observa en la Figura 1.3)

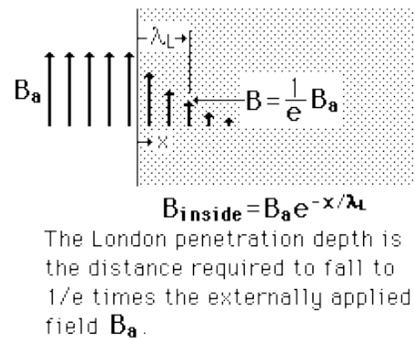


Figura 1.3. Atenuación de un campo aplicado a un superconductor

Donde  $\lambda_L = \sqrt{\frac{\epsilon_0 m c^2}{n q^2}}$ , siendo  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $m$  la masa,  $q$  la carga y  $n$  la densidad de electrones en estado superconductor.

Dada la longitud de penetración de London que es una longitud fundamental que caracteriza al superconductor, tiene sentido pensar que cambio produce la presencia de este campo en la superficie de nuestro material; es así que definimos la longitud de coherencia  $\xi$ . La longitud de coherencia da noción de cuál es la distancia dentro de la cual la concentración de electrones superconductores varían debido a la presencia de un campo magnético o de una perturbación del estado superconductor. También es una medida del mínimo espacio que puede existir en una lámina de transición entre material normal y superconductor. La longitud de coherencia viene dada por  $\xi = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_G}$  donde  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $E_G$  es el gap de energía. Una diferencia importante entre superconductores tipo I y tipo II es el camino libre medio de los electrones de conducción en el estado normal. Si la longitud de coherencia  $\xi$  es mayor que la longitud de penetración  $\lambda$ , el superconductor será tipo I. Por otro lado si el camino libre medio es chico, la longitud de coherencia es pequeña y la longitud de penetración es grande.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \begin{cases} \kappa < 1 \rightarrow \text{superconductor tipo I} \\ \kappa > 1 \rightarrow \text{superconductor tipo II} \end{cases}$$

De esta manera en los superconductores tipo II podemos tener estados mixtos o de vórtices, con capas alternadas de material normal y superconductor (Figura 1.4). Las capas superconductoras son finas comparadas con  $\lambda$ . La estructura laminar se da por conveniencia en la Figura, la estructura real consiste en caminos de material normal rodeados de material en estado superconductor.

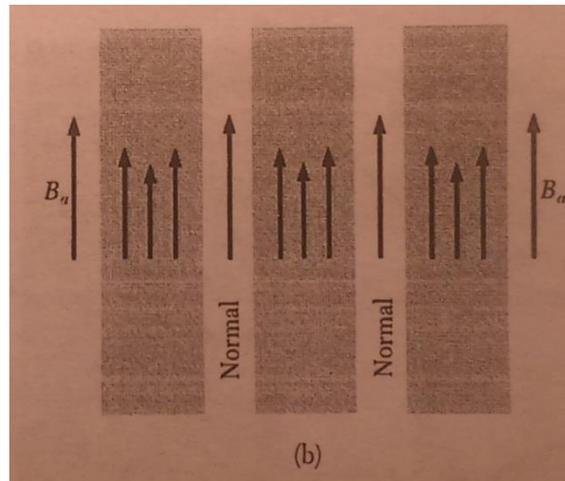
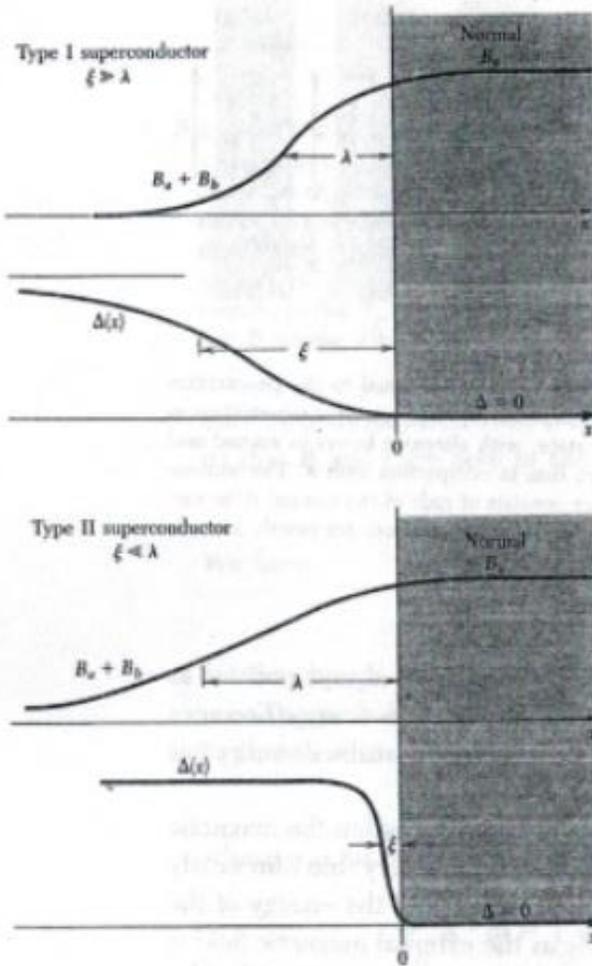
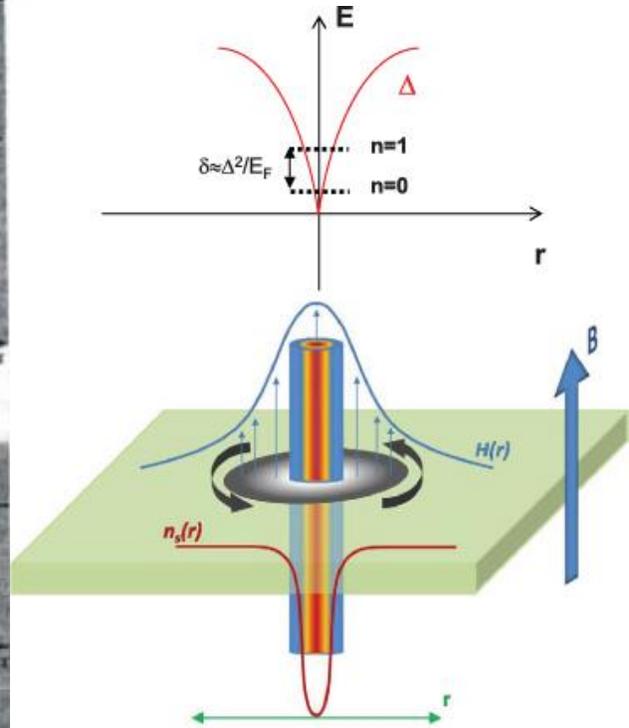


Figura 1.4. Volumen de material en estado mixto o de vórtice. La zona sombreada corresponde al estado superconductor. [1]

**Vórtices:** Los resultados de convivencia entre estado superconductor y estado normal sugiere la pregunta: ¿Existen configuraciones estables de superconductores en campo magnético con regiones en estado normal rodeadas por estado superconductor? A estas configuraciones se les llama “estado vórtice” donde el campo magnético penetra las delgadas regiones de material normal uniformemente y de igual manera el campo penetrara de alguna manera en el material superconductor circundante. El término vórtice describe la circulación de corrientes superconductoras en vórtices a través del volumen del material, como se observa en la Figura 1.5. El estado de vórtice es estable cuando el material se encuentra por debajo de  $T_c$  y la intensidad del campo es tal que:  $H_{c1} < H < H_{c2}$ .



(a)



(b)

Figura 1.5. En la Figura (a) [1] se grafica la variación de campo magnético para la interfaz de un material en estado normal y superconductor, tanto de superconductores tipo I como tipo II; la región sombreada corresponde al estado normal. Se observa la relación entre longitud de penetración y longitud de coherencia para los distintos casos.

La Figura (b) es el esquema de un vórtice en un superconductor tipo II. Puede observarse como varía la magnitud del campo dentro de la muestra, como así también la variación de la densidad de electrones superconductores en la misma.

## 1.2. Superconductores basados en Fe

Desde el descubrimiento de valores altos de  $T_c$  en materiales basados en láminas de óxido de Cu, se realizaron grandes esfuerzos con la esperanza de encontrar nuevos compuestos con metales de transición distintos del cobre con la esperanza de encontrar  $T_c$  más altas. Estos acercamientos reflejan la creencia de que los valores altos de  $T_c$  de los óxidos de cobre están relacionados con una fuerte correlación electrónica asociada con los iones de los metales de transición. [2]

Las investigaciones se han focalizado en estructuras laminares debido a la libertad que ofrecen de controlar la densidad de portadores en las capas de óxido de los metales de transición.

Estas investigaciones llevaron al descubrimiento de muchos nuevos materiales superconductores, pero el más sorprendente de ellos se dio en 2008 con la familia de los superconductores basados en Fe que contradecía la creencia de que un material que contenga Fe jamás podría coexistir con un superconductor. Este fenómeno desconocido sugiere la existencia de un nuevo mecanismo de superconductividad diferente al de los óxidos basados en Cu y ofreció la posibilidad de encontrar nuevas propiedades de la superconductividad. Además, estos materiales muestran un campo crítico  $H_{c2}$  mucho mayor comparado con otros superconductores. Nuestro estudio se basará en la familia de los calcogenuros (algún elemento del grupo VI de la tabla periódica, especialmente Se o Te) basados en Fe. Los calcogenuros basados en Fe tienen muchas fases estables, pero nos centraremos en el estudio de la fase  $\beta$ -FeSe, que posee una estructura cristalina del tipo PbO. Esta se puede ver modificada de acuerdo con la cocción de las mismas, la concentración de Fe y por la presencia de impurezas [6] (Figura 1.6).

Los parámetros estructurales, tanto ángulos como distancias atómicas, están muy ligados a la superconductividad ya que estos afectan la correlación electrónica y magnética. La fase  $\beta$ -FeSe tiene la estructura cristalina tetragonal del tipo PbO como se observa en la Figura 1.7 [4]. Vemos que la estructura da lugar a una estructura formada por planos compuestos por átomos de Fe y planos compuestos por átomos de Se[12]

La clave para entender el mecanismo de superconductividad en los superconductores basados en Fe está en entender su mecanismo de conducción en el estado normal, dado que el estado superconductor crece a partir de este y las interacciones

microscópicas determinando la fase anterior, pudieran ser las responsables de la fase subsiguiente [8]

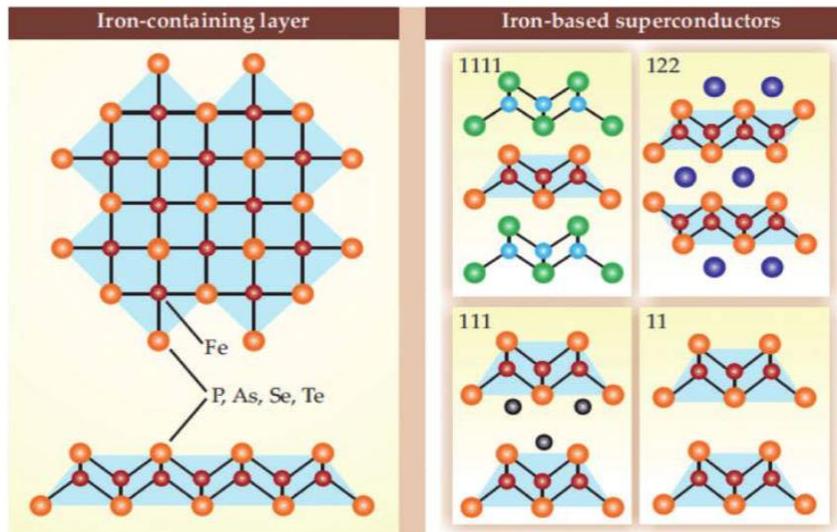


Figura 1.6. Tipo de estructura cristalina de calcogenos basados en Fe [2]

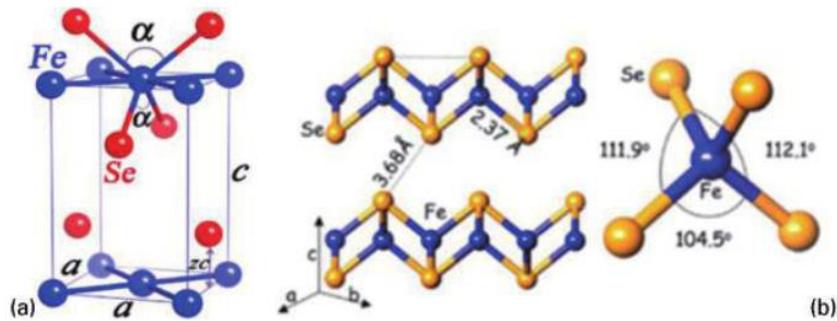


Figura 1.7. Parámetros de la estructura cristalina anti-PbO de FeSe [2]

En la Figura a continuación (Figura 1.8) se observa el diagrama de fases del FeSe

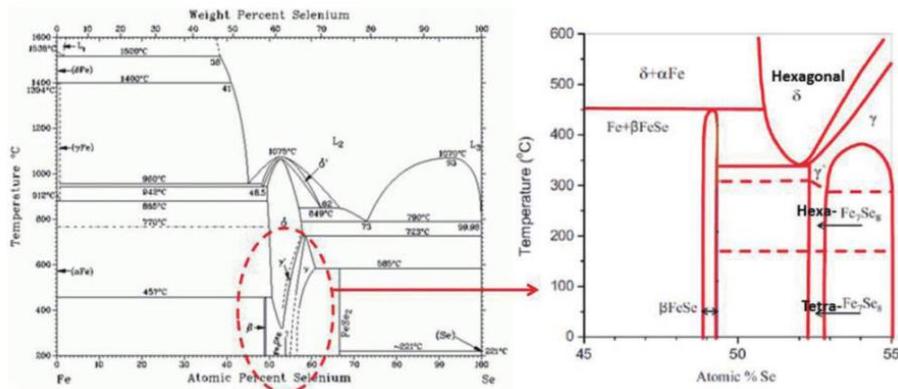


Figura 1.8. Diagrama binario de fase de Fe Se. [2]

Vemos como existen muchos estados estables para los cristales de FeSe dependiendo de la concentración de los elementos usados para su síntesis, y su cocción. En el zoom del diagrama, se puede observar la fases que son de interés para esta tesis que es la fase  $\beta$ . Por un lado se observa que si hay un exceso de selenio en la muestra, la misma presenta una fase hexagonal  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  que presenta ferromagnetismo. Se reporta que las muestras que presentan esta fase (ferromagnetismo) no realizan la transición al estado superconductor, se sigue de esta manera que una pequeña deficiencia en Se es necesaria para que ocurra la superconductividad. De lo contrario se encontrara en nuestra muestra fase  $\alpha$ -FeSe. Fase hexagonal de comportamiento anti-ferromagnético que en grandes proporciones en la muestra puede impedir el paso a la fase superconductora del material. [2]

La temperatura de transición superconductora para  $\beta$ -FeSe se encuentra a (7-9) K. Siendo la misma muy sensible a la concentración de Fe en la muestra, de acuerdo con M. McQueen et al [3] se registró una  $T_c$  de 9K para  $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ , una de 5K para  $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$  y no se registró cambio a la fase superconductora para  $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$



## Capítulo 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES:

En este capítulo expondremos además las técnicas usadas para la fabricación y caracterización de las muestras.

