

Síntese e caracterização das propriedades físicas do supercondutor $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Synthesis and characterization of the physical properties of superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$

I. K. E. Bianchi, kenji.bianchi@aluno.ufabc.edu.br
L. Mendonça-Ferreira

Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo

Submetido em 13/09/2015

Revisado em 15/10/2015

Aprovado em 01/03/2016

Resumo: Desde a descoberta da supercondutividade no composto pnictídeo de Fe, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, de temperatura crítica $T_c = 26$ K, um grande esforço foi focado na busca pela supercondutividade em materiais com estruturas similares. Dentre os supercondutores à base de Fe, o FeSe_{1-x} ($T_c = 8$ K) é o material que apresenta a estrutura cristalina mais simples. A sua temperatura crítica aumenta através da substituição parcial de Se por Te até um máximo de $T_c = 14$ K no composto $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Neste trabalho serão relatadas a síntese e a caracterização das propriedades do composto $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nas formas poli e monocristalina. Primeiramente foram obtidas amostras sinterizadas de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ para conteúdo nominal $x = 0.5$ através de uma reação em estado sólido de quantidades estequiométricas dos pós elementais (Fe, Se e Te) de alta pureza. Na sequência, o pó pré-sinterizado de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ foi utilizado no crescimento de monocristais da fase $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ por meio da técnica de fluxo de KCl. As amostras obtidas foram analisadas por difração de pó de raios-X ($\text{Cu-K}\alpha$), microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (EDX). As amostras também foram caracterizadas por magnetização DC e resistividade elétrica em função da temperatura e em condições de campo magnético aplicado. Os resultados obtidos demonstram que conseguimos sintetizar a fase tetragonal supercondutora do composto $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ na forma policristalina, com temperatura crítica $T_c = 14.5$ K. O diagrama de fases temperatura-campo magnético construído a partir de dados de resistividade elétrica é consistente com o comportamento esperado para um supercondutor do tipo-II com campo crítico superior $H_{c2} = 100$ kOe em $T = 0$ K. A análise de EDX mostra que os monocristais resultantes do crescimento em fluxo de KCl mantêm a mesma estequiometria que o pó pré-sinterizado. Contudo, devido ao reduzido tamanho dos monocristais, não foram realizadas caracterizações adicionais.

Palavras chave: síntese, propriedades, supercondutores calcogenetos de Fe

Abstract: Since the discovery of high-temperature superconductivity in the iron pnictide $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, with critical temperature $T_c = 26$ K, an intensive effort has been focused on the search for superconductivity in related materials. Among

the iron-based superconductors, FeSe_{1-x} ($T_c = 8$ K) is the one with the simplest crystalline structure. Its critical temperature increases through the partial substitution of Te for Se to a maximum value of $T_c = 14$ K in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. In this work, we report on the synthesis and characterization of the physical properties of bulk polycrystalline $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. We also report on our first attempts to grow $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals from a KCl flux. Sintered $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ with nominal content $x = 0.5$ were prepared by a solid state reaction of stoichiometric weights of high purity elements (Fe, Se and Te). The sintered samples were analysed by X-rays powder diffraction, scanning electron microscopy and elemental microanalysis (EDX). The physical properties of the bulk sintered samples were characterized by means of DC magnetization and electrical resistivity experiments as a function of temperature and in conditions of applied magnetic field. The obtained results confirmed the tetragonal superconducting phase of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ with critical temperature $T_c = 14.5$ K. The temperature-magnetic field phase diagram built from the resistivity data is consistent with the behavior expected for a type-II superconductor with upper critical field H_{c2} equal to 100 kOe at $T = 0$ K. The EDX analysis show that the grown single crystals present the same stoichiometry as the sintered phase. However, due to the reduced size of the single crystals, we do not performed additional characterizations.

