

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS LOCALES Y  
MATERIA DE VÓRTICES EN EL SUPERCONDUCTOR  
FeSe**

**Jazmín Aragón Sánchez**  
Doctoranda

**Dra. Yanina Fasano**  
Directora

**Miembros del Jurado**  
Dra. Karen Hallberg  
Dra. Laura Natalia Serkovic Loli  
Dr. José Lorenzana  
Dr. Santiago Grigera

18 de Febrero de 2023

Laboratorio de Bajas Temperaturas – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina

(Biblioteca Leo Falicov CAB-IB)



A Aurora, Agustín,  
Agus, Chivis, Elenita,  
Miguel, Zaira  
y Emanuel



# Índice de contenidos

|   |           |
|---|-----------|
| Índice de contenidos  | v         |
| Índice de figuras   | ix        |
| Índice de tablas  | xvii      |
| Resumen   | xix       |
| Abstract  | xxi       |
| <b>1. Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Propiedades fenomenológicas y microscópicas del estado superconductor  | 1         |
| 1.2. Materia de vórtices en la fase mixta de superconductores . . . . .   | 5         |
| 1.3. Familia de superconductores basados en Fe . . . . .  | 8         |
| 1.4. Sistema superconductor FeSe . . . . .  | 11        |
| 1.4.1. Estructura de bandas . . . . .   | 14        |
| 1.4.2. Estado superconductor en FeSe . . . . .  | 20        |
| 1.4.3. Materia de vórtices en FeSe . . . . .  | 21        |
| 1.5. Objetivos y organización de esta tesis . . . . .   | 23        |
| <b>2. Técnicas experimentales y de simulación</b>   | <b>27</b> |
| 2.1. Microscopía túnel de barrido . . . . .   | 27        |
| 2.1.1. Principio de funcionamiento . . . . .  | 28        |
| 2.1.2. Modos de operación de un STM . . . . .   | 31        |
| 2.1.3. Implementación en esta tesis . . . . .   | 34        |
| 2.2. Espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos X . . . . .   | 37        |
| 2.2.1. Principio de funcionamiento . . . . .  | 37        |
| 2.2.2. Implementación en esta tesis . . . . .   | 39        |
| 2.3. Técnicas de visualización de vórtices en materiales superconductores . .                                       | 40        |
| 2.3.1. Decoración magnética . . . . .   | 43        |
| 2.4. Simulaciones de estados electrónicos locales utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) . . . . . | 49        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.4.1. Método del <i>slab</i> . . . . .   | 56         |
| 2.4.2. Implementación en este trabajo . . . . .   | 57         |
| <b>3. Impacto de los defectos atómicos en los estados electrónicos de la familia de superconductores FeSe</b>   | <b>61</b>  |
| 3.1. Caracterización de los cristales . . . . .   | 61         |
| 3.2. Estimación del nivel de dopaje en el volumen y la superficie de las muestras   | 63         |
| 3.3. Propiedades estructurales a escala atómica . . . . .   | 65         |
| 3.4. Propiedades electrónicas a escala atómica . . . . .  | 73         |
| 3.5. Propiedades electrónicas de los niveles internos . . . . .   | 86         |
| 3.6. Conclusiones . . . . .   | 100        |
| <b>4. Caracterización de los defectos atómicos mediante DFT en la familia de superconductores FeSe</b>  | <b>103</b> |
| 4.1. Simulaciones de DFT en FeSe: trabajos previos y nuevas aproximaciones realizadas en esta tesis . . . . .   | 103        |
| 4.2. Simulaciones de DFT para FeSe <i>bulk</i> sin defectos considerando interacciones de vdW y el orden sAFM . . . . .   | 106        |
| 4.3. Simulaciones de DFT de la superficie de la familia de superconductores FeSe . . . . .  | 113        |
| 4.3.1. <i>Slab</i> $3 \times 3 \times 1$ de FeSe sin defectos . . . . .   | 114        |
| 4.3.2. Monocapa de FeSe con una vacancia de Fe (defecto tipo <i>dumbbell</i> )  | 121        |
| 4.3.3. Defectos estructurales que podrían dar lugar a una depresión de la altura aparente en las topografías STM en $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{K}_x\text{FeSe}$ | 130        |
| 4.4. Conclusiones . . . . .   | 141        |
| <b>5. Estructura de vórtices en la familia de superconductores FeSe</b>   | <b>145</b> |
| 5.1. Experimentos de decoración en muestras de la familia FeSe . . . . .  | 147        |
| 5.2. Propiedades estructurales de la materia de vórtices en cristales de FeSe sin maclas . . . . .  | 150        |
| 5.3. Factor de estructura de la materia de vórtices en muestras de FeSe con desorden puntual . . . . .  | 154        |
| 5.4. Hiperuniformidad en la materia de vórtices desordenada con fluctuaciones rómbicas de FeSe . . . . .  | 158        |
| 5.5. Hiperuniformidad en la materia de vórtices desordenada en $\text{NbSe}_2$ . . .  | 165        |
| 5.6. Mecanismos que podrían inducir fluctuaciones rómbicas en la materia de vórtices de FeSe . . . . .  | 172        |
| 5.7. Efecto magnetoelástico en las propiedades estructurales de la materia de vórtices de FeSe: simulaciones dinámicas de Langevin . . . . .                                | 176        |

---

|  |            |
|--|------------|
| 5.8. Supresión de la hiperuniformidad en la materia de vórtices nucleada en muestras de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con maclas . . . . .       | 187        |
| 5.9. Conclusiones . . . . .  | 194        |
| <b>6. Distribución de fuerzas de interacción entre vórtices: influencia del desorden y el efecto magnetoelástico</b>                             | <b>197</b> |
| 6.1. Fuerzas de interacción entre vórtices en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ con distintos tipos de desorden . . . . . | 198        |
| 6.2. Fuerzas de interacción en la materia de vórtices policristalina en $\text{NbSe}_2$  | 211        |
| 6.3. Fuerzas de interacción en la materia de vórtices con distorsiones rómbicas en $\text{FeSe}$ . . . . .                                       | 214        |
| 6.4. Conclusiones . . . . .  | 220        |
| <b>7. Conclusiones</b>   | <b>221</b> |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>225</b> |
| <b>Publicaciones asociadas</b>   | <b>251</b> |
| <b>Agradecimientos</b>   | <b>253</b> |



# Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Representación esquemática de las diferentes simetrías del <i>gap</i> superconductor. . . . .  | 3  |
| 1.2. Diagrama de fases de campo en función de temperatura de los superconductores tipo I y tipo II. . . . .   | 4  |
| 1.3. Esquema de la variación espacial del campo magnético local y del módulo del parámetro de orden superconductor en un superconductor tipo II en el estado mixto. . . . . | 6  |
| 1.4. Diagrama de fases $B - T$ genérico de la materia de vórtices en superconductores de alta temperatura crítica. . . . .  | 8  |
| 1.5. Estructuras cristalinas de los materiales superconductores basados en Fe. . . . .  | 10 |
| 1.6. Evolución con la temperatura de los parámetros de red en el plano $ab$ y la resistividad en un cristal de FeSe. . . . .  | 12 |
| 1.7. Diagrama de fases temperatura-presión en compuestos de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ para diferentes concentraciones de S. . . . .                                     | 13 |
| 1.8. Estructura de bandas del FeSe en la fase tetragonal. . . . .   | 14 |
| 1.9. Estructura de bandas del FeSe en la fase ortorrómbica. . . . .   | 16 |
| 1.10. Estructura de bandas del FeSe y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ en el rango de 30 a 140 K, obtenidas en cristales <i>detwinned</i> . . . . .                            | 19 |
| 1.11. Imágenes de la red de vórtices nucleada en un cristal de FeSe a 1, 3 y 4 Tesla, medidas con espectroscopías de STM a 1.5 K. . . . .                                   | 21 |
| 2.1. Principio de funcionamiento de la técnica de STM. . . . .  | 28 |
| 2.2. Modos de operación de un STM. . . . .  | 31 |
| 2.3. Diagramas de energía de la densidad de estados y las curvas $I_T(V)$ en junturas túnel entre distintos electrodos. . . . .   | 33 |
| 2.4. Foto de una punta de W utilizada en las mediciones STM. . . . .  | 35 |
| 2.5. Imágenes topográficas de STM de la superficie del material superconductor FeSe obtenidas a 110 K. . . . .  | 36 |
| 2.6. Principio de funcionamiento de la técnica de XPS. . . . .  | 38 |