### 2.1. *Fabricación de los monocristales:*

Se trabajó con dos tipos de muestras en esta tesina, en ambos casos, se crecieron con el método de flujo:

- Muestras tipo D: primero se hace un policristal de Fe y Se a una temperatura de 680°C. Luego se coloca el polvo de policristal con un mezcla de sales NaCl/KCl en una ampolla de cuarzo. Al hacer la rampa en temperatura se pasa a menor tasa de temperatura cerca de las temperaturas a las que funden la sal y el Se. La temperatura final es de 850°C y se enfría con una rampa de 0.05°C/min hasta 600°C y de 1°C/min hasta 400°C desde donde se lo quenchea. Los cristales crecen dentro de la sal y tienen mezcla de fases, FeSe (tetragonal) y Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (hexagonal)
- Muestras tipo LA: se coloca Fe, Se y la sal KCl/AlCl<sub>3</sub> en una ampolla de cuarzo. Se aumenta la temperatura hasta 395°C en un extremo de la ampolla y 385°C en el otro. Se espera más un mes en estas condiciones y se quenchea la ampolla. Los cristales crecen en la parte fría de la ampolla por transporte gaseoso y solo tienen la fase tetragonal.

En ambos casos se separan las muestras de la sal con agua destilada.

### 2.2. *Microscopio electrónico de Barrido (ScanningElectronMicroscope-SEM):*

Para estudiar la morfología de nuestros cristales se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Este instrumento es de marca Phillips modelo 515 Figura 2.1., el cual cuenta además con un detector de rayos X. El equipo utilizado pertenece al Laboratorio de Caracterización de Materiales y Óxidos no Estequiométricos del Centro Atómico Bariloche (CAB).



*Figura 2.1. Microscopio electrónico de barrido Philips 515*

El principio de funcionamiento de este equipo consiste de un cañón de electrones cuya intensidad se regula de 10 a 70 kV. Este haz de electrones se alinea y condensa mediante deflectores y condensadores, y se hace incidir sobre la muestra a estudiar. Cuando los electrones que salen del cañón (electrones primarios) tiene la energía suficiente para arrancar electrones de los átomos de la muestra (electrones secundarios), estos pueden ser aprovechados para obtener información de la muestra. En particular una imagen topológica de la muestra mediante el método de Barrido, que consiste en hacer un barrido de este haz alineado y condensado sobre una superficie previamente seleccionada.

La resolución de este equipo entre 1nm y 10 nm en la Figura 2.2 se muestra un esquema del aparato.

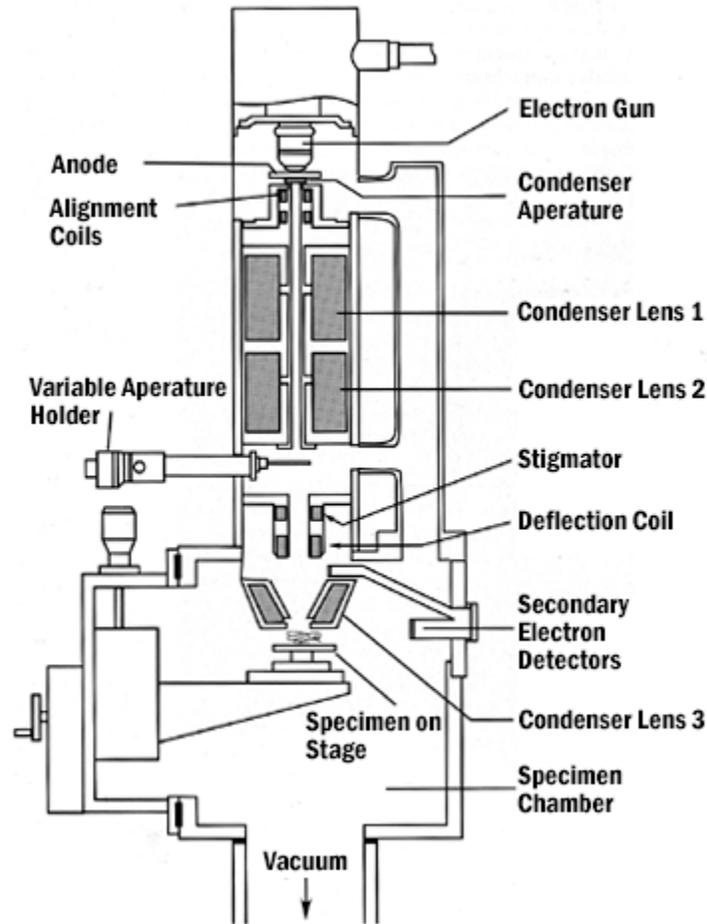


Figura 2.2. Esquema de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

### 2.3. Microanálisis EDS. Método ZAF:

El microscopio electrónico de barrido nombrado anteriormente está equipado con un espectrómetro EDAX 9900 para análisis dispersivos en energía (EDS) lo que permite determinar los elementos en la muestra y sus concentraciones relativas. Se realizó un análisis cuantitativo de la composición de las muestras obtenidas con el método ZAF a partir de mediciones de espectroscopia por dispersión de energía. La exposición de las muestras al haz de electrones fue de 200s en cada medición. Para tener información acerca de la homogeneidad de cada monocristal, se realizaron mediciones en dos zonas distintas de cada uno.

### 2.4. Difracción de rayos X:

El difractómetro de rayos X usado fue un Difractómetro de rayos X Panalytical Empeyan (Figura 2.3.) del Laboratorio de Caracterización de Materiales y Óxidos no

Estequiométricos del CAB. Este posee un emisor y un detector de rayos X dispuestos sobre una circunferencia. En el centro de la misma se encuentra un portaobjetos, donde se coloca la muestra, tanto emisor como receptor pueden rotar sobre el eje O (juntos o independientemente) perpendicular al plano que contiene la circunferencia (Figura 2.4) lo que permite muchas configuraciones de medición. Cuenta con un detector PIXcel 3D1, que permite realizar estudios en muestras de polvos, películas delgadas, nanomateriales y objetos sólidos gracias a su capacidad de trabajar en modo puntual, lineal y de área. El haz incidente puede ser lineal o puntual. La emisión presenta un espectro continuo con varios picos de intensidad, siendo los más intensos los correspondientes al doblete de las líneas  $K\alpha_1$  Y  $K\alpha_2$  del Cu, con longitudes de onda 1,54056Å y 1,54439Å respectivamente.



Figura 2.3. Difractor de Rayos X Panalytical Empyrean

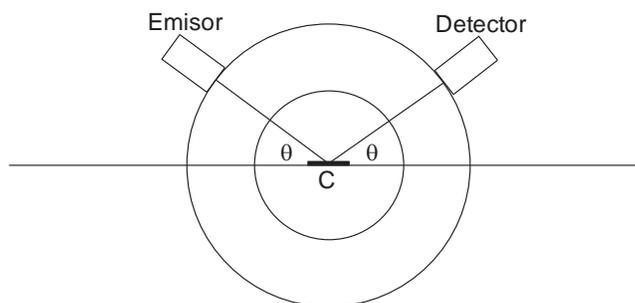


Figura 2.4. Esquema del difractor de rayos X

Se mueven en conjunto emisor y detector barriendo en ángulo formado entre ambos desde  $180^\circ$  (colocados paralelos a la muestra) hasta ángulos cercanos a  $0^\circ$  (emisor y detector casi pegados el uno junto al otro), que es equivalente a rotar la muestra un ángulo  $\theta$  respecto del emisor. Esto hace que el haz difractado elásticamente un ángulo  $2\theta$  por la muestra llegue al detector.

La cámara utilizada, cuenta con la posibilidad de rotar el emisor y detector alrededor de un ángulo fijo donde exista un pico sin realizar movimiento relativos entre ellos. Cuando la intensidad sea máxima, se fijan emisor y detector a ese ángulo y se hacen rotar sin movimiento relativo entre los mismos. Este procedimiento se denomina hamacado (rocking curve) y sirve especialmente en el caso de muestras monocristalinas.

El indexado de los picos, para obtener los parámetros de red e identificar la estructura cristalina, se realiza teniendo en cuenta la ley de Bragg, que establece que:  $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta)}$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda característica de los rayos X utilizados,  $d_{hkl}$  es la distancia entre dos planos (hkl) sucesivos de la red y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X.

### 2.5. Mediciones de Magnetización:

Se usó un equipo MPMS (Quantum Designs Magnetic Measurement System) del Laboratorio de Bajas Temperaturas de CAB. Sus principales componentes son: un sistema de control de temperatura (2K-400K), un sistema de control magnético (-5 a 5 T), un sistema amplificador superconductor SQUID y un sistema de manipulación de muestras que permite incluso rotarlas. El equipo está configurado para medir momentos magnéticos de una muestra, lo que permite determinar la magnetización y la susceptibilidad. La comprensión del fenómeno de la superconductividad y la tecnología desarrollada en consecuencia, es lo que permite al equipo MPMS generar campos magnéticos altos y estables, y la posibilidad de medir cambios en el campo generado por la muestra en el orden de  $10^{-14}$ .

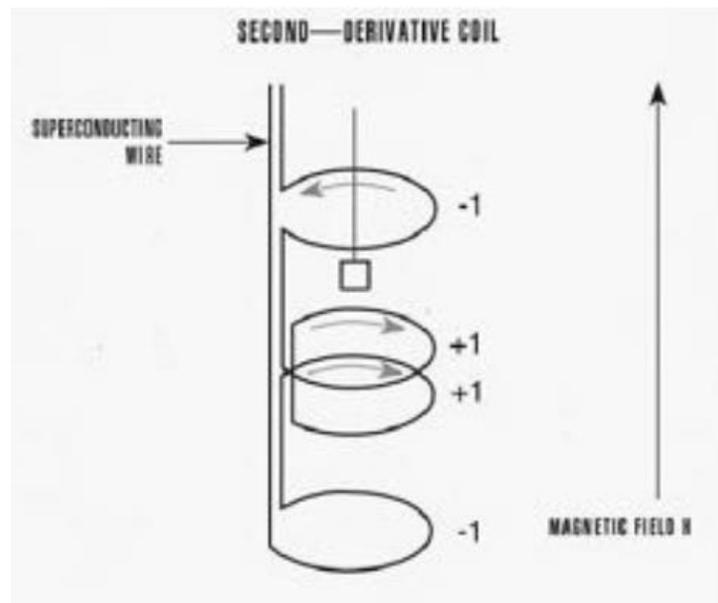
Una de las aplicaciones de la tecnología superconductor son las juntas Josephson. Su uso más común es en un dispositivo llamado SQUID<sup>2</sup> que consiste en un lazo cerrado superconductor que incluye una o dos juntas Josephson. Debido al estado cuantizado de un anillo superconductor y del comportamiento no lineal de las

---

<sup>2</sup> Superconducting Quantum Interference Device

junturas, el SQUID es capaz de resolver cambios en un campo magnético del orden de  $10^{-15}T$ .

La medición es realizada moviendo la muestra a través de cuatro espiras superconductoras en una configuración de segunda derivada, colocadas a lo largo del eje z. La disposición de segunda derivada elimina la interferencia magnética externa. Las espiras superior e inferior se encuentran bobinadas en sentido positivo, en cambio las espiras interiores en sentido negativo (Figura 2.5).



*Figura 2.5: Espiras superconductoras en configuración de segunda derivada. Estas están conectadas con el SQUID con cables superconductores, permitiendo que la corriente en las bobinas se acoplen inductivamente al sensor del SQUID. Cuando la muestra se mueve a través de las espiras, el momento magnético de la muestra induce una corriente eléctrica en las espiras. Debido a que estas, junto con las bobinas de entrada del SQUID, forman un circuito cerrado superconductor, cualquier cambio de flujo magnético en las bobinas de detección produce un cambio en la corriente persistente en el circuito, que es proporcional al cambio de flujo magnético. Así, la variación de la corriente en las bobinas de detección produce una variación correspondiente en el voltaje de salida del SQUID, que es proporcional al momento magnético de la muestra.*

Si se considera que un dipolo se mueve a través de las espiras, la salida en función de la posición tiene la forma que se muestra en la Figura 2.6. El sistema puede ser calibrado usando una pequeña pieza de un material de masa y susceptibilidad magnética conocidas.

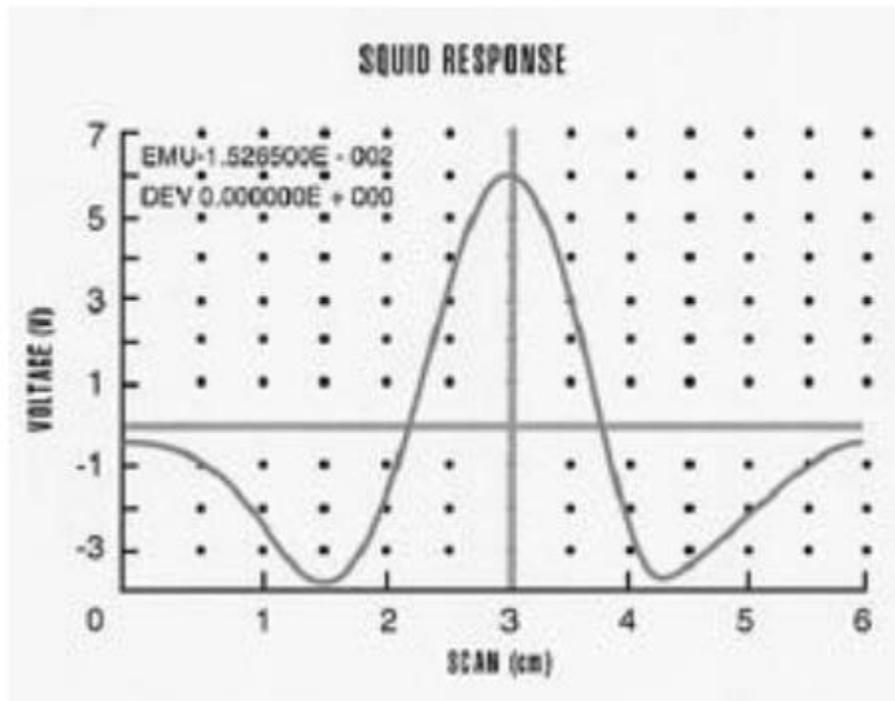


Figura 2.6: Respuesta del SQUID cuando un dipolo magnético se mueve a través de las espiras

## 2.6. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica que sirve para conocer los modos vibracionales de baja frecuencia (fonónicos) de un material. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz láser, monocromático, de baja frecuencia en el visible o infrarrojo cercano sobre la muestra y se estudia el cambio en longitud de onda de la señal debido a la dispersión inelástica de la luz con la materia, de esta manera se produce un corrimiento en longitud de onda de la señal y así se pueden conocer los modos de vibración fonónicos del material. Figura 2.7

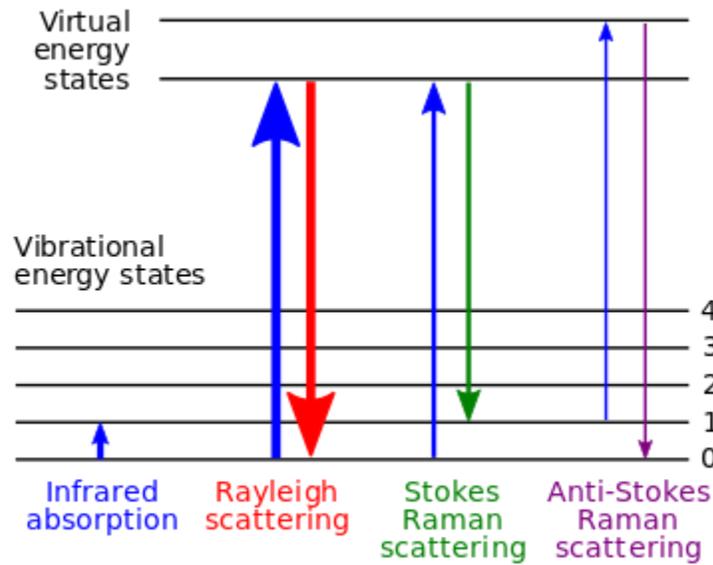


Figura 2.7. Diagrama de los niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal Raman. El grosor de las líneas es proporcional a la intensidad de dicha señal.