Keywords: synthesis, properties, iron chalcogenide superconductors

Introdução

A supercondutividade é um dos fenômenos mais fascinantes e intrigantes em Física da Matéria Condensada. A descoberta da supercondutividade ocorreu em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes, em Leiden [1], três anos após o seu laboratório ter liquefeito por primeira vez o Hélio (He), cuja temperatura de liquefação é 4.2 K. Este feito possibilitou a Onnes investigar as propriedades elétricas dos metais em baixas temperaturas. Assim, em 1911, ao resfriar Mercúrio (Hg) ultra puro, Onnes observou uma queda abrupta de sua resistividade elétrica a zero na temperatura de 4.2 K. Este comportamento não usual foi posteriormente observado em outros metais e o fenômeno ficou conhecido como supercondutividade. A temperatura na qual ocorre a perda da resistividade elétrica é chamada de temperatura crítica supercondutora T_c , sendo característica de cada material.

Mas a perda total da resistividade elétrica não é a única propriedade de um supercondutor. Em 1933 foi demonstrado pelos cientistas Meissner e Ochsenfeld [2] que um supercondutor, quando resfriado abaixo de T_c na presença de um campo magnético fraco, expulsa completamente as linhas de fluxo magnético do seu interior. Este comportamento não pode ser explicado

simplesmente assumindo que um supercondutor é um condutor perfeito. O efeito ficou conhecido por efeito Meissner e constitui a propriedade fundamental de um supercondutor.

A supercondutividade não é um fenômeno raro. Metade dos elementos da tabela periódica se tornam supercondutores com temperaturas críticas de alguns poucos Kelvin. A supercondutividade ocorre também em várias famílias de materiais, com estruturas cristalinas e propriedades físicas bastante diversificadas. Em 2008, foi reportada a descoberta do óxido supercondutor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($T_c = 26$ K) [3]. Na sequência vários outros materiais supercondutores igualmente à base de Fe [4-7] foram reportados. Um exemplo é o composto FeSe_{1-x} , que apresenta uma temperatura crítica de 8 K à pressão ambiente [8]. Similarmente aos demais compostos com As, o FeSe_{1-x} cristaliza numa estrutura tetragonal à temperatura ambiente composta por camadas de Fe-Se(As) nas quais cada íon de Fe encontra-se coordenado tetraedricamente com os íons de Se(As). A temperatura crítica do FeSe_{1-x} pode ser aumentada através da substituição parcial do elemento Se por Te, atingindo o valor máximo de 14 K no $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, ou pela aplicação de pressão hidrostática, quando atinge o valor máximo de 37 K a 7 GPa [9].

O interesse despertado pelos supercondutores à base de Fe reside no fato de que, embora a supercondutividade já tenha sido reportada em ligas que contêm o elemento Fe, acredita-se que este desempenha um papel-chave para a ocorrência do estado supercondutor nos novos materiais. O mecanismo responsável pela supercondutividade não-convencional nos compostos à base de Fe ainda não é bem compreendido. O avanço no entendimento depende fortemente da obtenção de amostras de boa qualidade que possibilitem a investigação dos efeitos intrínsecos relevantes ao aparecimento do estado supercondutor. Em particular, os estudos em monocristais são altamente desejáveis visto que os efeitos extrínsecos usualmente observados em amostras policristalinas são minimizados.

Neste trabalho relatamos a síntese e caracterização das propriedades estruturais e supercondutoras do composto $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ policristalino. Embora o FeSe_{1-x} possua a menor temperatura crítica entre os supercondutores à base de Fe, ele apresenta algumas vantagens com relação aos demais compostos: (i) a estrutura cristalina mais simples, a qual facilita a interpretação dos resultados em

termos das suas características estruturais e possíveis modificações induzidas com a variação de um determinado parâmetro de controle e (ii) a ausência de As na composição química, o que torna a sua manipulação mais segura. A obtenção de amostras supercondutoras de boa qualidade na forma policristalina representa uma primeira etapa para a síntese da fase na forma monocristalina através da técnica de fluxo de haletos-alcálicos [10], como descreveremos na sequência. Também serão relatados os resultados preliminares do crescimento de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ a partir da técnica de fluxo de KCl.