|  |    |
|--|----|
| 2.7. Curva universal del camino libre medio inelástico de los electrones dentro de un material. . . . .  | 39 |
| 2.8. Esquema experimental del equipo de XPS de SPECS utilizado en este trabajo. . . . .  | 40 |
| 2.9. Técnicas experimentales para la visualización de vórtices individuales en el espacio real. . . . .  | 41 |
| 2.10. Esquema ilustrativo de la obtención de imágenes de la red de vórtices mediante STM en un superconductor con vórtices tipo BCS . . . . .  | 42 |
| 2.11. Esquema a escala del equipo criogénico utilizado en los experimentos de decoración magnética. . . . .  | 44 |
| 2.12. Diagrama de fases de la materia de vórtices nucleada en muestras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ prístinas e irradiadas con electrones. . . . .  | 46 |
| 2.13. Imagen SEM de la red de vórtices decorada en una muestra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ a una temperatura de 4.12 K y un campo aplicado de 36 Oe. . . . .   | 47 |
| 2.14. Triangulación de Delaunay de la red de vórtices nucleada a un campo aplicado de 36 Oe en una muestra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ prístina a 4.2 K. . . . .                                     | 48 |
| 2.15. Esquema de un potencial iónico con decaimiento $Z/r$ , un pseudopotencial $V_{\text{pseudo}}$ y sus correspondientes funciones de onda para un estado de valencia $\Psi_V$ y $\Psi_{\text{pseudo}}$ , respectivamente. . . . . | 54 |
| 2.16. Algoritmo general de los ciclos de autoconsistencia en DFT. . . . .  | 55 |
| 2.17. Esquema del modelo estructural del <i>slab</i> . . . . .   | 56 |
| 2.18. Diagrama de flujo seguido por los cálculos de DFT para obtener estructuras relajadas. . . . .  | 57 |
| 3.1. Propiedades de transporte en cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .   | 62 |
| 3.2. Espectro de espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS por <i>Rutherford backscattering spectrometry</i> ) medido a temperatura ambiente en un cristal de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .                     | 64 |
| 3.3. Topografías STM obtenidas en el modo de corriente constante y estructura cristalina del $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ en la fase tetragonal de alta temperatura . . . . .   | 66 |
| 3.4. Topografías STM con resolución atómica en la superficie de cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ obtenidas a diferentes temperaturas. . . . .  | 68 |
| 3.5. Dependencia del parámetro de red con la temperatura en cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ medido con diferentes técnicas. . . . .   | 70 |
| 3.6. Esquema de la implantación de K en un cristal de FeSe y perfil de profundidad simulado. . . . .   | 71 |
| 3.7. Topografías con resolución atómica obtenidas a temperatura ambiente en la superficie de una muestra de FeSe puro irradiada con K a una energía de 2 MeV. . . . .  | 72 |