El fenómeno consiste en que mediante los fotones que envía el láser, se excitan los átomos del material llevándolo a niveles de vibración inestables. Luego estos átomos relajan mediante la emisión de un nuevo fotón de distinta longitud de onda que el incidente. Si el átomo se encontraba en estado base y relaja a un nivel vibracional excitado, el efecto se llama Raman Stokes; si el átomo se encontraba en un nivel vibracional excitado y luego de la emisión del fotón regresa al nivel base, el efecto se llama Anti-Raman Stokes. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

Para que se produzca un patrón Raman, la energía incidente debe excitar en una frecuencia permitida los átomos del material, de esta manera, las frecuencias de vibración donde se producen las mayores intensidades de radiación Raman se deben a excitaciones de modos fonónicos típicos del material que se está estudiando. Cuando esto sucede se dice que el átomo emite un fonón, el cual puede interactuar con un electrón mediante un proceso de absorción o emisión. Las teorías más sencillas sobre contribución de la red a la resistividad de los metales asumen que el proceso de dispersión está dominado por procesos en los cuales un electrón emite, o absorbe, un solo fotón. Si la transición del electrón es de un nivel con

vector de onda  $\mathbf{k}$  y energía  $\varepsilon_k$  a uno con vector  $\mathbf{k}'$  y energía  $\varepsilon_{k'}$ , entonces la ley de conservación del momento y la energía del fonón involucrado satisfaga

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k'} \pm \hbar\omega(k - k')$$

Donde el signo más (menos) es apropiado para la emisión (absorción) de un fonón. [7]

Se realizaron estudios de espectroscopia Raman a monocristales de  $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  en el Instituto de Química-Física perteneciente al instituto de Química del Noroeste Argentino (INQUINOA-CONICET-UNT), el cual cuenta con un microscopio RamanThermoScientific DXR equipado con un detector CCD (Figura 2.8) Este instrumento nos permite focalizar el haz incidente en un punto del cristal y tomar el espectro Raman a temperatura ambiente en el rango de 3500 a  $50 \text{ cm}^{-1}$  empleando un láser verde de estado sólido (532nm) de 9mW de potencia. Se obtiene una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$  con una densidad de 900 ranuras/mm. Se utiliza una ranura cofocal de  $50 \mu\text{m}$



Figura 2.8. Microscopio RamanThermoScientific DXR utilizado durante las mediciones.

### 2.7. Contactos eléctricos y mediciones de transporte:

Para realizar las mediciones de transporte a distintas temperaturas se cuenta con un sistema criogénico de ciclo cerrado de Helio, marca Janis, modelo CR-350 (Figura 2.9), que nos permite disminuir la temperatura hasta 10 K. Este sistema consta de un cabezal y un compresor, conectados mediante mangueras de presión. El He gaseoso a

alta presión proveniente del compresor se expande en un cilindro, produciendo una disminución de la temperatura en la región en la que se encuentra la muestra

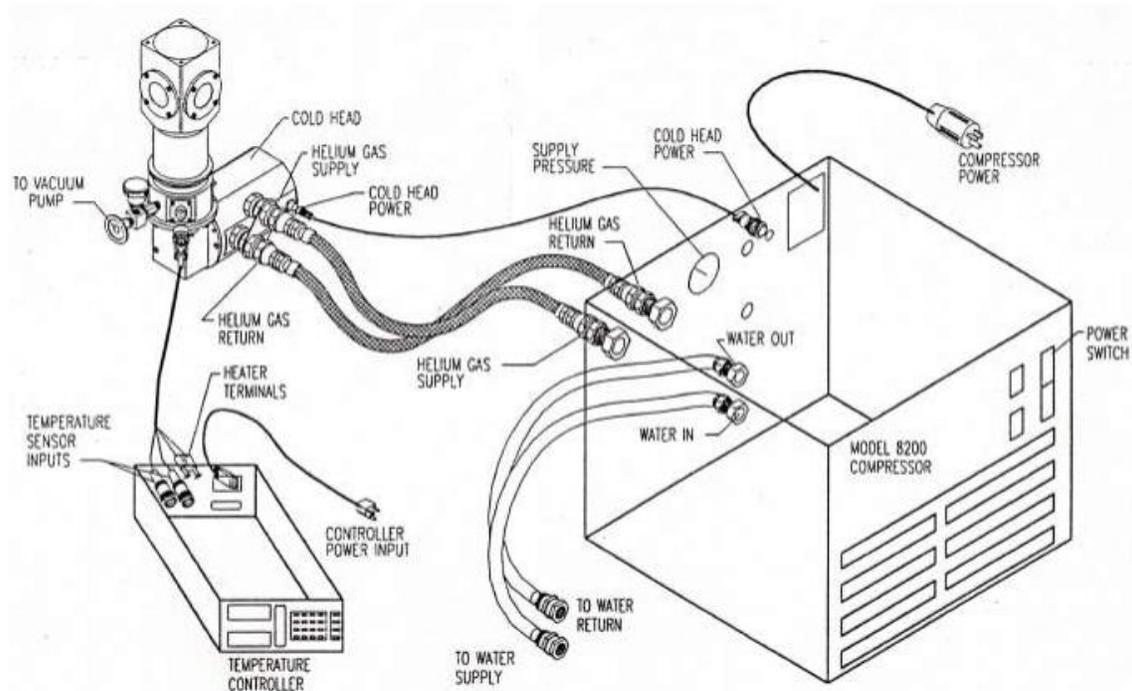


Figura 2.9. Esquema de las partes del sistema criogénico y sus conexiones.

El He es comprimido por un compresor marca CTI modelo 8200. El cabezal se aísla térmicamente para controlar su temperatura. Para ello, el mismo dispone de una doble pared de acero inoxidable dentro de la cual se realiza alto vacío con el objeto de minimizar la transferencia de calor por convección. La pared interna es una pantalla de radiación. Los sensores de temperatura se encuentran cerca de la muestra como se aprecia en la Figura. El cabezal tiene además un calefactor el cual permite controlar la tasa de variación de temperatura.

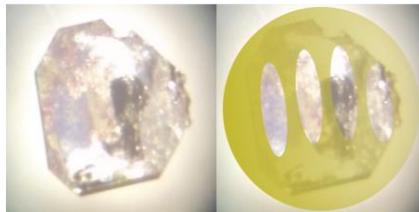
El control de la temperatura es llevado a cabo por un dispositivo electrónico de control de temperatura LakeShore 330. Es el encargado de variar la potencia del calefactor. Es capaz de realizar un control de temperatura tipo P (proporcional), PI (proporcional e integral) y PID (proporcional, integral y derivativo). Siendo este último el utilizado en nuestras mediciones de transporte.

**Contactos:** A la hora de medir el transporte eléctrico de una muestra con la técnica de cuatro puntas, es muy importante reducir las resistencias de contacto al mínimo, para de esta forma poder inyectar mayor corriente en el material y así tener una señal de mayor intensidad y menos ruido; sobre todo cuando se trabaja con muestras de resistencias bajas. La resistencia en el caso de nuestros cristales son del orden de los  $m\Omega$ .

Es por esto que antes de realizar los contactos se realiza un procedimiento sobre las mismas. Primero se realiza una limpieza de la muestra, se lavan con acetona, luego etanol y por ultimo con agua destilada (todos de alta pureza). Una vez realizada la limpieza de la muestra, se procede al montaje de una máscara de barniz 7031 (Figura 2.10) en la misma para así dar lugar a cuatro pistas de Au, el cual será depositado mediante sputtering, para de esta manera disminuir la resistencia de contacto.

Una vez realizado el sputtering, se procede al lavado de la máscara con isopropanol quedando así las cuatro pistas de Au. Luego con hilos micrométricos de Au y pintura de plata se realiza el soldado de los contactos sobre las pistas de oro recién depositadas.

A pesar de todos los recaudos tenidos en cuenta, la señal obtenida no era buena, por lo que se atribuyó este problema a la superficie misma de la muestra. Para resolver este problema, se propuso clivar la muestra. Los resultados del clivado se ven en la Figura 2.11.



*Figura 2.10. Colocación de la máscara de barniz 7031 sobre la muestra.*



*Figura 2.11. En la Figura se puede observar los resultados del clivado sobre la muestra*

Como resultado de la técnica, una capa de lo que suponemos óxido, de relieve rugoso y opaco fue eliminada dejando una superficie lisa reflectante. Al realizar las pistas de oro sobre la muestra, las mismas no se lograban diferenciar en la superficie por lo que ese paso fue obviado. Los resultados obtenidos fueron sorprendentes. Hubo una mejora notable en la relación señal ruido de la muestra, además de simplificar el método de contactos de la muestra.

Como vimos anteriormente, el trabajo no es sencillo, ya que hay muchas variables a tener en cuenta. En la Figura 2.12 puede verse una muestra clivada, ya contactada anclada con barniz (7031) sobre un trozo de zafiro, y el mismo se coloca sobre la lanza de cobre del criogenerador con una película de grasa criogénica Apiezon N mediante, para mejorar la conducción térmica. Vemos que de la muestra salen cables micrométricos de Au que van a anclajes de pintura de plata, de donde salen cables de Cu de mayor diámetro que van a las borneras del equipo. En la Figura 2.13 puede verse la muestra ya montada en el equipo para realizar la medición.

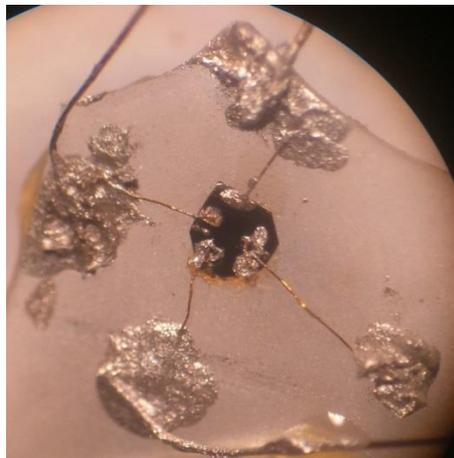


Figura 2.12. Contactos realizados sobre muestra FeSe LAO previamente clivada.

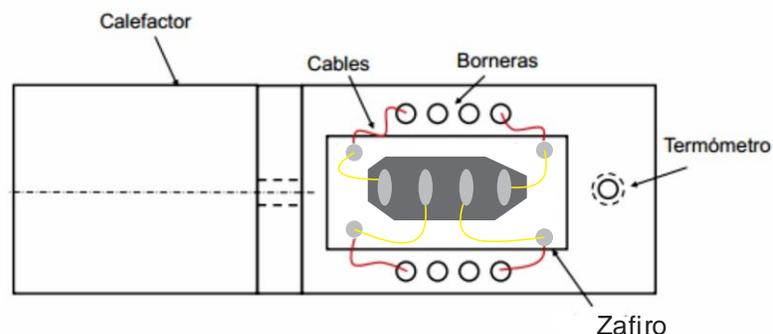


Figura 2.13. Esquema de muestra montada para medición (las dimensiones no son representativas)



## Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

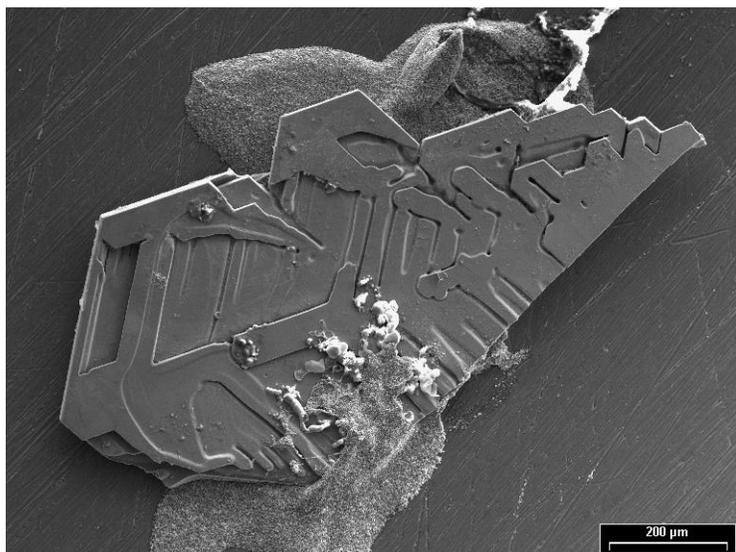
En primer lugar presentamos las muestras de  $FeSe_{1-x}Te_x$  que se estudiaron distinguiendo crecimientos y concentraciones en la tabla 2.