Metodologia

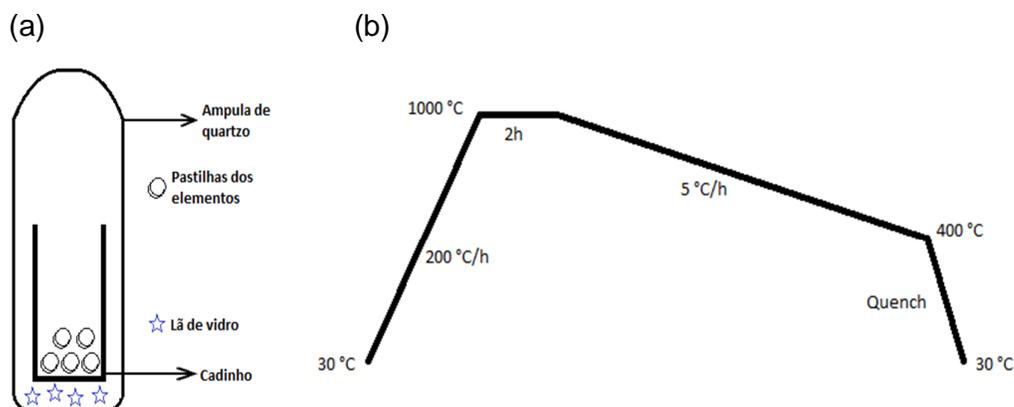
Abaixo são descritos os procedimentos de síntese e caracterização das propriedades estruturais e supercondutoras de amostras policristalinas de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ com conteúdo nominal $x = 0.5$. Em seguida descrevemos as nossas primeiras tentativas de crescer monocristais da mesma fase a partir da técnica de fluxo de KCl.

- **Policristais de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.5$)**

Para a obtenção de policristais do composto desejado foram realizados os seguintes procedimentos: quantidades estequiométricas de Fe (99.99%), Se (99.99%) e Te (99.998%) foram misturadas em um almofariz de ágata dentro de uma *glovebox* para evitar contaminação dos pós, até obter-se um pó fino e homogêneo. O pó resultante foi pressionado na forma de pastilhas que, acondicionadas em cadinho de alumina, foram colocadas em tubo de quartzo selado em vácuo (conforme o esquema da ampola na Figura 1(a)). Após ser colocada em forno do tipo mufla, a ampola foi submetida ao perfil de temperatura mostrado na Figura 1(b). Ao final do tratamento térmico, foi realizado um *quench* em água à temperatura ambiente. As propriedades estruturais, morfologia e composição dos policristais obtidos foram investigadas por difração de raios-X com o equipamento Difrátômetro de Raios-x D8 Focus (Bruker), microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (EDX), com o Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA (JEOL), ambos equipamentos da Central Experimental Multiusuários (CEM) da UFABC. As propriedades físicas dos policristais foram caracterizadas por magnetização DC e resistividade elétrica em função da temperatura e em condições de campo magnético

aplicado, utilizando o equipamento PPMS (Physical Properties Measurement System – Quantum Design) da CEM. Para as medidas de transporte elétrico, foi utilizado o método de quatro pontas. Vale ressaltar que todas as caracterizações foram feitas com a mesma amostra.

Figura 1 – (a) Esquema representativo da ampola com os materiais da síntese. (b) Perfil de temperatura utilizado na síntese de policristais de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$.



Fonte: esquema elaborado pelo autor.