|  |    |
|--|----|
| 3.8. Representación esquemática de las grillas definidas en mediciones de mapas de espectroscopía en simultáneo con mapas de topografía, y diagrama esquemático de los tiempos de adquisición en la medición de una curva $I(V)$ . . . . . | 74 |
| 3.9. Mediciones de topografías antes y durante la medición de un mapa de espectroscopías en una muestra de FeSe a 300 K. . . . .   | 76 |
| 3.10. Mediciones de topografías y espectroscopías en una muestra de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ a 153 K. . . . .   | 77 |
| 3.11. Topografías de STM y curvas $I(V)$ en la superficie de cristales de FeSe dopado con S adquiridas a 110, 100 y 40 K . . . . .   | 80 |
| 3.12. Curvas $I(V)$ y $dI/dV$ medidas en un cristal de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ a 85 K durante esta tesis. . . . .  | 82 |
| 3.13. Curvas de conductancia $dI/dV$ en cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ a diferentes temperaturas. . . . .  | 84 |
| 3.14. Curvas $I(V)$ promedio medidas a 40, 85, 153 y 237 K en cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . <i>Zero-bias conductance</i> y resistividad en función de la temperatura en el material $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . . | 85 |
| 3.15. Espectro XPS en un rango extendido de energía de ligadura obtenido en cristales de FeSe y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .  | 86 |
| 3.16. Detalle de los picos del Fe 2p en los espectros XPS obtenidos en las muestras de FeSe clivada <i>in-situ</i> y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ clivadas <i>in-situ</i> y <i>ex-situ</i> . . . . .                                      | 87 |
| 3.17. Espectros XPS obtenidos en las muestras de FeSe y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ clivadas <i>in-situ</i> en el rango de los niveles de energía del Se 3p y el S 2p. . . . .   | 89 |
| 3.18. Espectros XPS adquiridos en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para una muestra de FeSe con diferentes ángulos de detección. . . . .   | 90 |
| 3.19. Espectro XPS adquirido en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para la muestra de FeSe puro. . . . .   | 92 |
| 3.20. Espectros XPS adquiridos en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para un muestras de FeSe puro y una muestra de FeSe dopada con S. . . . .   | 93 |
| 3.21. Espectros XPS obtenidos en la región de los niveles K 2p en cristales de FeSe puro, dopado con S e irradiado con K. . . . .  | 94 |
| 3.22. Espectro XPS adquirido en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para la muestra de FeSe irradiada con K. . . . .  | 95 |
| 3.23. Esquema de la muestra de FeSe irradiada con K en donde se ilustran las superficies expuestas mediante dos procesos de clivado de la muestra. . . . .   | 96 |
| 3.24. Comparación de espectros XPS en la región de energía de los picos de Fe 2p para un muestras de FeSe puro, una muestra de FeSe dopada con S y una muestra con intercrecidos de la fase hexagonal. . . . .                             | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.1. Diferencia, $\Delta E$ , entre la energía total de la estructura de FeSe <i>bulk</i> , $E(E_{cut})$ , y $E(E_{cut} = 120 \text{ Ry})$ . . . . .   | 108 |
| 4.2. Variación de la energía total de la estructura de FeSe <i>bulk</i> en función del número de puntos $\mathbf{k}$ del espacio recíproco en cada dirección. . . . .  | 109 |
| 4.3. Energía total de la estructura de FeSe <i>bulk</i> en función del volumen de la celda unidad. . . . .   | 110 |
| 4.4. Estructura de FeSe <i>bulk</i> en la fase sAFM optimizada. . . . .  | 112 |
| 4.5. Monocapa de FeSe $3 \times 3 \times 1$ en la fase tetragonal sAFM, relajada con el método <i>vc-relax</i> considerando interacciones de vdW con el método DFT-D3. . . . .   | 114 |
| 4.6. Isolíneas de ILDOS en diferentes planos para una monocapa de FeSe en la fase tetragonal sAFM, relajada con el método <i>vc-relax</i> considerando interacciones de vdW con el método DFT-D3. . . . .                                  | 117 |
| 4.7. Topografías STM simuladas en la superficie de una monocapa de FeSe $9 \times 9 \times 1$ en la fase tetragonal sAFM, relajada con el método <i>vc-relax</i> considerando interacciones de vdW con el método DFT-D3. . . . .           | 119 |
| 4.8. Topografías y perfiles de altura medidos en un cristal de FeSe a temperatura ambiente, y simulados en la fase tetragonal sAFM, relajada con el método <i>vc-relax</i> considerando interacciones de vdW con el método DFT-D3. . . . . | 120 |
| 4.9. Topografías STM medidas en cristales de FeSe, FeSe $_{1-x}$ S $_x$ y K $_x$ FeSe. . . . .   | 122 |
| 4.10. Estructuras relajadas de <i>slabs</i> de FeSe $3 \times 3 \times 1$ y $4 \times 4 \times 1$ con una vacancia de Fe. . . . .  | 123 |
| 4.11. Topografías STM calculadas para superestructuras optimizadas de los <i>slabs</i> : $3 \times 3 \times 1$ y $4 \times 4 \times 1$ . . . . .   | 126 |
| 4.12. Isolíneas de densidad de carga en una monocapa de FeSe con una vacancia de Fe. . . . .   | 127 |
| 4.13. Topografías STM medidas en cristales de FeSe $_{1-x}$ S $_x$ a 100 K, y K $_x$ FeSe a 300 K. Perfiles de altura aparente medidas en ambos cristales. . . . .   | 131 |
| 4.14. Estructura optimizada de una monocapa de FeSe con un átomo de S sustitucional en el plano superior de Se. . . . .  | 133 |
| 4.15. Topografía simulada de una monocapa $3 \times 3 \times 1$ de FeSe en la fase sAFM con un átomo de S sustitucional con $V = 0.2 \text{ V}$ y $I_T^{sim} = 4.47 \text{ nA}$ . . . . .  | 134 |
| 4.16. Isolíneas de ILDOS calculadas en una monocapa $3 \times 3 \times 1$ de FeSe $_{0.94}$ S $_{0.06}$ . . . . .  | 136 |
| 4.17. Estructura optimizada de una monocapa de FeSe con una vacancia de Se en el plano superior. . . . .   | 137 |
| 4.18. Topografías simuladas en monocapas $3 \times 3 \times 1$ de FeSe en la fase sAFM con un átomo de S sustitucional y una vacancia de Se, con $V^{sim} = 0.2 \text{ V}$ y $I_T^{sim} = 4.47 \text{ nA}$ . . . . .                       | 139 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.19. Isolíneas de ILDOS calculadas en una monocapa $3 \times 3 \times 1$ de FeSe con una vacancia de Se en la fase sAFM. . . . .  | 140 |
| 5.1. Imágenes típicas de decoraciones magnéticas de la estructura de vórtices en FeSe en un rango de 5 G a 36 G, medidos a temperatura de 1.8 y 4.2 K. Esquema de un defecto correlacionado. . . . .   | 148 |
| 5.2. Imágenes SEM de decoraciones magnéticas de la estructura de vórtices en FeSe sin maclas a 5 G, tomadas a 2.3 K. . . . .   | 151 |
| 5.3. Triangulación de Delaunay de la materia de vórtices nucleada en una muestra de FeSe a 5 G y decorada a 2.3 K. Función de densidad de probabilidad de los ángulos internos de la triangulación de Delaunay y función de correlación orientacional. . . . . | 152 |
| 5.4. Factor de estructura en la materia de vórtices nucleada en FeSe a 5 G y decorada 2.3 K. . . . .   | 155 |
| 5.5. Celdas hexagonal y oblicuas, en los espacios real y recíproco, observadas en diferentes cristalitas de la red de vórtices nucleada en FeSe a 5 G y decorada a 2.3 K. . . . .  | 156 |
| 5.6. Promedio angular parcial del factor de estructura en la materia de vórtices nucleada en FeSe a 5 G y decorada a 2.3 K. . . . .  | 157 |
| 5.7. Promedio angular total del factor de estructura en la materia de vórtices nucleada en FeSe a 5 G . . . . .  | 160 |
| 5.8. Procedimiento seguido en los ajustes del promedio angular del factor de estructura en la materia de vórtices nucleada en FeSe a 5 G. . . . .  | 161 |
| 5.9. Suavizado del promedio angular parcial del factor de estructura, $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ . . . . .  | 162 |
| 5.10. Varianza del número de vórtices en función de la distancia para la red de vórtices nucleada en FeSe a 5 G. . . . .   | 163 |
| 5.11. Imágenes de decoraciones magnéticas obtenidas a 4.2 K de la red de vórtices a 5 y 30 G en un cristal de NbSe <sub>2</sub> . . . . .  | 166 |
| 5.12. Triangulación de Delaunay de la red de vórtices nucleada a 5, 30 y 68 G en cristales de NbSe <sub>2</sub> . . . . .  | 167 |
| 5.13. Evolución de la densidad de defectos en función del campo aplicado para las redes de vórtices nucleadas en FeSe y NbSe <sub>2</sub> . . . . .  | 168 |
| 5.14. Factor de estructura calculado a partir de las posiciones de los vórtices en redes nucleadas en un rango de 5 a 109 G en cristales de NbSe <sub>2</sub> . . . . .  | 170 |
| 5.15. Promedio angular del factor de estructura en la materia de vórtices nucleada en FeSe a 5 G y NbSe <sub>2</sub> en el rango de 5 a 109 G. . . . .   | 171 |
| 5.16. Excentricidad y orientación del halo magnético de los vórtices en una muestra de FeSe a 5 G y 2.3 K. . . . .   | 174 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.17. Dependencia espacial del potencial de interacción y de la fuerza de interacción magnetoelástica anisotrópica de largo alcance en un superconductor tetragonal. . . . .   | 177 |
| 5.18. Configuraciones de vórtices típicas obtenidas en simulaciones de dinámica molecular para diferentes valores de $\mathcal{T}_{\text{eff}}$ . . . . .  | 179 |
| 5.19. Factores de estructura calculados a partir de configuraciones de vórtices obtenidas en simulaciones de dinámica molecular para diferentes valores de $\eta$ . . . . .  | 180 |
| 5.20. Factores de estructura calculados a partir de configuraciones de vórtices obtenidas en simulaciones de dinámica molecular para diferentes modelos de la interacción entre vórtices. . . . .  | 181 |
| 5.21. Porciones de configuraciones de 8192 partículas obtenidas en simulaciones de Langevin siguiendo un proceso <i>field-cooling</i> , considerando interacciones magnetoelásticas entre vórtices. . . . .  | 183 |
| 5.22. Evolución temporal de los factores de estructura suavizados obtenidos en simulaciones de dinámica de Langevin de configuraciones con 8192 partículas con una separación promedio $a_0 \sim 3\lambda$ , considerando la interacción anisotrópica de largo alcance con y sin centros de anclaje. . . . . | 184 |
| 5.23. Comparación de la distribución espacial, el factor de estructura y el promedio angular $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ de las redes de vórtices en FeSe nucleadas a 5 G observadas experimentalmente y mediante simulaciones de dinámica molecular. . . . .  | 186 |
| 5.24. Imágenes de decoraciones magnéticas de la materia de vórtices nucleada a 5 G y decorada a 4.2 K en un cristal de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .   | 188 |
| 5.25. Triangulaciones de Delaunay de la red de vórtices a 5 G en diferentes regiones de una muestra de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .   | 189 |
| 5.26. Factor de estructura calculado a partir de las posiciones de la red de vórtices nucleada a 5 G y 4.2 K en una muestra de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .   | 190 |
| 5.27. Promedio angular del factor de estructura y varianza del número de vórtices en función de la distancia de la red de vórtices nucleada a 5 G en muestras de FeSe a 2.3 K, y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ a 4.2 K. . . . .  | 191 |
| 5.28. Triangulación de Delaunay y factor de estructura de la red de vórtices nucleada en una región sin defectos planares en una muestra de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . . . . .  | 193 |
| 6.1. Imágenes de decoraciones magnéticas y triangulación de Delaunay de la materia de vórtices nucleada a 30 G en el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ con diferentes tipos de desorden. . . . .  | 200 |
| 6.2. Densidad de defectos y desviación estándar del parámetro de red para el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . . . . .  | 201 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.3. Línea de irreversibilidad $B_{\text{irr}}(T)$ en muestras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ con diferentes tipos de defectos estudiadas en esta tesis. . . . .  | 202 |
| 6.4. Mapas del módulo de la fuerza de interacción $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . . . . .   | 203 |
| 6.5. Funciones de densidad de probabilidad de las componentes de la fuerza de interacción en muestras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ con diferentes tipos de desorden. . . . .  | 205 |
| 6.6. PDF de las componentes de la fuerza de interacción $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . . . . .   | 206 |
| 6.7. PDF de las componentes de la fuerza de interacción entre pares de vórtices $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . . . . .   | 209 |
| 6.8. Línea de irreversibilidad $H_{\text{irr}}(T)$ en $\text{NbSe}_2$ y $\text{FeSe}$ . . . . .  | 212 |
| 6.9. Mapas del módulo de la fuerza de interacción $\text{NbSe}_2$ . . . . .  | 213 |
| 6.10. PDF de las componentes de la fuerza de interacción $\text{NbSe}_2$ . . . . .   | 214 |
| 6.11. Esquema de las magnitudes consideradas en el cálculo de la fuerza de interacción magnetoelástica. . . . .  | 215 |
| 6.12. Mapa del módulo de la fuerza de interacción entre vórtices nucleada a 5 G en $\text{FeSe}$ . . . . .   | 216 |
| 6.13. PDF de las componentes de la fuerza de interacción $\text{FeSe}$ calculadas considerando el término de interacción de London (isotrópico y de corto alcance) y el término de interacción magneto elástica (anisotrópica y de largo alcance). . . . . | 217 |
| 6.14. PDF de las componentes de la fuerza de interacción, $f_x$ y $f_y$ , para una estructura de vórtices nucleada a 30 G en una muestra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ con $B_\phi = 30$ G. . . . .                          | 218 |
| 6.15. PDF de las componentes de la fuerza de interacción $\text{FeSe}$ . . . . .   | 219 |