Método	Código	Estequiometría
D	071C	FeSe
	207C	$FeSe_{0,25}Te_{0,75}$
	104D	$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$
	112F	$FeSe_{0,75}Te_{0,25}$
LA	03	FeSe
	07	$FeSe_{0,9}Te_{0,1}$
	08	$FeSe_{0,8}Te_{0,2}$

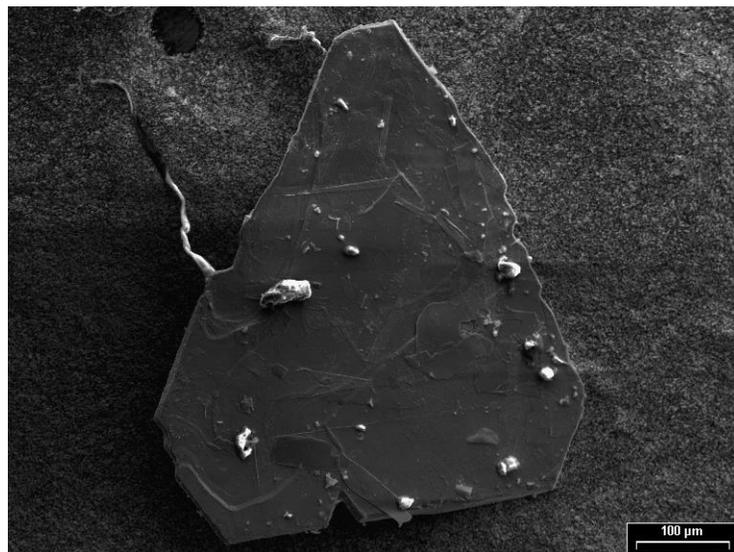
Tabla 2.Enumeración de las muestras según método de fabricación y estequiometría

### 3.1. Morfología de los cristales. Microanálisis EDS. Método ZAF:

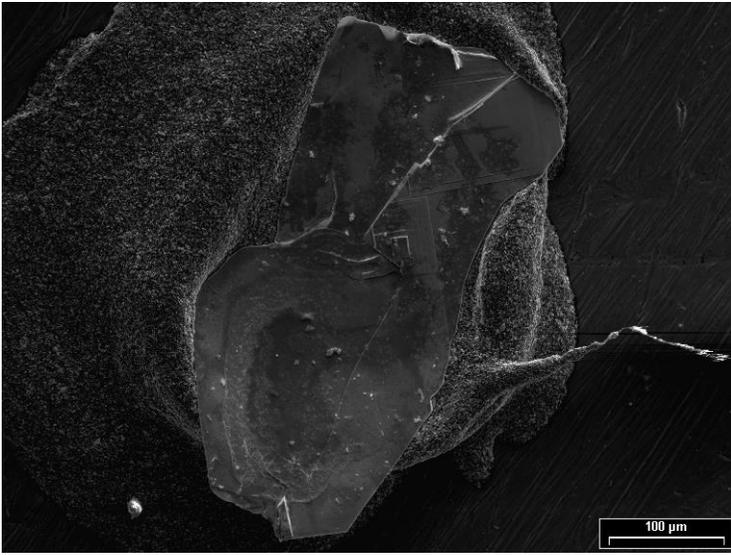
Se realizaron estudio de los cristales obtenidos mediante microscopia electrónica donde se pueden apreciar la simetría de los cristales. También se puede ver que los mismos son muy pequeños no superando tamaños de más de  $1\text{mm}^2$ . En la Figura 3.1 se pueden observar los monocristales.



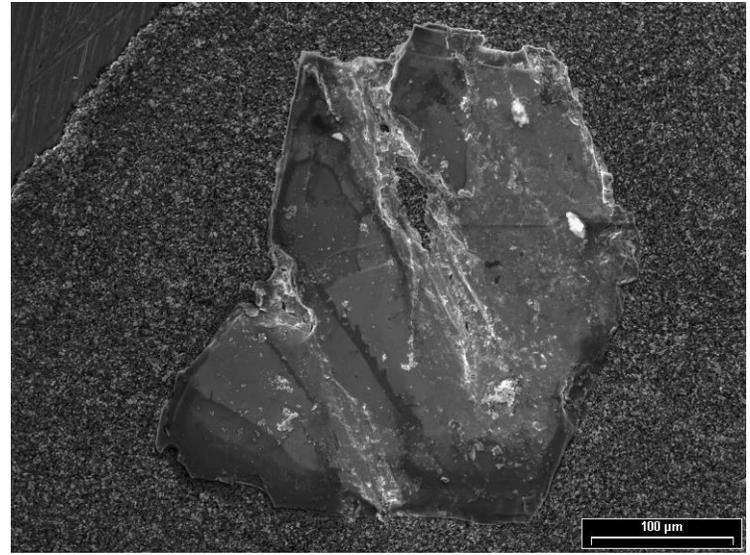
(a)



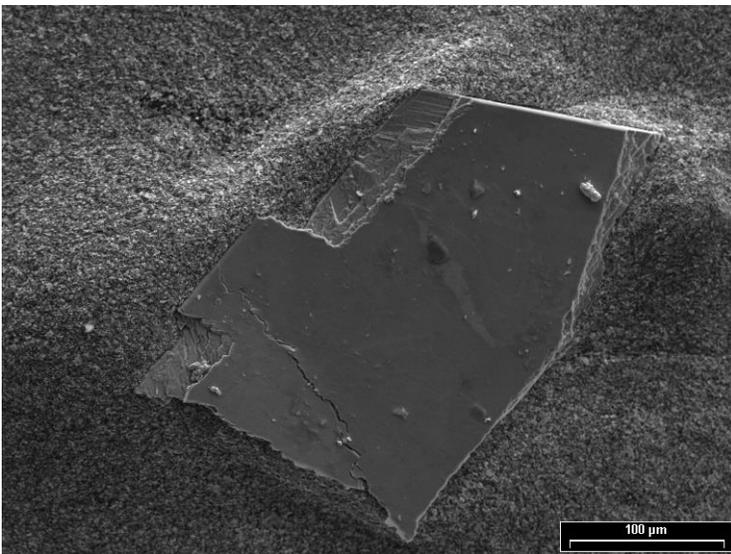
(b)



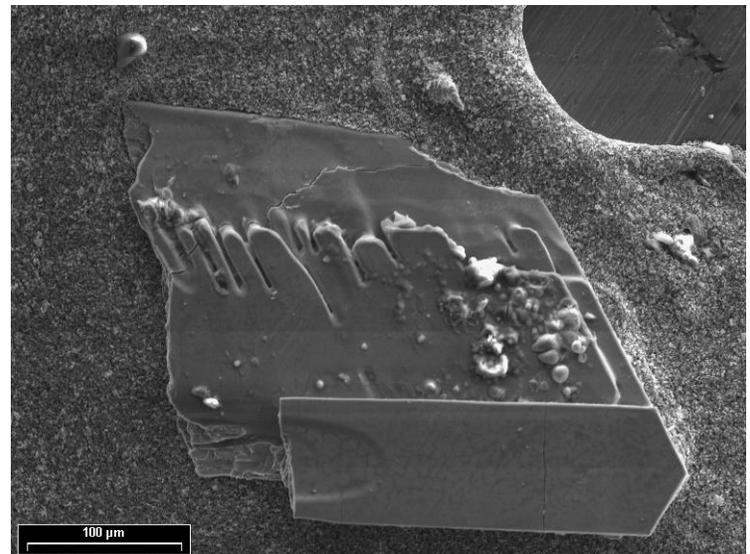
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.1. Imagen de monocristales de  $FeSe_{1-x}Te_x$  obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. (a) D071C FeSe (b) D207C  $FeSe_{0,25}Te_{0,75}$  (c) D112F  $FeSe_{0,75}Te_{0,25}$  (d) D112F  $FeSe_{0,75}Te_{0,25}$  (e) D071C FeSe (f) D071C FeSe

Se puede observar en las imágenes (a) y (f) un crecimiento de tipo dendrítico. Se observa en los bordes de los monocristales de las Figuras (a), (b), (c) y (f) una estructura Hexagonal. De las imágenes (d) y (e) no se observa simetría, pero cabe destacar que los bordes se distinguen un crecimiento de tipo laminar.

Como vimos anteriormente, este equipo cuenta con un detector de rayos X (EDAX: EnergyDispersiveSpectroscopy) que nos permite realizar un análisis cuantitativo comparativo de la composición de las mismas, siendo un buen método para determinar los constituyentes mayoritarios y minoritarios en pequeñas áreas  $\approx 1\mu m^2$ . Se trabaja con una intensidad de los electrones incidentes de 20KV. Se utiliza el método de corrección ZAF que toma en cuenta tres parámetros para corregir: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F); antes de extraer los datos cuantitativos.

Se realizan 2 mediciones en lugares distintos de las muestras para de esta manera estimar la homogeneidad de las mismas. En la Figura 3.2 observamos, como ejemplo, el espectro obtenido para un monocristal tipo D112F ( $FeSe_{0,75}Te_{0,25}$ )

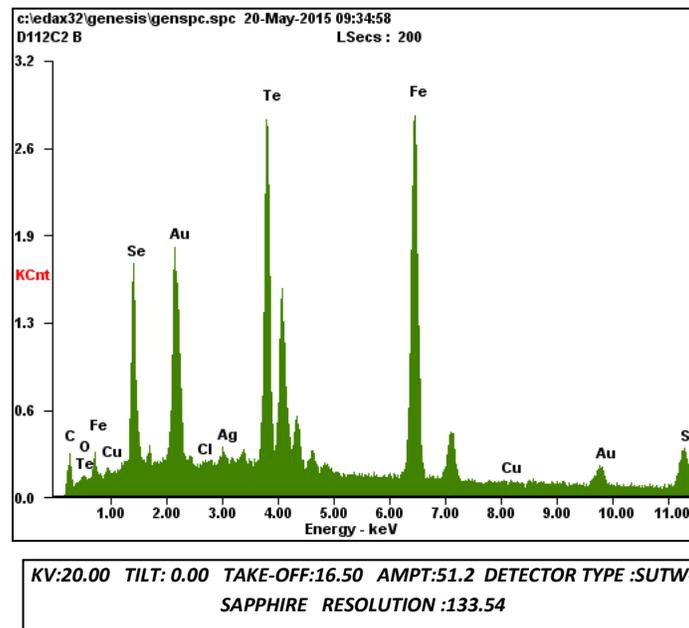


Figura 3.2. Espectro EDAX de monocristal de D112F. El cuadro muestra los porcentajes en peso atómico y fracción porcentual atómica de cada elemento que lo compone.

Existen picos ajenos a los elementos que componen la muestra, como ser, los correspondientes a Ag pintura con la que se adhirió la muestra al portamuestras y al

Au material que se deposita en la muestra antes de ser contactada (ver 2.7. contactos eléctricos)

Cabe destacar que esta muestra debía tener  $\frac{3}{4}$  partes de Se y  $\frac{1}{4}$  parte de Te, pero según esta medición tendría Se como Te en partes aproximadamente iguales. Esto se constatará más adelante con una medición más precisa de difracción de RX.

Al analizar la homogeneidad de las muestras, comparando las mediciones en distintos lugares de las mismas, no se observan grandes cambios en la composición de las mismas; las diferencias en la cantidad de compuestos no superan el 10% de un punto a otro de la muestra.

### 3.2. Difracción de Rayos X. Curva de Hamacado

Se realizaron espectros de difracción de rayos X para una muestra de  $\text{FeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$  (D112F). Dada la geometría de los monocristales, se trabajó bajo la hipótesis de que la superficie más grande es la perpendicular al eje c (superficie a-b). Por lo tanto los planos que producirán reflexiones serán planos de la forma (00L). Antes de obtener un espectro intensidad (cuentas en unidades arbitrarias) vs  $2\theta$  se maximiza la intensidad de un pico en particular, cambiando la orientación inicial de la muestra con el haz. Para conseguir esta alineación se realiza el siguiente procedimiento: Primero se realiza un espectro de rayos X completo, se identifica un pico y se obtiene el valor del ángulo  $\theta_1$  donde presenta la máxima intensidad. Luego se efectúa una curva de hamacado y con el valor del ángulo correspondiente al máximo de intensidad  $\theta_2$  se calcula un ángulo de offset  $\theta_{offset} = \theta_1 - \theta_2$ . Se vuelve a realizar nuevamente un espectro completo de Rayos X pero esta vez se tiene en cuenta el  $\theta_{offset}$  calculado. Aplicando una vez más este procedimiento se obtiene un nuevo ángulo de offset. Este procedimiento se realiza hasta que el ángulo de offset no cambia dentro del error experimental. De esta manera se maximiza la intensidad de la señal eligiendo aquella orientación donde existe una mayor correlación estructural. De esta manera se obtiene el espectro de difracción para un monocristal como el que se observa en la Figura 3.3.

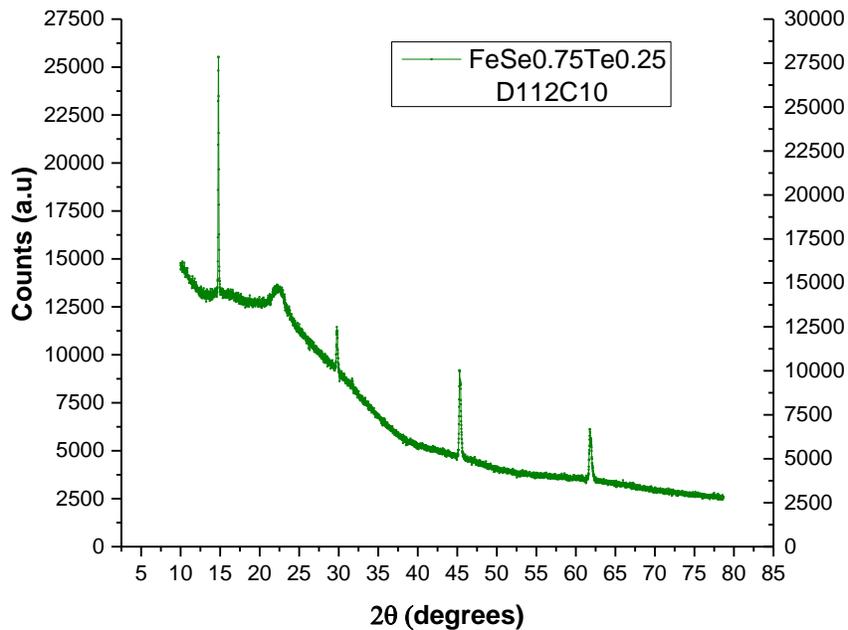


Figura 3.3. Difractograma de muestra  $FeSe_{0.75}Te_{0.25}$  (D112F)

Para poder indexar los picos observados, y obtener de esta manera información acerca de la estructura cristalina, comparamos el espectro experimental con espectros simulados a partir de datos tabulados de las distintas estructuras reportadas para este material. Esto se hizo mediante el programa Fullprof y con información obtenida de bases de datos cristalográficas. Se consideraron distintas posibles estructuras. En los cristales estudiados se encontró un buen ajuste al comparar los valores experimentales con los simulados para la estructura tetragonal de grupo espacial  $P4/nmm$ .