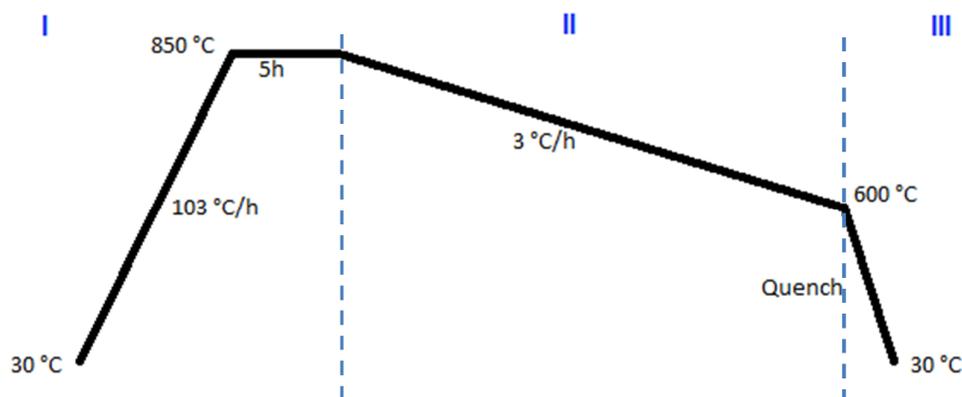
- **Monocristais de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.5$)**

Para o crescimento de monocristais da fase $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ foi utilizado o método de crescimento em fluxo de KCl. Na primeira tentativa foi utilizado o pó de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ pré-sinterizado, obtido de acordo com o procedimento reportado acima. O pó de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ e o KCl (fluxo) foram misturados em um almofariz de ágata na proporção 1:19. A mistura foi selada em vácuo em tubo de quartzo e então submetida ao perfil de temperatura apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** dentro de um forno do tipo mufla. Ao final do tratamento térmico, foi realizado um *quench* em água à temperatura ambiente. Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais resultantes do tratamento.

Para melhor entendimento de como ocorre o crescimento de monocristais a partir da técnica de fluxo, podemos dividir o perfil de temperatura em três partes (Figura). A parte I corresponde à máxima temperatura do perfil e garante a dissolução dos materiais. Na parte II, caracterizada por um decréscimo da temperatura a uma taxa relativamente lenta, ocorre a nucleação de cristais

da fase desejada. Na parte III é realizado o *quench*, ou seja, a ampola é retirada do forno e jogada em água à temperatura ambiente, interrompendo o crescimento dos cristais e “congelando” a estrutura cristalográfica dos mesmos. Por fim, o fluxo de KCl é dissolvido em água deionizada utilizando um ultrassom, separando-se assim os monocristais do fluxo.

Figura 2 - Perfil de temperatura utilizado no crescimento de monocristais de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ pela técnica de fluxo de KCl.



Fonte: esquema elaborado pelo autor.

Resultados

• Policristais

O difração de pó de raios-X da amostra policristalina, medido à temperatura ambiente, é mostrado na Figura para um ângulo $2\theta = 10^\circ$ até $2\theta = 60^\circ$, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å). As imagens de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura .

Figura 3 – Difração de raios-X do pó da amostra policristalina de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. A estrutura cristalina foi determinada a partir do refinamento estrutural utilizando o programa PowderCell, tendo como base o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