# Índice de tablas

|  |     |
|--|-----|
| 2.1. Función trabajo de algunos materiales medida en condición de ultra alto vacío. . . . .  | 29  |
| 3.1. Energías de ligadura para los niveles internos del Fe y el Se obtenidas mediante XPS. . . . .   | 88  |
| 3.2. Porcentaje de: átomos de Se observados en defectos tipo <i>dumbbell</i> (puntos más brillantes) en las topografías STM medidas en esta tesis, átomos de Se con nube electrónica modificada debido a la presencia de defectos tipo <i>dumbbell</i> de acuerdo con los resultados teóricos de la Ref. [1], área bajo la curva para cada doblete de Se considerado en los ajustes de los espectros XPS obtenidos en el rango de energía correspondiente al Se 3d.                  | 99  |
| 4.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste de las curvas de energía en función del volumen con la ecuación de Vinet. . . . .   | 111 |
| 4.2. Parámetros estructurales obtenidos en la celda optimizada de FeSe <i>bulk</i> en la fase sAFM considerando la interacción vdW con diferentes métodos.   | 113 |
| 4.3. Porcentaje de: átomos de Se observados en defectos tipo <i>dumbbell</i> (puntos más brillantes) en las topografías STM medidas en esta tesis, átomos de Se con nube electrónica modificada debido a la presencia de defectos tipo <i>dumbbell</i> de acuerdo con los resultados teóricos obtenidos en esta tesis, área bajo la curva para cada doblete de Se considerado en los ajustes de los espectros XPS obtenidos en el rango de energía correspondiente al Se 3d. . . . . | 142 |



# Resumen

En esta tesis presentamos un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas a escala atómica, y las características estructurales de la materia de vórtices nucleada en superconductores de la familia FeSe. Discutimos el impacto de los defectos atómicos en los estados electrónicos de estos materiales y la relevancia del acople entre algunas peculiaridades de estos estados y la estructura de vórtices nucleada en estos superconductores.

En primer lugar estudiamos los estados electrónicos de FeSe, FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> y K<sub>x</sub>FeSe con técnicas que son sensibles a las propiedades físicas en diferentes espesores de las muestras. Utilizando microscopía túnel de barrido determinamos los tipos de defectos presentes en los cristales y estudiamos las modificaciones estructurales inducidas por ellos. La complementación de estos resultados con datos sobre los estados electrónicos internos de los átomos del compuesto obtenidos mediante espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos X nos permite cuantificar los cambios en la transferencia de carga inducidos en los átomos vecinos a los defectos. Mediante simulaciones de DFT explicamos que los defectos *dumbbell* conllevan una redistribución de la nube electrónica de los átomos circundantes pero no inducen una modificación de la distancia entre el Fe y el anión. Considerando el gran volumen de evidencia que existe en la literatura sobre la dependencia de la temperatura crítica de los nicogenuros y calcogenuros basados en Fe con esta distancia [2], nuestras simulaciones explican que para densidades bajas de estos defectos la  $T_c$  del material no cambia. En contraste, en el caso de los defectos atómicos observados en las muestras irradiadas con K, en el entorno de la vacancia de Se generada por la irradiación se produce un aumento de la distancia entre el anión y el Fe. Este resultado explica el aumento de  $T_c$  reportado al irradiar con K [3].

En segundo lugar, considerando las propiedades electrónicas peculiares de los superconductores en base a Fe estudiados en la primer parte de esta tesis, nos preguntamos cómo cambian las propiedades estructurales de la materia de vórtices nucleada en este sustrato. Las muestras de FeSe poseen propiedades electrónicas no convencionales que a su vez inducen un acople fuerte entre las propiedades elásticas del cristal y la red de vórtices, conocido como efecto magnetoelástico. Mediante imágenes de vórtices individuales en regiones extendidas observamos que en la familia FeSe la materia de vórtices tiene una simetría hexagonal con deformaciones rómbicas y una estructura

policristalina aunque con un orden orientacional de casi largo alcance débil en registro de las direcciones cristalinas de la muestra. Adicionalmente presenta fluctuaciones de densidad que decaen algebraicamente a grandes distancias con un exponente que indica que el sistema de vórtices presenta el orden escondido de hiperuniformidad aunque es de la clase III desordenada. La comparación de estos resultados experimentales con los obtenidos en otros compuestos y con simulaciones realistas de dinámica de Langevin indican que la clase de hiperuniformidad y las distorsiones rómbicas observadas en la materia de vórtices en FeSe son el resultado del acople de los vórtices con las propiedades electrónicas y estructurales de las muestras. En particular, la importante magnitud del acople magnetoelástico  $\propto (dT_c/dP)^2$  en FeSe introduce un término extra anisotrópico y de largo alcance en la interacción entre vórtices que da origen a las propiedades estructurales de la materia de vórtices observadas en este compuesto.

Por último, en este trabajo mostramos que la forma funcional de la distribución espacial de la fuerza de interacción entre vórtices es un descriptor del acople entre la estructura de vórtices y propiedades electrónicas y elásticas anisotrópicas, y el desorden característico del sustrato en el que se nuclea, es decir, la muestra superconductora. Llegamos a esta conclusión luego de realizar un estudio comparativo entre las distribuciones de las fuerzas en FeSe y compuestos modelos como  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  y  $\text{NbSe}_2$ .

**Palabras clave:** SUPERCONDUCTORES BASDOS EN FE, PROPIEDADES ELECTRÓNICAS LOCALES, MATERIA DE VÓRTICES.

# Abstract

In this work we present a study of the structural and electronic properties at the atomic scale, and the structural characteristics of vortex matter nucleated in the FeSe family of superconductors. We discuss the impact of atomic defects on the electronic states of these materials and the relevance of the coupling between some peculiarities of these states and the nucleated vortex structure in these superconductors.