Entonces, confirmamos la hipótesis que la superficie de la muestra tiene orientación (00l). En la Figura 3.4, se observan los picos ya indexados

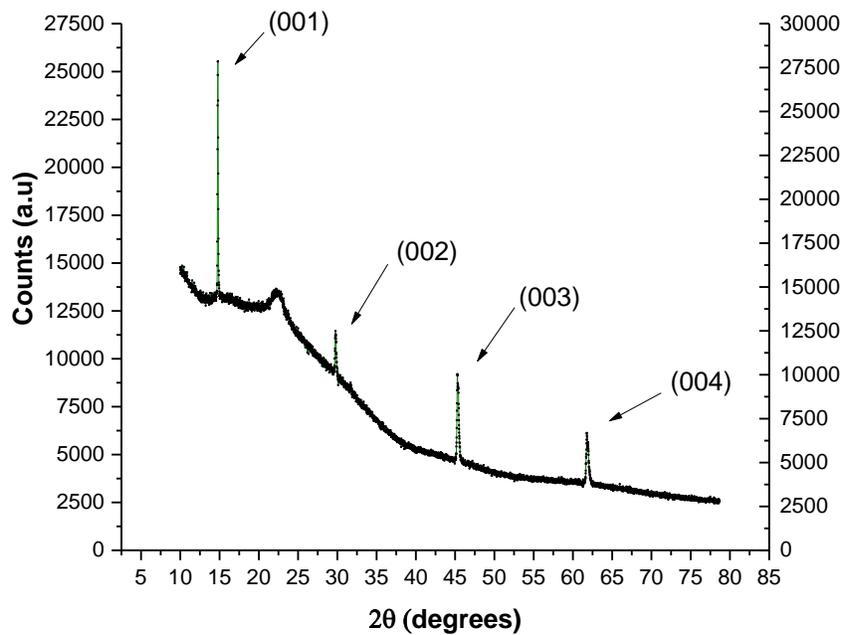


Figura 3.4. Picos de Difractograma de muestra D112F indexados

Ahora podemos proceder a calcular los parámetros de la red. La distancia entre planos de una estructura tetragonal es

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Dado que consideramos la distancia entre planos  $\frac{1}{d_{00l}} = \frac{l}{c}$ . Luego la ecuación de Bragg queda:

$$c_l = \frac{l\lambda}{2\text{sen}(\theta)}$$

De esta manera determinamos el parámetro de red  $c$  a partir de la medición presentada en la Figura 3.4.

$$c_1 = 5,986\text{Å} ; c_2 = 5,995\text{Å} ; c_3 = 5,996\text{Å} ; c_4 = 5,996\text{Å}$$

El mejor valor del parámetro de red  $c$  es:  $c = (5,993 \pm 0,004)$

Este valor esta en concordancia dentro del error con el valor de tabla para muestra policristalina de  $Fe_{1,03}Te_{0,43}Se_{0,57}$  cuyo parámetro de red es  $c = 5,99263(3)\text{Å}$  [8]

Esta medición corresponde con nuestra medición previa de EDAX que nos sugería que nuestra muestra estaba más cercana a ser una tipo D104D que una D112F.

### *3.3. Mediciones de Magnetización:*

Se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura en las muestras con un SQUID. Se utilizó el método “Field Cooling – Zero Field Cooling” para así determinar la temperatura de transición superconductora en una muestra tipo D071 (FeSe).

- Zero Field Cooling (ZFC): La técnica de consiste en enfriar la muestra sin campo magnético aplicado hasta una temperatura deseada. Al alcanzar la mínima temperatura deseada, se coloca un campo constante y midiendo la magnetización en la misma, se calienta la muestra hasta la temperatura de la que se partió. Dado que lo que tenemos es un material superconductor tipo II, y el campo fue aplicado cuando el mismo se encontraba en su fase superconductora, algo de campo atravesara la muestra, (dependiendo de la intensidad del mismo) pero la mayor parte del mismo será repelido debido al efecto Meissner.
- Field Cooling (FC): Se enfría la muestra hasta la temperatura que se desee con un campo magnético constante aplicado. Una vez que se empieza a calentar para volver a la temperatura de inicio, se mide la magnetización en la muestra. Dado que el mismo empieza en su estado normal el campo magnético atraviesa todo el material, una vez que se pasa la temperatura de transición de fase superconductora, el campo atraviesa el material a través de los vórtices y el material busca mantener el flujo de campo a través de estos constante, es por esto que medimos una magnetización de la muestra de valor muy distinto al que medimos con la técnica de Zero Field Cooling.

Los resultados obtenidos para ZFC se observan en la Figura 3.5. La medición fue realizada a una muestra de FeSe (D071) y se utilizó para esto un campo de 10 Oe

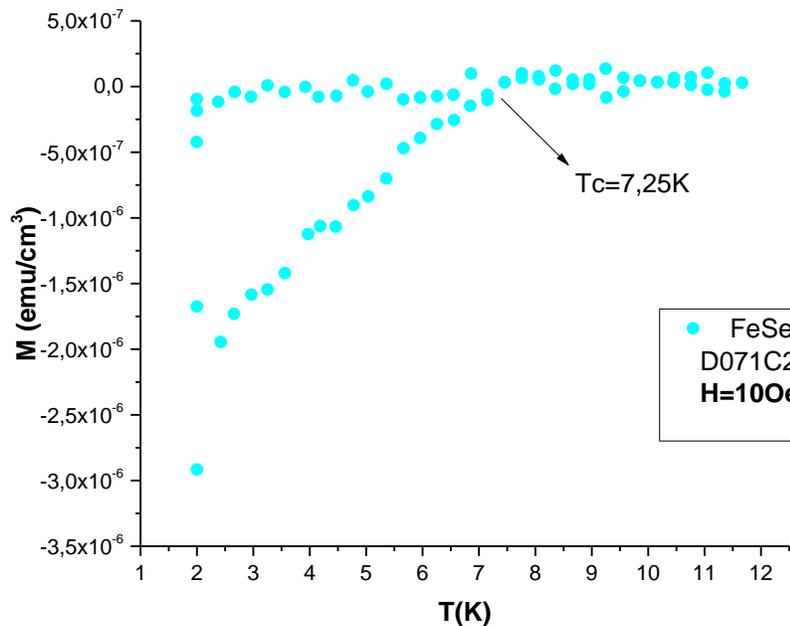


Figura 3.5. Zero Field Cooling de una muestra D071. Determinamos la temperatura de Transición en donde las pendientes de las curvas se unen

Vemos que la temperatura de transición de fase de normal a superconductor es  $T_C = 7,25K$ .

El criterio utilizado para calcular la  $T_C$  consiste en tomar las curvas de tendencia para la magnetización en función de la temperatura en: el estado normal y método Zero Field Cooling. Además con el método Field Cooling se puede determinar también la zona de estado superconductor puro en un superconductor tipo II observando donde intersectan las rectas de los métodos FC y ZFC la que determinamos como “Temperatura de irreversibilidad” y denota a partir de que temperatura el material se encuentra en estado mixto (normal + superconductor). Entre la temperatura crítica y la de irreversibilidad el material se encuentra en estado superconductor puro.

### 3.4. Mediciones de espectroscopia Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman a muestras de distinto crecimiento y distintos dopajes. Las muestras se pegan con esmalte 7031 sobre un trozo de aluminio en un caso y en otro sobre un trozo de cobre. Las mediciones son realizadas a temperatura ambiente (Figura 3.6.).

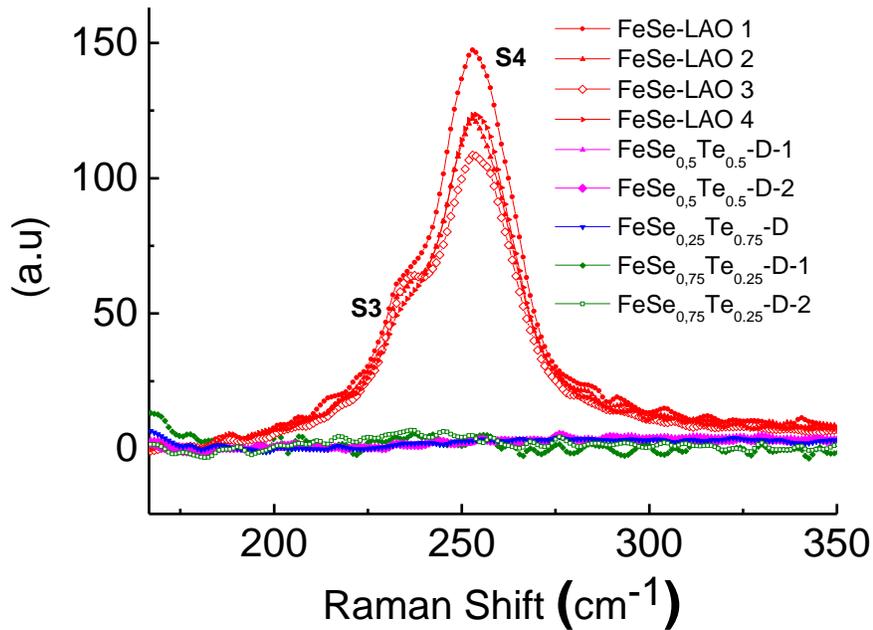


Figura 3.6. Espectro Raman de muestras FeSe de tipo LAO3 y  $FeSe_{1-x}Te_x$  de tipo D207C, D104D y D112F

En esta medición no se observaron picos apreciables pertenecientes a las muestras, más que el que se presenta en la Figura. También se observaron picos pertenecientes al carbono que puede haberse depositado en la superficie. Este pico de acuerdo con P.Kumar et al. [11] los modos vibracionales observados corresponden a los de los átomos de Fe como puede observarse en el esquema de la Figura 3.7

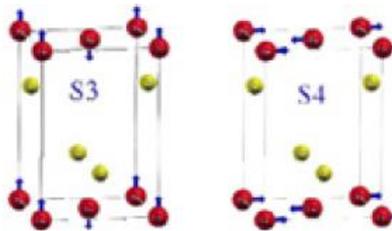


Figura 3.7. Modos vibracionales S3 y S4. Las esferas rojas corresponden a átomos de Fe y las amarillas a átomos de Se

Vemos que este pico solo se presenta en las muestras crecidas mediante el método LA. Las tipo D no reportan este pico, pero todas las que se observan en esta medición están dopadas con distintas concentraciones de Te.

Se procede en la siguiente medición a pulir las muestras previo a la medición para eliminar cualquier rastro de óxido o carbono que pudo haberse depositado. Se miden muestras de ambos tipos de crecimientos y con distintas concentraciones de Te (Figura 3.8.) para determinar si el pico es frustrado por el dopaje o tiene que ver con el crecimiento de las muestras.

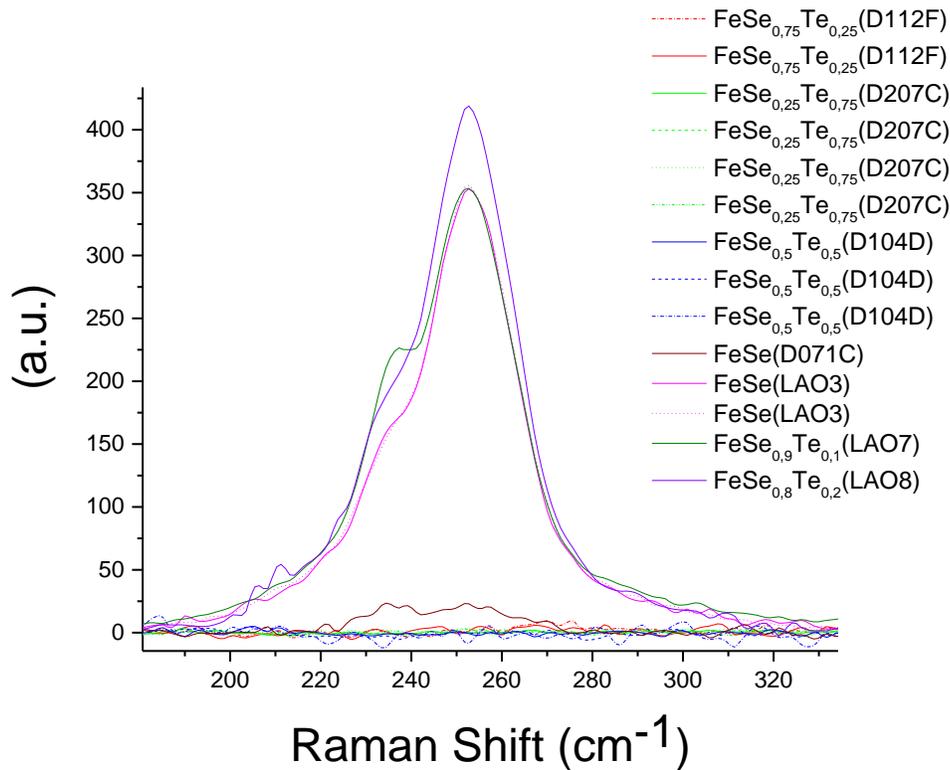


Figura 3.8. Espectro Raman de  $FeSe_{1-x}Te_x$  crecidas mediante ambos métodos

Vemos como luego del pulido la señal aumento notablemente además de que no se observan picos del carbono. También podemos observar que los picos S3 y S4 predominan en las muestras crecidas mediante el método LA cambiando la intensidad con los distintos dopados, aunque también el pico está presente en la muestra D071C (FeSe) el mismo es de muy baja intensidad. Atribuimos esta diferencia, a la diferencia en el cocido de las muestras. Se realizaron mediciones de microanálisis EDS (Ver 3.1.) a muestras D de todos los tipos, y en todos los casos se observó deficiencia de Fe de acuerdo con las concentraciones de crecido nominales, como pudimos determinar de

la medición EDS y de rayos X de la muestra D112F analizada anteriormente. Dado que los modos vibracionales que son responsables de los picos S3 y S4 son los átomos de Fe de las muestras, se atribuye la ausencia de picos en las muestras D a la deficiencia de Fe. Cabe añadir que las muestras tipo LA se mostraban mucho más regulares y plásticas mientras que las D, que eran más frágiles en su manipulación. Se reporta que existen muchas fases en cristales  $\beta$ -FeSe con vacancias de Fe [18,19]

### 3.5. Mediciones de Transporte

Se realizaron mediciones de Transporte a cuatro puntas sobre distintos monocristales de FeSe LAO (sin presencia de fase hexagonal). Las corrientes con las que se trabajaron van desde 3mA a los 5mA sin observar cambios en la señal, más que una mejora en la relación señal-ruido. Antes de comenzar se realizó una curva I-V para verificar que los contactos sean Óhmicos siendo las misma lineal como puede observarse en la Figura 3.9.