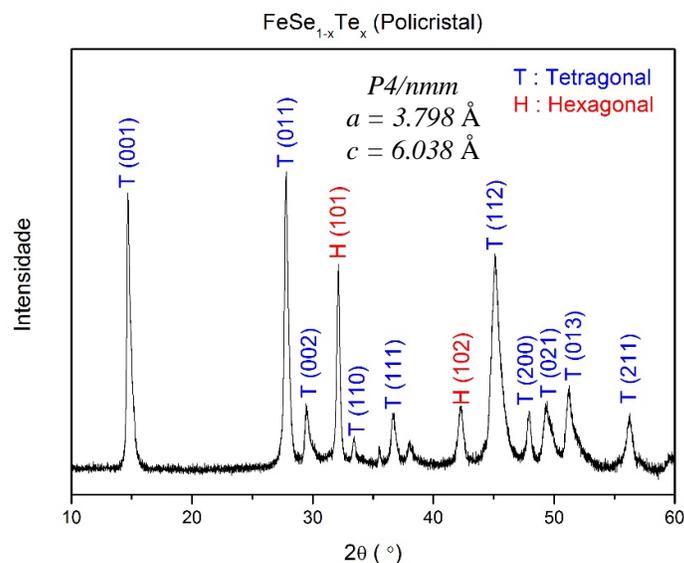
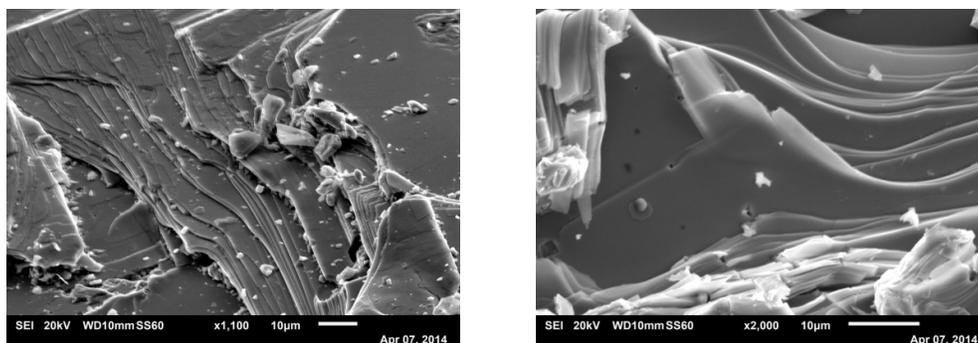


Figura 4 - Micrografias topográficas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, mostrando a estrutura texturizada característica dos policristais de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$.



Os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura são mostrados na Figura . Os dados foram obtidos desde a temperatura ambiente até 2 K, utilizando os procedimentos *zero field cooled* (ZFC) e *field cooled, cooling* (FCC). A amostra policristalina foi inicialmente resfriada em campo magnético nulo e então aquecida na presença de campo de 30 Oe (ZFC) e, a seguir, resfriada na presença do mesmo campo (FC). A figura 6 mostra a curva da magnetização em função do campo magnético, obtida à temperatura de 2 K para a mesma amostra da Figura 5. O ciclo de histerese foi medido com

campo magnético variando entre 90 kOe e -90 kOe, que correspondem aos máximos valores de campo que podem ser aplicados no equipamento PPMS.

Figura 5 - Magnetização em função da temperatura da amostra policristalina de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

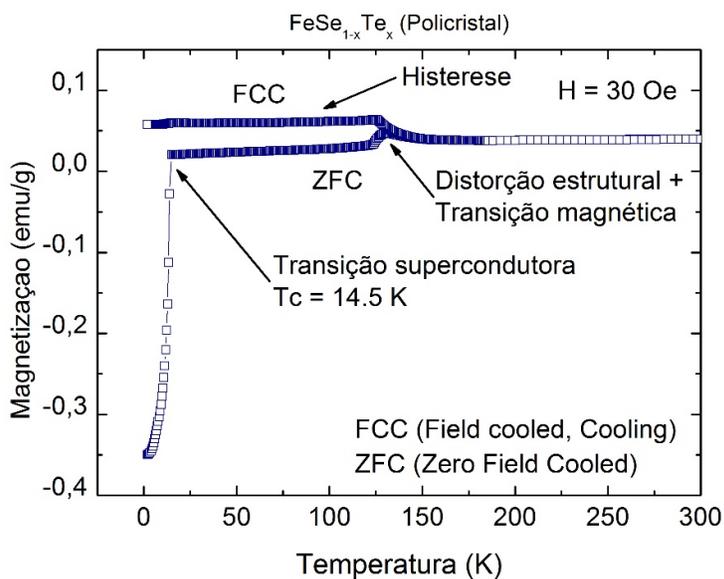
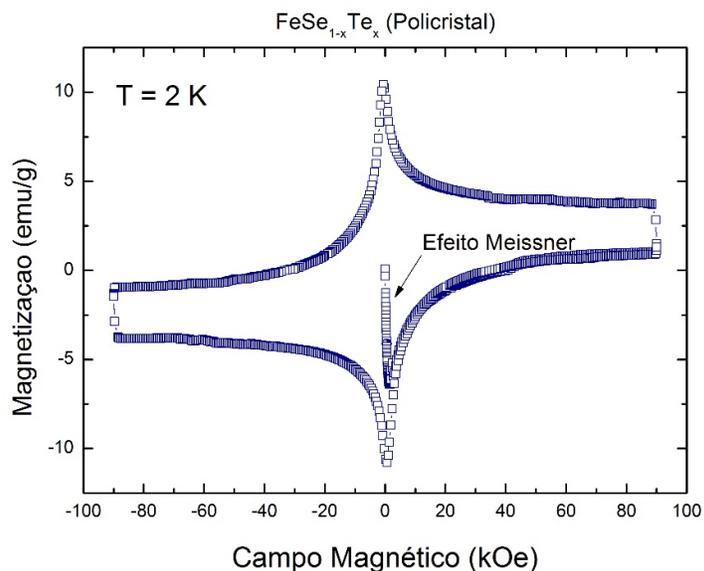