First, we study the electronic states of FeSe, FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> and K<sub>x</sub>FeSe with techniques that are sensitive to information at different thicknesses of the samples. Using scanning tunneling microscopy, we reveal the type of defects present in these samples and study the entailed structural modifications. Complementing these results with data on the internal electronic states of the atoms of the compound obtained by X-ray excited photoelectron spectroscopy allows us to quantify the changes in the charge transfer induced in the neighbour atoms to the defects. Applying DFT simulations we explain that the *dumbbell* defects lead to a redistribution of the electron cloud of the surrounding atoms but do not induce a modification of the distance between the Fe and the anion atoms. Considering the large volume of evidence in the literature on the dependency of the critical temperature of Fe-based pnictogens and chalcogens with this distance [2], the simulations explain that for low densities of these defects the  $T_c$  of the material is not affected. In contrast, in the case of the atomic defects observed in the samples irradiated with K, an increase in the distance between the anion and the Fe atoms is produced in the vicinity of the Se vacancy generated by the irradiation. This result explains the increase in  $T_c$  reported when irradiating with K [3].

Second, considering the peculiar electronic properties of Fe-based superconductors studied in the first part of this work, we wonder how they affect the structural properties of vortex matter nucleated in this substrate. FeSe samples have unconventional electronic properties that in turn induce a strong coupling between the elastic properties of the crystal and the vortex structure, known as the magneto-elastic effect. Using images of individual vortices in extended regions we observe that in the FeSe family vortex matter has a hexagonal symmetry with rhombic deformations and a polycrystalline structure, although with a weak near-long-range orientational order in register with the crystalline directions of the sample. Additionally, it presents density fluctuations that decay algebraically over large distances with an exponent that indi-

cates that the vortex system presents the hidden order of hyperuniformity although it is class-III disordered. Comparing these experimental results with those obtained in other compounds and with realistic simulations of Langevin dynamics, we suggest that the hyperuniformity class and rhombic distortions observed in vortex matter in FeSe are the result of vortices coupling with the electronic and structural properties of the samples. In particular, the significant magnitude of the magnetoelastic coupling  $\propto (dT_c/dP)^2$  in FeSe introduces an extra long-range anisotropic term in the interaction between vortices that gives rise to the structural properties of vortex matter observed in this compound.

Finally, in this work we show that the functional form of the spatial distribution of the interaction force between vortices is a descriptor of the coupling between vortex matter and anisotropic electronic and elastic properties, and the characteristic disorder, of the substrate in which it nucleated, i.e. the superconducting sample. We reached this conclusion after conducting a comparative study between the force distributions in FeSe and model compounds such as  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  and  $\text{NbSe}_2$ .

**Keywords:** FE-BASED SUPERCONDUCTORS, ELECTRONIC PROPERTIES, VORTEX MATTER.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Propiedades fenomenológicas y microscópicas del estado superconductor

La superconductividad fue descubierta en 1911 por Kamerlingh Onnes y su grupo de colaboradores cuando estudiaban las propiedades del mercurio a bajas temperaturas [4]. Al enfriar una muestra de este material en ausencia de un campo magnético externo, este grupo observó que la resistencia decae abruptamente a un valor muy cercano a cero para una temperatura  $\sim 4\text{K}$ . Esta temperatura es conocida como temperatura crítica superconductora,  $T_c$ , y es característica de cada material. En 1933 Walter Meissner y Robert Ochsenfeld reportaron que el estado superconductor presenta además el fenómeno de diamagnetismo perfecto [5]. Estudiando las propiedades de los elementos Pb y Sn en presencia de campos magnéticos externos, observaron que en la fase superconductora de estas muestras el campo externo es expelido completamente en el interior de las mismas cuando  $H < H_c(T)$ . Este diamagnetismo perfecto es conocido como efecto Meissner-Ochsenfeld o efecto Meissner. El campo  $H_c(T) \approx H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$  o campo crítico es característico de cada material [6].

Dos años después de la observación del efecto Meissner, los hermanos Heinz y Fritz London formularon un modelo fenomenológico para describir las propiedades electrodinámicas de los superconductores [7]. Este modelo propone dos ecuaciones constitutivas del estado superconductor conocidas como de London que describen el comportamiento de los portadores de carga en presencia de un campo electromagnético. La primera ecuación describe la conductividad perfecta de los materiales superconductores, mientras que la segunda establece que el diamagnetismo perfecto se debe a la generación de supercorrientes en la superficie del material. Estas supercorrientes circulan en una pequeña capa superficial de espesor del orden de la longitud de penetración  $\lambda$ , y apantallan al campo magnético desde la superficie hacia el interior del material.

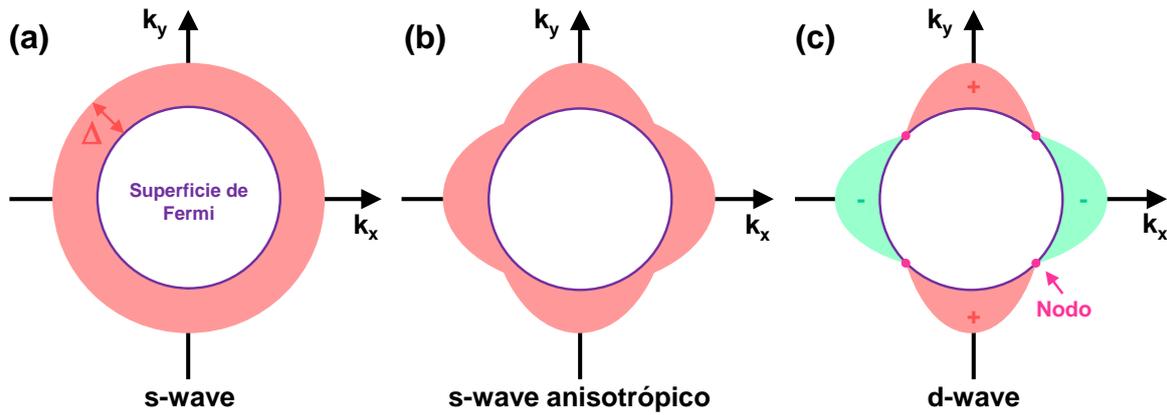
En la década de 1950 se dieron grandes avances en el entendimiento de la super-

conductividad con la publicación de la teoría de Ginzbug-Landau [8], el estudio de A. Abrikosov sobre materiales superconductores en presencia de campo magnético [9], y la teoría BCS [10]. La primera es una teoría fenomenológica que describe las propiedades termodinámicas de la transición superconductor y está basada en la teoría de transiciones de fase de segundo orden de Landau [11]. En ésta se propone que una transición de fase se produce al romperse alguna simetría y se describe con un parámetro de orden que es nulo en la fase simétrica y aumenta de forma continua al producirse la ruptura de simetría. En la teoría de Ginzbug-Landau aplicada a superconductores, el parámetro de orden es una pseudofunción de onda compleja,  $\psi = |\psi|e^{i\phi}$ , donde  $|\psi|^2$  es una medida de la densidad local de los electrones superconductores,  $n_s$ . La distancia característica en la que  $\psi$  decae desde el centro hacia los bordes del material se denomina longitud de coherencia  $\xi$ .

La teoría BCS fue propuesta en 1957 por J. Bardeen, L. Cooper y R. Schieffer. En ella se explicaron los mecanismos microscópicos que producen la estabilización del estado superconductor en los materiales conocidos hasta ese momento, ahora llamados convencionales. La teoría propone que existe una interacción atractiva entre electrones con espín y momentos opuestos que supera a la interacción repulsiva entre ellos. Esta interacción atractiva está mediada por fonones y produce que el par de electrones cercanos al nivel de Fermi [12] se aparee y forme la cuasipartícula conocida como par de Cooper. Otro de los resultados más relevantes de la teoría BCS es la relación de dispersión de estados excitados en el fundamental,  $E_k = \sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_k^2}$ , con  $\varepsilon_k = (\hbar^2 k^2 / 2m) - E_F$  la energía cinética respecto al nivel de Fermi,  $E_F$ , y  $\Delta$  una constante que depende de cada material y es llamada *gap* superconductor. En el estado fundamental todos los pares de Cooper están condensados a una energía igual a  $\Delta$  por debajo del nivel de Fermi.