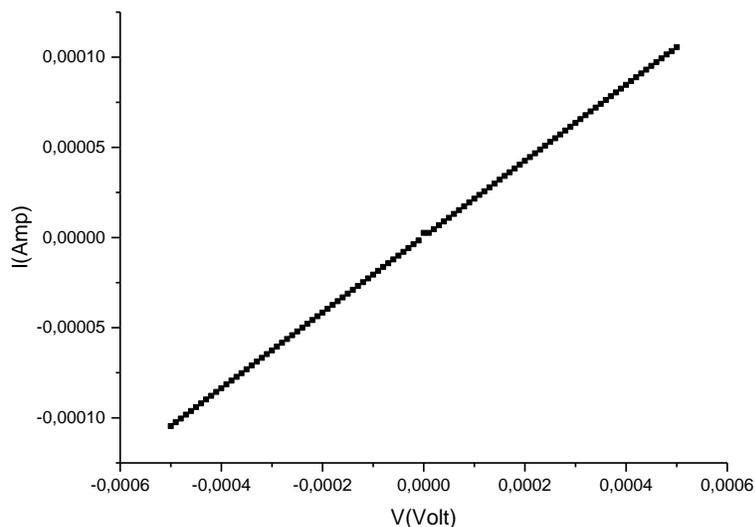


Figura 3.9. Curva I vs V. Se observa una curva óhmica. Cristal tipo LA03

Cristal FeSe LAO3-1:

Se realizaron mediciones de Resistencia vs Temperatura a partir de los 300K hasta los 30K. En la Figura 3.10 se observan bajadas y subidas en temperatura con una tasa de 1,5K/min:

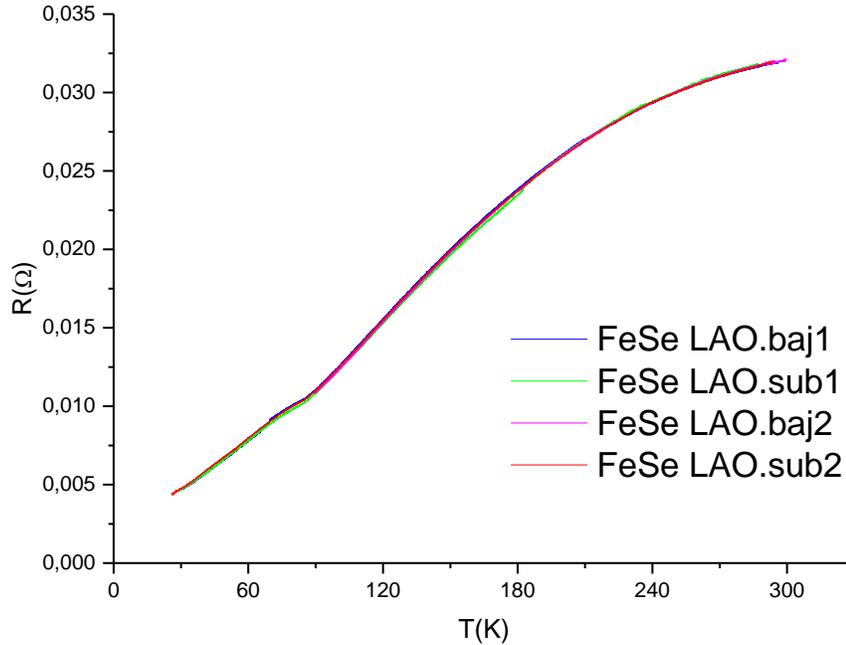


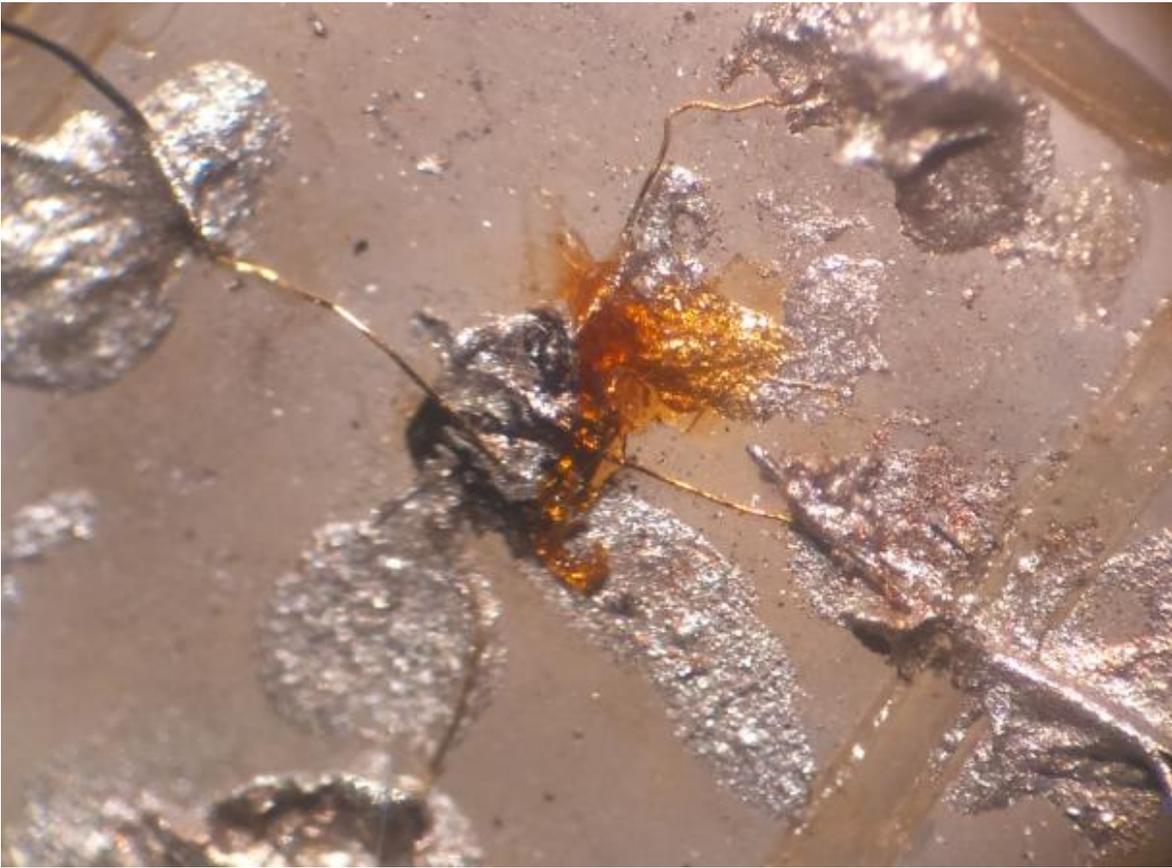
Figura 3.10. Resistencia vs Temperatura bajando y subiendo en temperatura. Muestra LA03-1. Tasa 1,5K/min

Se observa en la curva primero un cambio en la pendiente desde  $\sim 300K$  hasta los  $\sim 200K$ . A partir de los  $200K$  la pendiente de la curva es constante, una curva  $R$  vs  $T$  de tipo metálico hasta los  $\sim 80K$  donde se produce un quiebre. Mediante mediciones de difracción de rayos X se determinó que a esta temperatura el material sufre una transición estructural donde el mismo pasa de tener una estructura tetragonal, a una ortorrómbica [3]. En la fase ortorrómbica, la curva pasa a tener un arco de concavidad negativa.

Esta curva se encuentra en muy buena concordancia con lo reportado para monocristales de  $\beta$ -FeSe [9]

Debido a diversos reportes sobre los efectos de estrés en muestras de este tipo [2] se decidió simular un estrés sobre las mismas. Una compresión o tracción cambian la estructura de la red, y de esta manera afectan propiedades conductoras y superconductoras. Los efectos de tensiones de compresión son similares a la aplicación de presión hidrostática, pero el estrés de tracción tiene efectos diferentes [10].

Para simular estrés sobre la muestra, se coloca una gota de barniz General Electric GE 7031 como se observa en la Figura 3.11.



*Figura 3.11. Se colocó una gota de barniz en un extremo de la muestra de manera que la misma tome un contacto de corriente y un contacto de tensión.*

El barniz fue colocado y se dejó secar durante 48 horas. Al medir resistencia en función de la temperatura se observaron las siguientes curvas (Figura 3.12.)

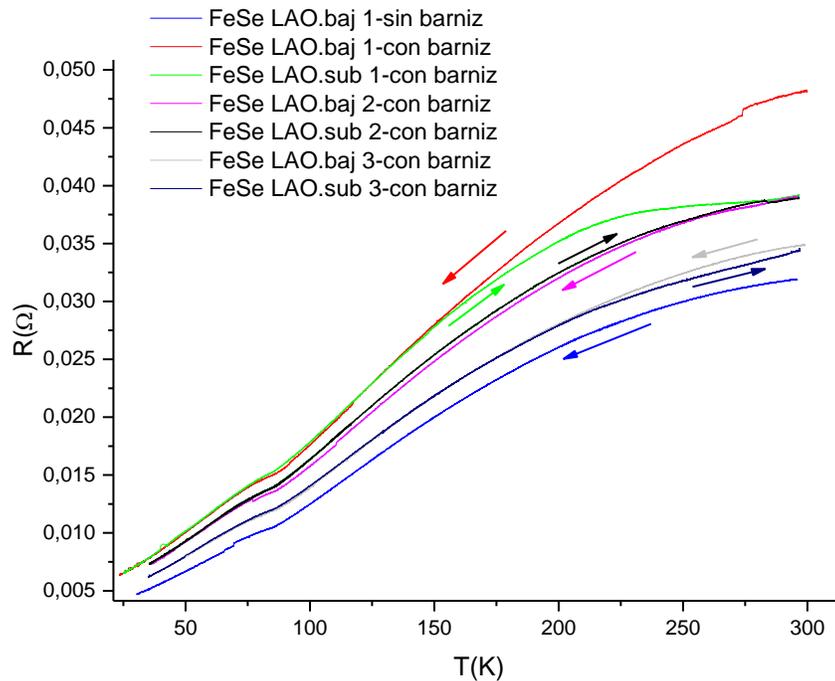


Figura 3.12. Ciclado de bajadas y subidas en muestra con barniz sobre los contactos. La curva menos resistiva (curva azul) es una de las curvas que se midieron en la muestra sin barniz en los contactos

Se realizaron 6 curvas, 3 bajadas y 3 subidas. El orden de las mediciones es:

- 1) Curva roja
- 2) Curva verde
- 3) Curva magenta
- 4) Curva negra
- 5) Curva gris
- 6) Curva azul marino

La curva azul (menos resistiva) es una de las curvas que se midieron en la muestra antes de colocar el barniz sobre los contactos. Puede observarse como la presencia del barniz en la primera curva que se midió luego

de colocar el barniz produjo que la resistencia aumente un  $\sim 30\%$  respecto de la medición realizada sin barniz.

A medida que se van realizando los ciclados la resistencia en la muestra va disminuyendo hasta llegar nuevamente a un estado estacionario en las curvas de bajada y subida número 3, que son iguales. En las curvas de bajada y subida número 2 vemos una pequeña histéresis.

Atribuimos los cambios de resistencia con los ciclados al hecho de que la Tensión aplicada a la muestra (es decir la gota de barniz) no es una tensión controlada. De esta manera a medida que fuimos ciclando las tensiones que aplicaba el barniz sobre la muestra fueron disminuyendo y así también la resistencia en la muestra. Vemos que aplicar tensión a la muestra de manera no controlada genera cambios importantes en la respuesta de resistencia de la misma.

Al observar esto, se propuso aplicar un estrés permanente. Observando las muestras de tipo LA03 con las que se contaba se encontró una que tenía una esquina levemente doblada y se procedió a contactar la misma (cuidando de no colocar los contactos de tensión en la superficie doblada) y a su posterior medición y las curvas que se obtuvieron para bajada y subida en temperatura se observan en la Figura 3.13. Cristal FeSe LA03-2:

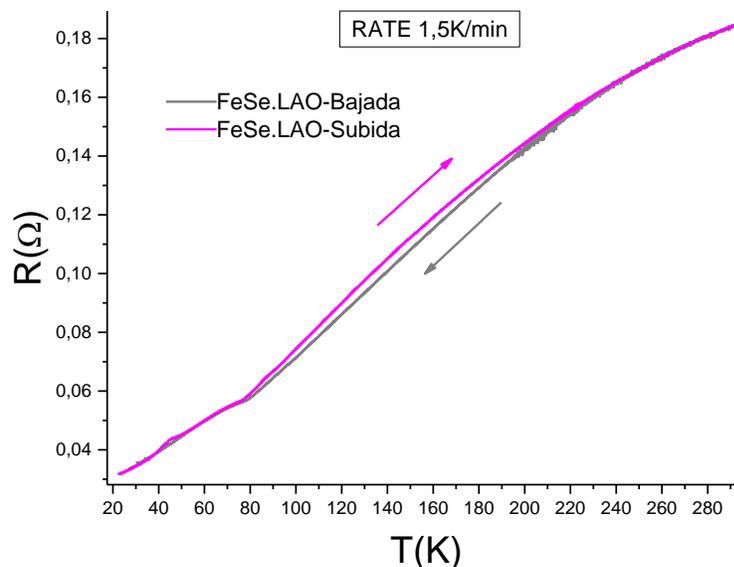


Figura 3.13. Monocristal FeSe LA03-2. Bajada y subida en temperatura. Tasa 1,5K/min

Vemos en la Figura 3.13 la curva de bajada en temperatura (curva gris) y la curva de subida en temperatura (curva magenta) ambas medidas a la misma tasa de 1,5K/min. Se puede observar histéresis en la medición entre los 200K y los 80K. Se realizaron bajadas y subidas a distintas tasas para descartar que el origen de la histéresis sea por un desacople térmico entre la muestra y termómetro. En la Figura 3.14 se observan dos bajadas a distintas tasas, lo que indica que el desacople térmico es despreciable dentro de los errores de medición.

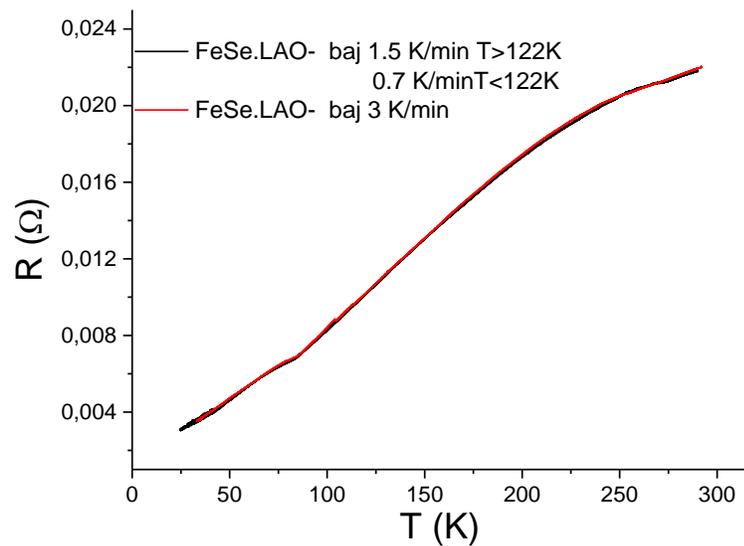


Figura 3.14. Bajadas realizadas a distintas tasas de temperatura. No se observan cambios.

También se realizan curvas I vs V a distintas temperaturas obteniendo linealidad en ellas.