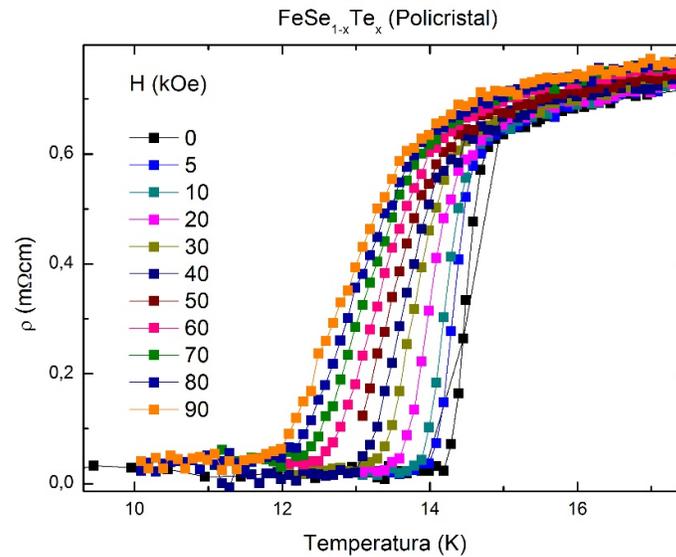
Figura 6 – Ciclo de histerese da amostra policristalina de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ medido a 2 K.



A evolução da transição resistiva do policristal de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ é mostrada na

Figura 7 para diferentes valores de campo magnético aplicado perpendicularmente à direção da corrente elétrica. O gráfico apresenta os dados medidos no intervalo de temperaturas em torno da temperatura crítica.

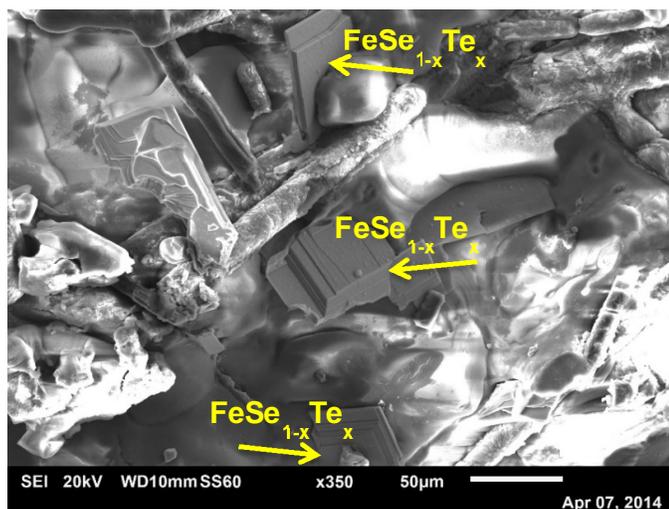
Figura 7 - Evolução da resistividade em função da temperatura e na presença de campo magnético aplicado. Os dados mostrados correspondem ao comportamento da resistividade no intervalo de temperaturas em torno da transição supercondutora.