Posteriormente, Gor'kov [13] realizó un desarrollo teórico que permitió relacionar los parámetros microscópicos descritos por la teoría BCS con cantidades observables macroscópicamente, encontrando la relación entre el *gap* superconductor y la temperatura crítica del material,  $2\Delta \sim 3.53k_B T_c$  [6]. Esta relación fue posteriormente verificada experimentalmente en un amplio grupo de materiales [14]. El término  $2\Delta$  es la energía necesaria para producir una excitación en el estado superconductor, es decir, romper un par de Cooper en dos electrones de conducción. El *gap* superconductor tiene un valor máximo a  $T = 0$  y decrece al aumentar la temperatura hasta desaparecer a  $T_c$ . A partir de la relación de dispersión de electrones dentro del marco de la teoría BCS se obtiene que la densidad de estados superconductor a  $T = 0$  vale [6]

$$\rho_{\text{SC}} = \begin{cases} E/\sqrt{E^2 - \Delta^2} & |E| \geq \Delta \\ 0 & |E| < \Delta. \end{cases} \quad (1.1)$$

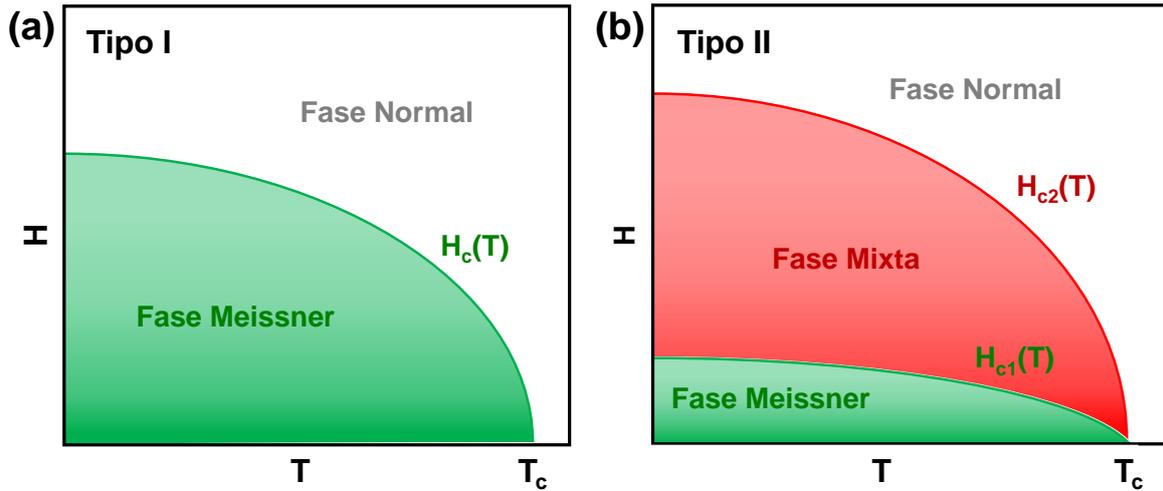


**Figura 1.1:** Representación esquemática de *gaps* superconductores con diferentes simetrías en el espacio recíproco. (a) Bosquejo de un *gap* superconductor isotrópico de una banda (región rosa) con una superficie de Fermi esférica (círculo blanco). Se indica con una flecha rosa el tamaño del *gap* superconductor. (b) *Gap* superconductor anisotrópico antinodal. (c) *Gap* superconductor anisotrópico con nodos (puntos rosas) en los que ocurre un cambio de signo en la función de onda de los pares de Cooper. En cada región se indica el signo de la función de onda. Los *gaps* mostrados en (a) y (b) se conocen como del *s-wave* mientras que el presentado en (c) se conoce como *d-wave*.

Es decir, la densidad de estados superconductor presenta un *gap* para energías en el rango  $\pm\Delta$  y un pico divergente conocido como pico de coherencia a  $E = \Delta$ . En la práctica, la temperatura y el tiempo de vida finito de los pares de Cooper producen un redondeo de este pico divergente.

La teoría BCS propuesta originalmente considera el caso de un material superconductor con una banda isotrópica en el nivel de Fermi y con una relación de dispersión parabólica. En la Fig. 1.1 (a) se muestra un esquema de la simetría del *gap* superconductor en este caso: presenta una magnitud  $\Delta$  constante en todas las direcciones del espacio recíproco. Los superconductores con esta simetría son llamados *s-wave*. En la década de 1990 se descubrieron algunos materiales superconductores con propiedades macroscópicas que no son coherentes con un *gap* superconductor de magnitud isotrópica en el espacio recíproco [14, 15]. Estos materiales presentan un *gap* superconductor que es anisotrópico en el espacio recíproco, tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.1 (b). Estos superconductores son conocidos como del tipo *s-wave* anisotrópicos.

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica en 1986 [16] dio a conocer una familia de materiales que presenta una simetría muy particular del *gap* superconductor. En este caso, el *gap* superconductor se anula en algunos puntos específicos de la primera zona de Brillouin llamados nodos. En estos puntos ocurre un cambio de signo de la función de onda de los pares de Cooper. La Fig. 1.1 (c) muestra esquemáticamente la forma de este *gap* superconductor que se conoce como *d-wave* [14]. La existencia de nodos en  $\Delta$  tiene importantes implicancias desde el punto de vista práctico ya que en esos puntos particulares de la zona de Brillouin es posible crear excitaciones del estado superconductor sin invertir energía.



**Figura 1.2:** Diagrama de fases típicos de campo en función de temperatura de los superconductores (a) tipo I y (b) tipo II. Para los superconductores tipo I se indican las fases Meissner (verde) y normal (blanco) separadas por el campo de transición  $H_c(T)$  (línea verde). Para los superconductores tipo II se muestra además la fase mixta (rojo) entre los campos críticos  $H_{c1}(T)$  y  $H_{c2}(T)$ . En ambos casos se indica la  $T_c$ .

La teoría BCS también puede aplicarse a materiales con estructuras de bandas más complejas que sin embargo presentan una densidad de estados como la descrita por la Eq. 1.1. En 1959 H. Suhl, B. T. Matthias y L. R. Walker mostraron que los materiales con dos bandas cruzando el nivel de Fermi podrían presentar dos gaps superconductores de diferente magnitud [17]. Dentro de los compuestos que presentan este tipo de superconductividad multibanda se encuentra el posteriormente descubierto  $\text{MgB}_2$  [18] que presenta una de las mayores  $T_c$  dentro de los superconductores convencionales.

Cuando se aplica un campo magnético a un material en el estado superconductor el parámetro microscópico que determina la fenomenología de la respuesta magnética del material es el cociente de Ginzbug-Landau,  $\kappa = \lambda/\xi$ . En materiales que presentan un valor de  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  el campo aplicado es expulsado completamente del material y el estado superconductor presenta el efecto Meissner para  $H < H_c(T)$ . Estos materiales son conocidos como superconductores tipo I. Por el contrario, si  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  es energéticamente favorable crear dentro del material paredes de dominio que separan regiones superconductoras con regiones normales. A este tipo de materiales se los conoce como superconductores tipo II. En su trabajo teórico de 1957 Abrikosov demostró [9] que la creación de estas paredes permiten la penetración del campo magnético dentro del material en forma de tubos con un cuanto de flujo de valor  $\Phi_0 = 2.7 \times 10^{-7} \text{ G}\cdot\text{cm}^2$ . Estos materiales superconductores del tipo II presentan la fase Meissner para  $H < H_{c1}(T)$  y para  $H > H_{c1}(T)$  presentan la fase mixta o de vórtices. Esta fase se extiende en el diagrama de fases de los superconductores tipo II hasta el campo crítico superior  $H_{c2}(T)$ .