Otra forma de verificar la si hay desacople térmico es graficar los cambios de resistencia y temperatura en el tiempo. Se observa que la resistencia sigue los cambios en temperatura con mucha precisión (Figura 3.15.)

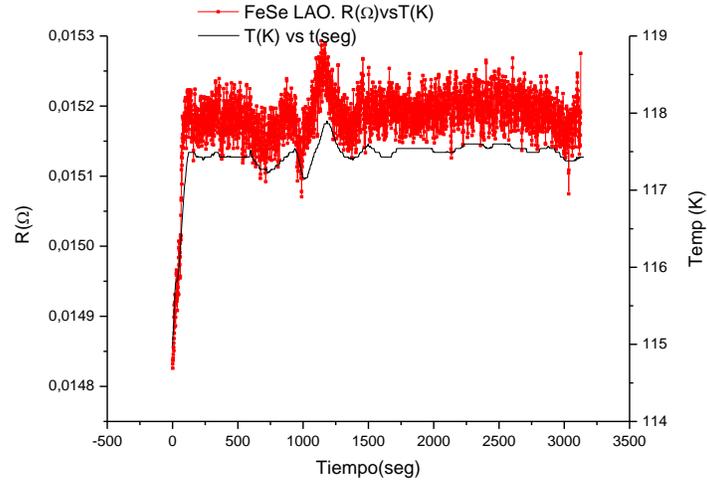


Figura 3.15. Contrastación entre curvas resistencia vs tiempo y temperatura vs tiempo

Luego de descartar los posibles factores que podían producir o influir en la histéresis, se procede a realizar ciclados en temperatura con distintas temperaturas finales, Figura 3.16.

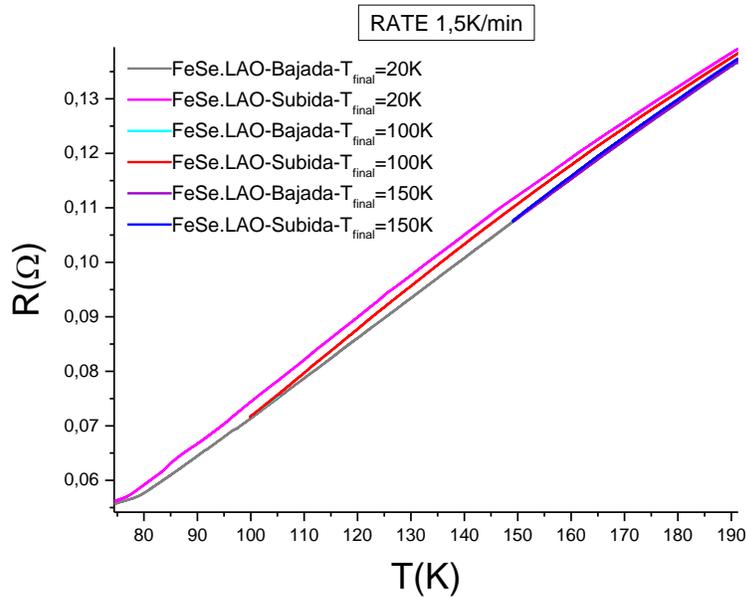


Figura 3.16. Ciclados con distintas temperaturas finales. Se grafica solo temperaturas que corresponden a la fase tetragonal

En la Figura 3.16 vemos que las curvas de bajadas se solapan, mientras que las de subida van por distintos caminos.

Se realizaron tres ciclos de R vs T donde la temperatura mínima fue de 20K, 100 k y 150K y en los tres casos se observó histéresis. Se observa que la histéresis se produce sólo en el rango de temperaturas donde la estructura es tetragonal (ver Figura 3.16.)

- Temperatura final 20K: Bajamos la temperatura pasando la temperatura de transición ortorrómbica (80K) hasta llegar a los  $\approx 20$  K. Al subir la temperatura, la curva sigue el mismo camino que a la bajada, pero a los 80K se separa de la curva de bajada, es más resistiva y no se observa una tendencia lineal, sino una cuadrática. A una temperatura de  $\approx 200$ K las curvas de bajada y de subida se unen nuevamente.
- Temperatura final 100K: Bajamos la temperatura sin llegar al cambio de fase estructural (tetragonal a ortorrómbica) de 80K. Al subir en temperatura nuevamente la curva de subida se separa de la de bajada con una forma cuadrática. En este caso la diferencia en resistencia entre bajar y subir es menor que en el caso anterior. Las curvas se unen a una temperatura de  $\approx 200$ K.
- Temperatura final 150K: Bajamos la temperatura sin llegar al cambio de fase. Al subir la temperatura la curva nuevamente se separa de la de bajada y la diferencia en resistencia es menor que en los dos casos anteriores.

Para analizar mejor las diferentes curvas se estudió la relación de las dependencias  $\frac{d\rho}{dT}$  entre las curvas de bajada y de subida para cada temperatura final. Los resultados se encuentran en la tabla 3

	Bajada: $\frac{d\rho}{dT}$	Subida: $\frac{d\rho}{dT}$	Subida/Bajada
T <sub>Final</sub> =20K	7,1624. 10 <sup>-4</sup>	7,7066. 10 <sup>-4</sup>	1,076
T <sub>Final</sub> =100K	7,3432. 10 <sup>-4</sup>	7,9194. 10 <sup>-4</sup>	1,078
T <sub>Final</sub> =150K	7,2077. 10 <sup>-4</sup>	7,4804. 10 <sup>-4</sup>	1,038
T <sub>Final</sub> =20K (H=0,73T)	6,8371. 10 <sup>-4</sup>	7,6912. 10 <sup>-4</sup>	1,125

Tabla 3. Relación de pendientes de curva de bajada y subida en Temperatura

La diferencia de las razones Subida/Bajada, entre las curvas con temperatura final de 20K y 100K es de 0,2%. Mientras que entre las curvas de 100K y 150K es de 3,5%.

En la última fila de la tabla se observa la relación Subida/Bajada calculada a 80K (donde se produce la histéresis) y se puede ver que su valor es mucho mayor que el calculado para la curva sin presencia de campo ( $T_{Final}=20K$ ). La diferencia de las razones Subida/Bajada es de 4,5%.

Sabemos que entre los 80K y los 90K sucede una transición estructural en el material, en la que el mismo cambia su estructura cristalina tipo tetragonal a una tipo ortorrómbica. Los caminos de enfriamiento y calentamiento son los que difieren, y como vimos en la tabla 3 la razón de las derivadas de resistividad en función de la temperatura cambia al cambiar la temperatura mínima final (30K, 100K, 150K como se observa en la tabla), siendo la misma máxima cuando se produce la transición ortorrómbica (se enfría por debajo de 80K). Debido a todo lo observado y mostrado anteriormente suponemos que estas mismas tensiones promueven la aparición de zonas ortorrómbicas por arriba de la T de transición. Como sabemos la resistencia en un material conductor tipo metálico, se debe a las interacciones de los electrones con las defectos en el mismo, y con los fonones de la red, de este modo al tener fases tetragonal y ortorrómbica, estaríamos agregando modos fonónicos a la red que actuarían como nuevos centros dispersores aumentando así la resistencia del cristal:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{defectos}} + \frac{1}{\tau_{tetragonal}} + \frac{1}{\tau_{ortorombica}}$$

de colision con cada tipo de centro dispersor. De esta manera:  $\rho = \rho_{imp} + \rho_{defectos} + \rho_{tetragonal} + \rho_{ortorombica}$

Dentro de  $\tau_{defectos}$  y  $\rho_{def}$  se encuentran las colisiones de los electrones con los bordes de grano o maclas entre las fases tetragonal y ortorrómbica que en la convivencia de fases jugarían un papel preponderante.

A la hora de analizar las curvas bajo la hipótesis de coexistencia de fase se busca explicar y dar una forma analítica a las curvas con histéresis y de esta manera se procede a realizar los siguientes cálculos. Ya que no se observa histéresis por debajo de 80K, no hacemos un ajuste a la resistencia por debajo de la transición a fase ortorrómbica. En esta parte de la curva la respuesta de R vs T es mucho más robusta, ya que ante ninguna perturbación se observaron cambios.

En la Figura 3.17 realizaremos un ajuste lineal entre 220K y 80K, a la curva de bajada en temperatura de la Figura 3.13.

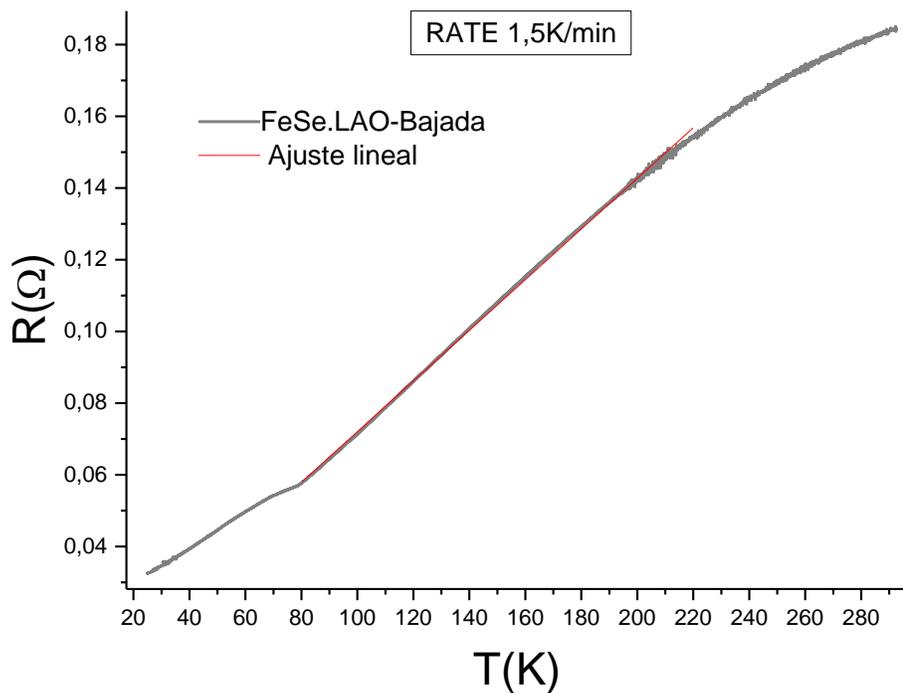


Figura 3.17. Ajuste bajada curva con histéresis. Se ajusta la parte media de la curva (220K-80K) con una recta lineal

En la tabla 4 se observan los parámetros de ajuste calculados.

Ecuación	$y = a + bx$
Ordenada	$0,00139 \pm 4 \cdot 10^{-5}$
Pendiente	$7,066 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4. Parámetros de ajuste lineales. Curva bajada en temperatura

En la Figura 3.18 analizaremos la curva de subida en temperatura de la Figura 3.13

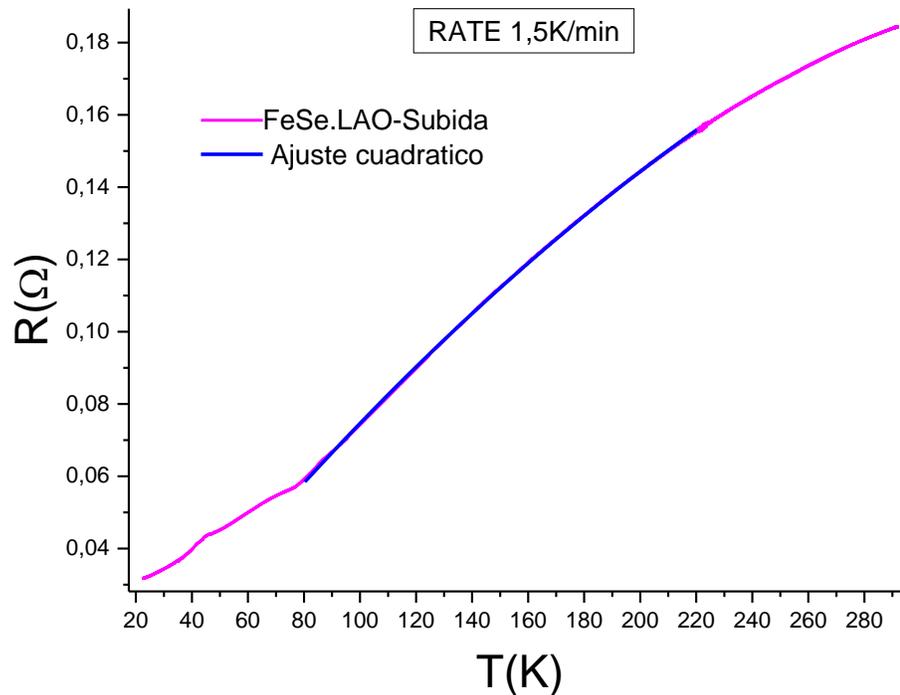
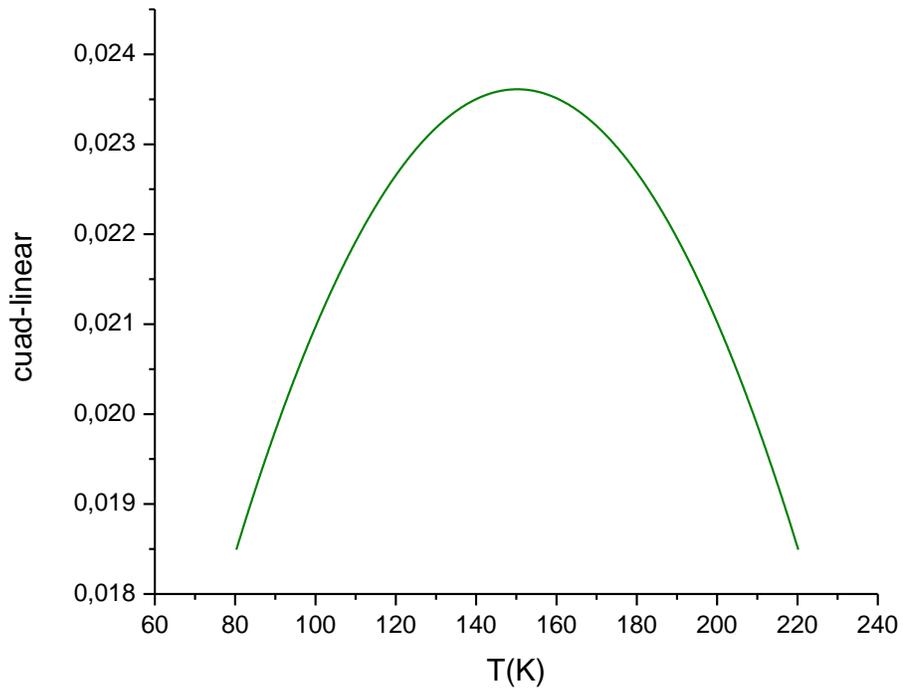


Figura 3.18. Ajuste Curva subida en temperatura con histéresis. Se ajusta la parte media de la curva (220K-80K) con una función polinomial de segundo orden (curva azul). Se superpone la recta obtenida en la curva de bajada (curva azul)

Ecuación	$y = A + B_1x + B_2x^2$
Ordenada	-0,01598
$B_1$	0,00101
$B_2$	$-1,04597 \cdot 10^{-6}$

Tabla 5. Parámetros de ajuste cuadráticos. Curva subida en temperatura

Se grafica la subida en temperatura de la curva con histéresis y su ajuste cuadrático (220K-80K). Luego se procede a graficar la diferencia entre los ajustes de la curva de subida y la curva de bajada, para así poder apreciar su máximo. La curva que resulta de este análisis puede observarse en la Figura 3.19.