- **Monocristais**

A Figura 8 mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de monocristais embebidos na matriz de KCl.

Figura 8 – Micrografia topográfica de monocristais de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ embebidos na matriz solidificada de KCl.



Discussão e Conclusões

A análise da difração de raios-X (Figura) da amostra policristalina evidencia a existência de picos de difração relacionados à fase tetragonal (supercondutora) do $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, pertencente ao grupo espacial $P4/nmm$. Os demais picos correspondem a uma fase indesejada na amostra, não supercondutora. Segundo a literatura, essa é a fase hexagonal do composto **Erro! Fonte de referência não encontrada..** De acordo com a microanálise química realizada em diferentes porções da amostra, a estequiometria do material sintetizado é $\text{FeSe}_{0.37}\text{Te}_{0.63}$, indicando que uma quantidade de Te maior que a quantidade nominal substituiu efetivamente no sítio de Se. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras policristalinas (Figura) mostram que estas apresentam um alto grau de texturização.

O comportamento geral apresentado pelas nossas amostras policristalinas é característico de um material supercondutor. Tanto a temperatura crítica ($T_c = 14.5$ K), determinada a partir do início do sinal diamagnético nas curvas ZFC, como a temperatura de ocorrência da anomalia em temperaturas mais altas ($T = 125$ K) (mostrada na Figura 5), estão de acordo com dados publicados anteriormente **Erro! Fonte de referência não encontrada..** A anomalia em $T = 125$ K possivelmente está relacionada a uma distorção estrutural acompanhada de uma transição ferromagnética.

O ciclo de histerese mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**6 corresponde à curva de um supercondutor do tipo II com campo crítico superior H_{c2} maior que 90 kOe. Os supercondutores do tipo II se caracterizam por apresentar um estado chamado misto, para valores de campo entre H_{c1} e H_{c2} , no qual as linhas de fluxo magnético penetram parcialmente na amostra na forma de vórtices. Para valores de campo magnético $H < H_{c1}$, o supercondutor encontra-se no estado Meissner, e para $H > H_{c2}$, o material deixa de ser supercondutor.

A partir da

Figura 7 observa-se uma visível diminuição na temperatura crítica induzida pelo aumento do campo magnético. Este é o comportamento usual apresentado por um supercondutor. Como o campo crítico H_{c2} é superior a 90 kOe, não foi possível ver a supressão da supercondutividade. A partir dos dados de resistividade foi construído o diagrama de fases campo magnético versus temperatura para o $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Para determinar a temperatura de transição da amostra para cada valor de campo aplicado, traçou-se duas retas na curva de resistividade: (i) uma reta em mais baixas temperaturas, na região da transição resistiva (linha azul), e (ii) uma reta que descreve o comportamento linear na resistividade no intervalo de temperaturas acima da transição (linha vermelha). A interseção dessas retas fornece o valor da temperatura crítica, conforme é mostrado na Figura para a medida realizada em campo de 90 kOe. Usando este critério, construímos o diagrama de fases da Figura 0.

Figura 9 - Critério utilizado para calcular a temperatura crítica para cada valor de campo magnético aplicado.