El conjunto de superconductores tipo I se compone por elementos puros, principal-

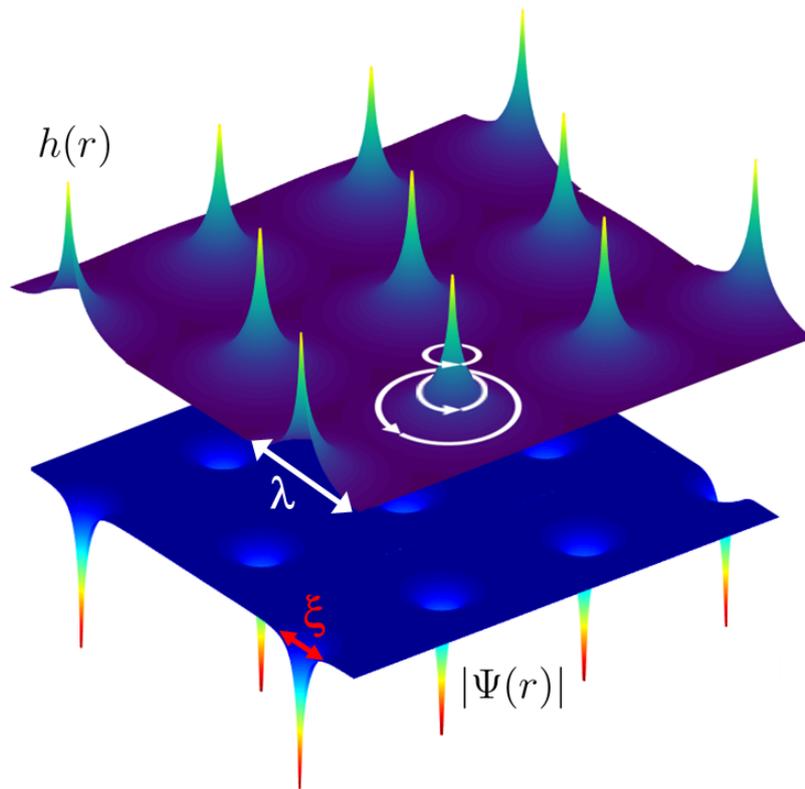
mente metales y metaloides tales como el Hg ( $T_c = 4.2$  K) [4], Pb ( $T_c = 7.2$  K) [19], Ta ( $T_c = 4.5$  K) [20] y Al ( $T_c = 1.2$  K) [19]. En la Fig. 1.2(a) se presenta el diagrama de fases de campo en función de temperatura  $H - T$  de estos materiales. La línea de transición entre el estado superconductor y el normal es el campo crítico  $H_c(T) = \Phi_0 / (2\sqrt{2}\pi\xi\lambda)$  [6] y típicamente es del orden de cientos de Gauss a bajas temperaturas. Para  $H > H_c$  el material se encuentra en el estado normal. Cuando  $H < H_c$  el material está en la fase superconductora y presenta diamagnetismo perfecto. Por esta razón esta fase también es llamada fase Meissner.

La Fig. 1.2(b) presenta el diagrama de fases  $H - T$  para los superconductores del tipo II. Para estos materiales se observan tres regiones separadas por los campos críticos inferior y superior,  $H_{c1}(T)$  y  $H_{c2}(T)$ , respectivamente. Para  $H > H_{c2}$  el sistema se encuentra en el estado normal, para  $H_{c2} > H > H_{c1}$  es estable el estado mixto, y para  $H < H_{c1}$  [6] se estabiliza la fase Meissner [6]. El campo crítico termodinámico inferior vale  $H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda(T)^2} \ln(\kappa)$  [6] y en el caso del material FeSe con  $\lambda(0) = 0.45 \mu\text{m}$  [21] que estudiamos en esta tesis es del orden de 30 G [22]. El campo crítico superior tiene la expresión  $H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(T)^2}$  y para FeSe con  $\xi = 4.3$  nm [23] vale 180 Tesla. Para materiales de baja  $T_c$  el valor de este campo crítico es dos órdenes de magnitud menor. Por ejemplo, para el compuesto NbSe<sub>2</sub> con  $T_c \sim 7$  K [24],  $H_{c2}(0) = 3$  Tesla. En el caso de superconductores de alta temperatura crítica, como el Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub>  que también estudiamos en esta tesis, el campo crítico superior es significativamente mayor respecto al valor medido en el FeSe. Para el Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub>  con  $T_c \sim 90$  K [25]  $H_{c2}(0) = 10^3$  Tesla. Este valor de  $H_{c2}$  hace a los materiales de alta temperatura crítica muy interesantes para aplicaciones tecnológicas.

## 1.2. Materia de vórtices en la fase mixta de superconductores

En los superconductores del tipo II en el estado mixto, como se mencionó anteriormente, el campo magnético penetra dentro del material en forma de tubos de flujo denominados vórtices. Los vórtices presentan un núcleo en el que el parámetro de orden superconductor se encuentra deprimido en una distancia característica  $\xi$  y es nulo en el centro. Esta depresión del parámetro de orden en una distancia finita permite la penetración del campo magnético en el material. El campo magnético local asociado a cada vórtice decae desde el centro del vórtice hacia afuera en una distancia característica  $\lambda$ . La Fig. 1.3 muestra un esquema de cómo se modifican el campo magnético local y el módulo del parámetro de orden superconductor en las cercanías de los vórtices.

Abrikosov demostró teóricamente la estabilidad de los vórtices en un superconductor tipo II [9] y propuso que tienden a formar una estructura con una simetría definida.



**Figura 1.3:** Variación espacial del campo magnético local,  $h(r)$ , y del módulo del parámetro de orden superconductor  $\Psi$  en un superconductor tipo II en el estado mixto. Se indica con una flecha blanca la longitud típica de decaimiento del campo magnético, la longitud de penetración  $\lambda$ . Se esquematizan con círculos blancos las supercorrientes que precisan alrededor del vórtice. Se indica con una flecha roja la longitud típica de la variación espacial del módulo del parámetro de orden superconductor, la longitud de coherencia  $\xi$ .

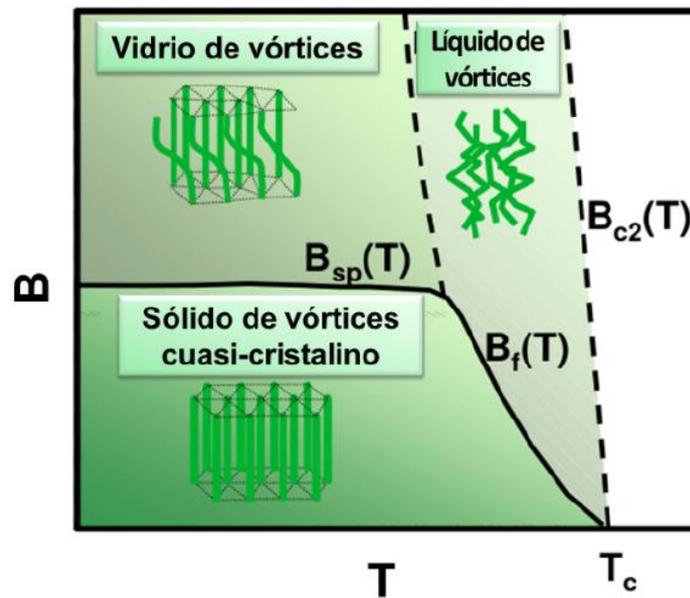
Una de las primeras evidencias experimentales de la visualización directa de la estructura de vórtices se obtuvo mediante la técnica de decoración magnética [26]. En estos experimentos se observó que la estructura de vórtices tiene una simetría hexagonal con defectos topológicos y deformaciones elásticas similares a las observadas en la materia atómica. Este arreglo tiene un parámetro de red  $a_0 = 1.075\sqrt{\Phi_0/B}$ , donde  $B = n\Phi_0$  es la inducción magnética dentro del material y  $n$  el número de vórtices por unidad de área. De esta relación se observa que al aumentar el campo magnético aplicado la densidad de vórtices se incrementa, alcanzando un valor máximo a  $H = H_{c2}(T)$ . A este campo el material se vuelve normal ya que los núcleos de los vórtices se solapan y el campo magnético penetra en toda la muestra.