*Figura 3.19. Diferencia entre ajuste cuadrático (curva subida) y ajuste lineal (curva bajada)*

Vemos que se obtiene una curva tipo parábola cuyo máximo se da a los  $T \cong 150K$

A continuación (Figura 3.20) se muestra una ampliación de la Figura 3.13 (curva con histéresis) entre 200K y 260K.

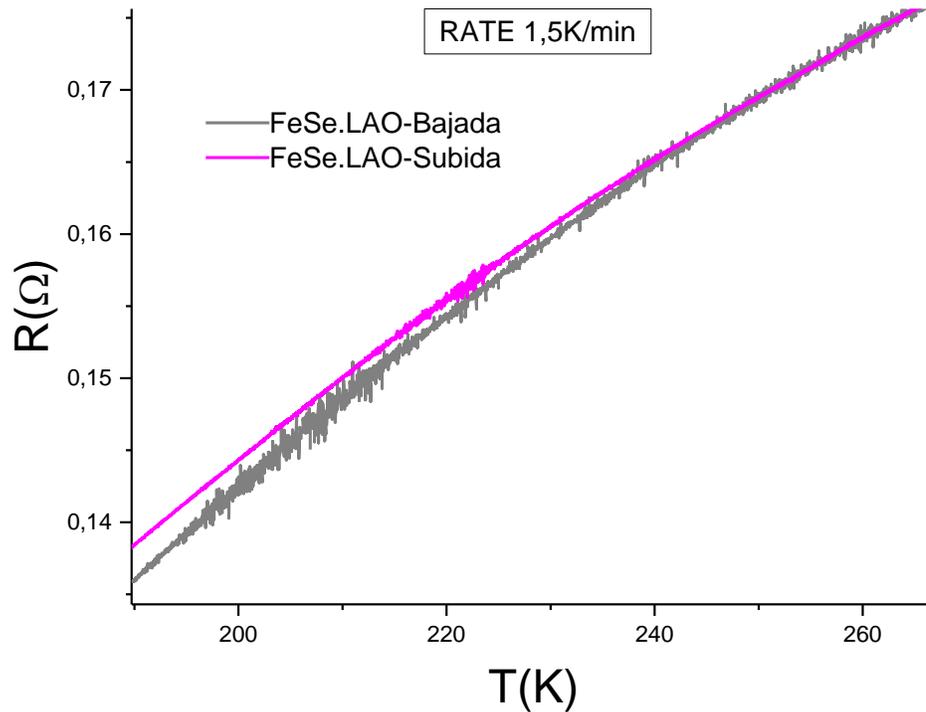


Figura 3.20. Ampliación Figura 3.13. Se observa que las curvas son indistinguibles dentro del error a partir de los 220K

Vemos que las curvas empiezan a superponerse dentro del error a partir de  $T \cong 220K$

Según reportan G.A. Zvyagina et al. [5] Las temperaturas de Debye para monocristales de FeSe son:

- $\theta_{\text{Debye}}(\text{ortorrómbica})=159K$
- $\theta_{\text{Debye}}(\text{tetragonal})\cong 200K$

En nuestro estudio determinamos que la histéresis en el material ocurre no sólo cuando se atraviesa la temperatura de transición (80K) sino también cuando no realiza la transición, con un  $\frac{d\rho}{dT}$  máximo que va disminuyendo a medida que la temperatura mínima del ciclado es menor. Cuando se graficó la diferencia entre los ajustes a la curva de subida y la de bajada entre 80K y 220K (Figura 3.19.), se determina que la temperatura del máximo de la curva parabólica es  $T=150K$ .

Vemos que las diferencia entre las temperaturas calculadas son:

- $\theta_{\text{Debye}}(\text{ortorrómbica}) - T_{\text{max histéresis}} \cong 10\text{K}$
- $\theta_{\text{Debye}}(\text{tetragonal}) - T_{\text{Union curvas}} \cong 20\text{K}$

Proponemos que la histéresis se debe a que el estrés favorece la aparición de fase ortorrómbica cuando se aumenta la temperatura, la cual va disminuyendo lentamente (lo que se traduce en una disminución de la pendiente de crecimiento) hasta llegar a la temperatura de Debye de esta fase donde empieza a desaparecer por completo. Por otro lado las curvas de subida y bajada se superponen a una temperatura que corresponde a la temperatura de Debye de la fase tetragonal, que es además donde ambas curvas cambian su pendiente y la curva toma una forma cóncava hacia abajo ya que superada la temperatura de Debye de la fase tetragonal, podemos decir que todos los modos vibracionales están excitados de esta manera la relación  $\frac{d\rho}{dT}$  cambia y se pasa a tener un valor de menor pendiente, aumentando a partir de este punto la resistividad con una tasa menor.

Suponemos que este efecto se debe a que el estrés se propaga en toda la muestra, de manera que las tensiones generadas por el estrés favorecen la aparición de estructura ortorrómbica a pesar de no ser la de menor energía termodinámica. De acuerdo con R Khasanov et al. [17] los valores parámetros de red en función de la temperatura para las estructuras de  $\beta$ -FeSe se encuentran en la tabla 6:

Parámetros de red	Tetragonal (Å). T=250K	Ortorrómbica (Å). T=5K
a	3,76988	5.334 26
b		5.309 33
c	5.516 37	5.487 87

Tabla 6. Parámetros de red de monocristal  $\beta$ -FeSe en función de la temperatura

Vemos que esto significa que los parámetros de red aumentan en aproximadamente un  $\approx 30\%$  de 250K a 5K. Mientras que la diferencia entre los parámetros a y b es de  $\approx 0,5\%$ .

El estrés aplicado a la muestra se encuentra en una dirección aleatoria, pero fija. De esta manera el estrés yace en el plano (001) generando que el cambio de este con la temperatura se vea afectado y favoreciendo así la formación de fase ortorrómbica.

Por otro lado como se puede observar en la tabla 3, la máxima relación entre los  $\frac{d\rho}{dT}$  de subida y de bajada se produjo en la medición en la que se aplicó un campo de intensidad  $H=0,73T$ . Lo cual habla de una relación entre el estrés, el campo magnético aplicado y la histéresis observada. Al respecto, estudios previos han señalado la correlación entre presión hidrostática aplicada y susceptibilidad magnética [12, 13,14].



## Capítulo 4. CONCLUSIONES:

En este trabajo se caracterizó a muestras de  $FeSe_{1-x}Te_x$  fabricadas con métodos distintos de crecimiento. Se determinó la morfología irregular y de forma hexagonal de muestras tipo D mediante microscopía electrónica de barrido. Además mediante análisis dispersivo de energía se concluyó que mediante este método no se obtienen las concentraciones de las muestras ya sintetizadas de acuerdo con los valores nominales, observando en todas las mediciones deficiencia de Fe.

Se realizó difracción de rayos X a una muestra de tipo D112F para verificar las mediciones EDAX de la misma, concluyendo que la misma tiene una estructura tetragonal de grupo espacial P4/nmm y su composición es  $\approx Fe_{1,03}Te_{0,43}Se_{0,57}$ .

Se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura con método Zero Field Cooling a una muestra de FeSe de tipo D, determinando que su temperatura de transición a la fase superconductora es  $T_C = 7,25K$ .

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman a muestras de ambos tipos y de todas las concentraciones con las que se contaba. Determinando que los picos S3 y S4 solo se encontraban en muestras tipo LA. Se concluye que esto se debe a deficiencia de Fe observado en todas las clases de muestra tipo D, mediante mediciones EDAX de las mismas.

También se demostró que la superficie de las muestras juega un papel preponderante en este tipo de mediciones, por lo que se aconseja fuertemente pulir o clivar y limpiar cuidadosamente las superficies de las mismas antes de la medición.

Se optimizó la técnica de contactado al determinar que la superficie de las muestras es de suma importancia en mediciones de transporte, siendo la señal mejorada notablemente tras el clivado de las mismas.

Se determinó que los cristales tipo LA03 son muy sensibles a aplicaciones de estrés en las mismas, observando una histéresis reproducible en una muestra con un pequeño doblez en una de sus esquinas. Concluimos que la histéresis se debe a que el estrés promueve la aparición de fase ortorrómbica más allá de la temperatura de transición estructural de la misma.

***Proyecciones:***

Se propone realizar mediciones EDAX a muestras de tipo LA para así determinar si el método de crecimiento tipo D produce efectivamente deficiencia en Fe.

Además se propone medir curvas de magnetización en función de la temperatura con métodos FC y ZFC a distintos campos para así determinar también la temperatura de irreversibilidad de las muestras. También se debería medir magnetización en función del campo aplicado a muestras con estrés para así determinar si la histéresis observada tiene algún origen magnético.

Sería de gran interés medir espectrometría Raman a muestras con estrés aplicado, a distintas temperaturas y en ciclos para confirmar la aparición de modos vibracionales correspondientes a la fase ortorrómbica en las muestras.

## Bibliografía:

- [1] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, Inc., 1996
- [2] Mousavi et al. "Structural parameters affecting superconductivity in iron chalcogenides." *Materials Science and Technology*, 30, 1929 (2014)
- [3] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky and R. J. Cava. "Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in FeSe", *Phys. Rev. B*, 2009, 79B, 014522.
- [4] S. Margadonna, et al. "Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ( $T_c=37\text{K}$ )" *Physical Review B* 80(6) (2009)
- [5] G.A. Zvyagina et al. "Acoustic characteristics of FeSe single crystals." *EPL (Europhysics Letters)*, Volume 101, Number 5
- [6] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K.W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P.M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan and M. K. Wu: "Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha$ -FeSe", *Proc. National Acad. Sci.*, 2008, 105, (38), 14262.
- [7] N.W. Ashcroft. N.D. Mermin. "Solid State Physics". Cornell University. 1976
- [8] D. C. Johnston (2010) "The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides." *Advances in Physics*, 59:6, 803-1061
- [9] M.K. Wu et al. "The development of the superconducting PbO-type  $\beta$ -FeSe and related compounds" *Physica C* 469 (2009) 340–349
- [10] Y. Xia, F. Huang, X. Xie and M. Jiang. "Preparation and superconductivity of stoichiometric  $\beta$ -FeSe", *Europhys. Lett.*, 2009, 86, 37008.49.
- [11] P. Kumar et al. "Anomalous Raman scattering from phonons and electrons of Superconducting  $\text{FeSe}_{0.82}$ " *Solid State Communications*. 150 (2010) 557–560
- [12] G E Grechnev et al. "Magnetic properties of superconducting FeSe in the normal state" *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 046004 (8pp)

- [13] Fedorchenko A V, Grechnev G E, Desnenko V A, Panfilov A S, Gnatchenko S L, Tsurkan V, Deisenhofer J, Loidl A, Volkova O S and Vasiliev. "Pressure effects on the magnetic susceptibility of  $\text{FeTe}_x(x \cong 1.0)$ ." A N 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 325701
- [14] Imai T, Ahilan K, Ning F L, McQueen T Mand Cava R J. "Why Does Undoped FeSe Become a High-Tc Superconductor under Pressure?" 2009 Phys. Rev. Lett. 102 177005
- [15] V. Ale Crivillero. Tesis de Licenciado en Física. "Propiedades de Transporte de Nuevos Superconductores Basados en Fe"
- [16] L. Amigó. Tesis de maestranda. "Nuevos superconductores basados en Fe: Estado de vórtices en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ."
- [17] R. Khasanov et al. "Iron isotope effect on the superconducting transition temperature and the crystal structure of  $\text{FeSe}_{1-x}$ " New Journal of Physics 12 (2010) 073024 (8pp)
- [18] Y. Fang et al. "Tunable Fe-vacancy disorder-order transition in FeSe thin films." PHYSICAL REVIEW B 93, 184503 (2016)
- [19] Ta-Kun Chen et al. "Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal  $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ ." Proceedings of the National Academy of Sciences, 111, 63–68 (2014)

## Presentaciones a Congresos:

- 101<sup>a</sup> Reunión de la Asociación Física Argentina. 435. "Propiedades de Transporte Eléctrico y Espectroscopia Raman en Monocristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ "  
Lanoël L<sup>1</sup>, Nieva G<sup>2</sup>, Guimpel J<sup>2</sup>, Ale Crivillero M V<sup>3</sup>, Amigo L<sup>3</sup>, Bridoux G<sup>1</sup>, Villafuerte M<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Laboratorio de Física del Sólido, Dto. de Física, FaCET, Universidad Nacional de Tucumán  
<sup>2</sup> Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche (CNEA)  
<sup>3</sup> Laboratorio de Bajas Temperaturas, Centro Atómico Bariloche - CONICET

## **Agradecimientos:**

En primer lugar quiero agradecer al Estado Argentino por permitirme realizar esta carrera de manera gratuita, preparándome como un profesional capaz, instruido y deseoso de producir para este.

A mis viejos y a mi hermana por el apoyo recibido y por empujarme a continuar en los momentos más difíciles.

A Brunoso por tanta colaboración y tantas discusiones/desvaríos físicos que las mesas grasosas (donde se pueden hacer graficas con claridad y precisión) de la sandwicheria guardaran por siempre.

A Germán por la compañía, enseñanzas y discusiones en todo momento. Por la pasión que tiene por esta profesión que (guste o no) se contagia, pero entre todos los agradecimientos, el más importante: por bancar las eternas horas de medición en el crío.

A Manuel por darme la oportunidad de estudiar este fascinante tema, y también por sus enseñanzas, guía y su enorme paciencia en la interpretación de lo que “estoy tratando de decir”.

A Gladys, Vicky y Lourdes por abrirme las puertas del laboratorio, por ayudarme imprescindiblemente en la realización de esta tesis, por brindarme de su tiempo al enseñarme (desde técnicas hasta conceptos), pero sobre todo por su excelente trato e infinita predisposición.

A mis compañeros en la carrera: Nico, Chino, Ana, Javier, Luis, Cecilia. Por el acompañamiento mutuo.

A los ULTRA-HIPER-ARCHI-MEGA CAPOS del LAFISO que son un excelente grupo humano que trabaja de aún mejor manera.

Al mis docentes por instruirme, aconsejarme y mostrarse siempre dispuestos a cualquier discusión.

A mis amigos y amigas por todas las cosas buenas y malas vividas, destacando su interés cada vez que me ponía a hablar de “algo de física”.

A todo aquel y toda aquella, que tuvo algo que ver con todo esto, GRACIAS.