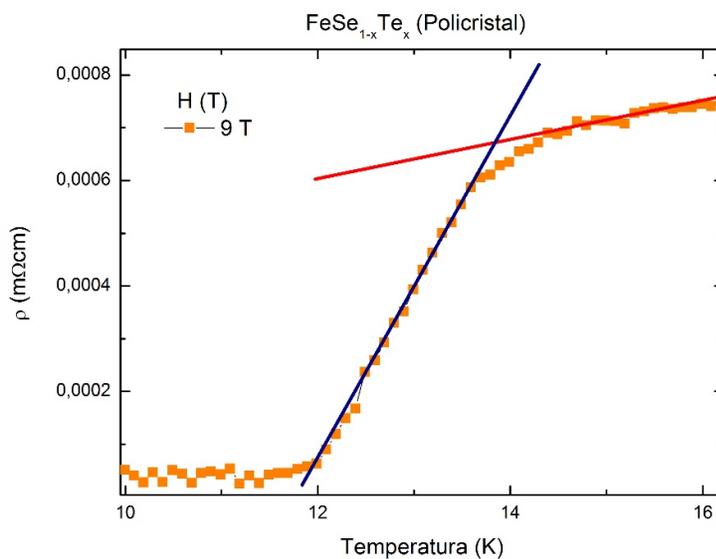
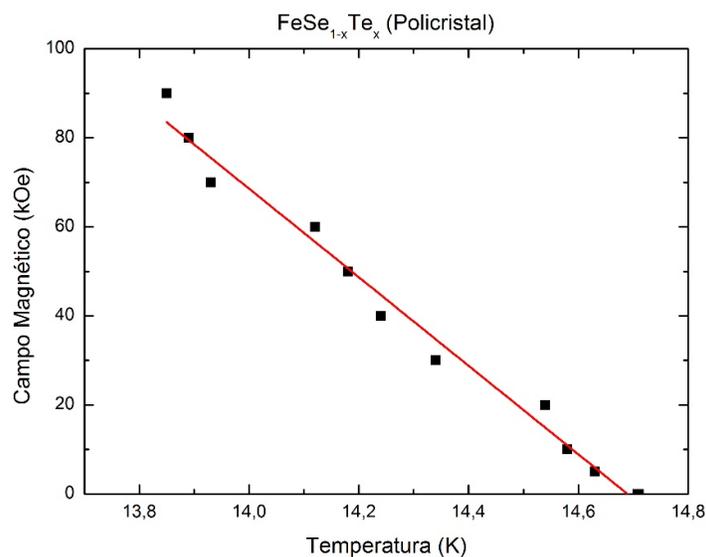


Figura 10 – Diagrama de fases temperatura-campo magnético da amostra policristalina de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$.



A partir do diagrama de fases estimamos um valor para o campo crítico superior $H_{c2}(0)$ em $T = 0$ K para a nossa amostra policristalina. A estimativa é feita com base na equação 1, onde T_c é a temperatura crítica em campo nulo.

Ajustando os dados a um comportamento linear (curva contínua na Figura 10), o campo crítico superior $H_{c2}(0)$ estimado é em torno de 100 kOe, que é um valor elevado, indicando que este sistema é bastante promissor do ponto de vista de aplicações.

$$H_{c2}(0) = -0.693T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} \quad \text{Eq. (1)}$$

Com relação ao crescimento de monocristais pela técnica de fluxo de KCl, a micrografia (Figura 8) indica que os cristais apresentam uma morfologia compatível com a estrutura tetragonal da fase supercondutora do $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, com dimensões típicas da ordem de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ e espessura de 5 a $10 \mu\text{m}$. Segundo a análise de EDX, a composição dos monocristais é semelhante à estequiometria do pó pré-sinterizado. Não foram realizadas outras caracterizações, tais como difração de raios-X ou mesmo medidas das propriedades termodinâmicas e de transporte, devido ao tamanho reduzido dos monocristais e à pequena quantidade de material. Na continuidade deste trabalho estão previstos novos crescimentos visando a otimização do tratamento térmico.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Fapesp (Processo 2011/19924-2) e da Universidade Federal do ABC (UFABC).

Referências

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [2] W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [3] Y. Kamihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [4] M. Rotter et al., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107006.
- [5] K. Sasmal et al., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107007.
- [6] J. H. Tapp et al., *Phys. Rev. B* **78** (2008) 060505R.
- [7] M. J. Pitcher et al., *Chem. Commun.* (2008) 5918.
- [8] F. C. Hsu et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** (2008) 14262.
- [9] S. Margadonna et al., *Phys. Rev. B* **80** (2009) 064506.
- [10] Zhang S B et al., *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 015020.
- [11] M. Migita et al., *Physica C: Superconductivity* **471** (2011) 916-918.
- [12] M. H. Fang et al., *Phys. Rev. B* **78** (2008) 224503.