Las muestras reales presentan naturalmente defectos que se generan en posiciones aleatorias o correlacionadas de la estructura cristalina. Estos defectos producen depresiones locales de las propiedades superconductoras de la muestra [27]. En estos sitios es energéticamente favorable crear un vórtice por lo que constituyen centros de anclaje. La distribución y magnitud de estos centros de anclaje induce deformaciones plásticas y elásticas en la materia de vórtices [26]. Así, la materia de vórtices es capaz de con-

densar en diversas fases debido a la competencia entre las interacciones de los vórtices con el desorden cristalino, la interacción entre vórtices, y la energía térmica [28]. La interacción entre vórtices favorece el orden de largo alcance de la estructura. El desorden cristalino puede romper el orden posicional y orientacional de largo alcance [29–31]. Las fluctuaciones térmicas destruyen el orden estructural de corto y largo alcance.

Una de las características de la estructura de vórtices es que presenta un módulo de corte con una magnitud mucho menor al de compresión [32]. Por esta razón, la materia de vórtices pertenece al grupo denominado materia blanda. Las escalas de energía que rigen el comportamiento de la materia de vórtices pueden ser controladas fácilmente durante un experimento mediante la variación del campo magnético aplicado, la temperatura, y la magnitud y distribución de los centros de anclaje [33]. Mediante el campo magnético aplicado se controla la densidad de vórtices y la energía de interacción entre ellos [6], ambas magnitudes crecientes con campo. La temperatura permite controlar la competencia entre la energía térmica y la de interacción de los vórtices con el potencial de anclaje presente en las muestras [28]. Esta última interacción también puede variarse mediante la introducción de centros de anclaje con diferente magnitud y distribución espacial [34]. El interés tecnológico de la introducción de centros de anclaje es evitar el movimiento disipativo de los vórtices. Mediante una ingeniería de defectos introducidos se puede aumentar el valor de la corriente crítica del material, es decir, el valor máximo de corriente para que el material presente resistividad nula [6].

La Fig. 1.4 muestra el diagrama de fases  $B - T$  genérico de la materia de vórtices nucleada por ejemplo en los superconductores de alta  $T_c$ . Al disminuir la temperatura desde el estado normal el sistema evoluciona continuamente al líquido de vórtices. En esta fase los vórtices no tienen coherencia de fase a lo largo del eje cristalino  $c$ . Si se continúa disminuyendo la temperatura, la energía de interacción entre vórtices supera a la térmica y a campos bajos el sistema presenta una transición de primer orden a un sólido de vórtices cuasicristalino para una temperatura  $T_f$  [36]. En esta fase, también conocida como vidrio de Bragg, la materia de vórtices presenta un orden posicional de casi largo alcance [37]. Al incrementar el campo magnético en la región de bajas temperaturas, la materia de vórtices transiciona a la fase del vidrio de vórtices. Este cambio ocurre mediante una transición de primer orden a un campo característico  $B_{sp}(T)$  [38]. A este campo la energía de interacción de vórtices con los centros de anclaje tiene una mayor magnitud que la energía de interacción entre vórtices y la materia de vórtices pasa de una fase ordenada a una llamada desordenada, el vidrio de vórtices. Este cambio de fase es conocido como una transición orden-desorden. Durante el desarrollo de esta tesis nuestro grupo de trabajo reportó por primera vez una imagen extendida de la estructura de vórtices en la fase del vidrio de vórtices [29]. En esta fase la materia de vórtices es policristalina con orden orientacional de corto alcance. Este estudio es un ejemplo de cómo la materia de vórtices puede ser utilizada como un



**Figura 1.4:** Diagrama de fases  $B - T$  genérico de la materia de vórtices en superconductores de alta temperatura crítica. A temperaturas y campos altos se observa la fase normal, en blanco, separada del líquido de vórtices por una línea de transición continua al campo  $B_{c2}(T)$ . En la región de campos bajos se observa a temperaturas altas el líquido de vórtices y a temperaturas bajas el sólido de vórtices cuasi-cristalino, o vidrio de Bragg. El cambio del líquido al sólido de vórtices ocurre mediante una transición de primer orden al campo  $B_f(T)$ . En la región de bajas temperaturas al aumentar el campo se observa una transición de fase de primer orden a un campo  $B_{sp}(T)$  del sólido al vidrio de vórtices. Figura adaptada de la Ref. [35]

sistema modelo para la investigación de las propiedades estructurales de la materia blanda en general.

### 1.3. Familia de superconductores basados en Fe

La llamada era de hierro de la superconductividad renovó las esperanzas de descubrir compuestos superconductores con altas temperaturas críticas. En el 2006, el grupo de Hosono y sus colaboradores reportó una transición superconductora en el nicogenuro de hierro LaFePO [39]. Este compuesto no resultó muy llamativo por su baja temperatura crítica  $T_c \sim 4$  K. Sin embargo, al reemplazar el fósforo por el arsénico y sustituir parcialmente oxígeno por flúor se obtuvo el compuesto  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  con  $T_c \sim 26$  K [40]. Este reporte fue seguido por varios más en los que se observaron cambios en la  $T_c$  al realizar sustituciones de los elementos que acompañaban al FeAs [41–43]. Por ejemplo, al sustituir LaO por BaK se reportó una  $T_c \sim 38$  K en el compuesto  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  [44]. Con la sustitución del La por Gd y Th se obtuvo el compuesto  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$  con  $T_c \sim 56$  K [45]. Todos estos compuestos pertenecen a la familia de los nicogenuros de Fe.

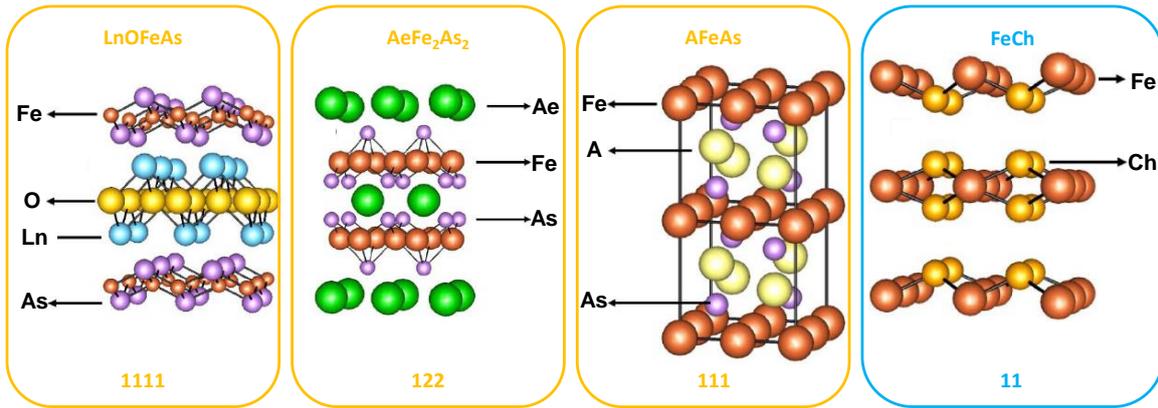
Otra familia de compuestos basados en hierro son los calcogenuros. En esta familia

se destaca el compuesto FeSe ya que tiene la estructura cristalina más sencilla de todos los superconductores basados en Fe. Este compuesto, descubierto en el 2008 [46] tiene una  $T_c \sim 9$  K. Los nicogenuros y calcogenuros basados en hierro son una nueva clase de superconductores de alta temperatura crítica. La  $T_c$  de los superconductores basados en Fe no puede ser explicada teóricamente por el mecanismo de apareamiento convencional entre los electrones mediado por los fonones. Por ello, los materiales de esta familia son superconductores no convencionales [47–49].

Las primeras observaciones sobre las propiedades magnéticas de los nicogenuros con Fe sugirieron una conexión entre los compuestos basados en Fe y los cupratos [2]. La estructura cristalina en algunos nicogenuros es similar a la de los cupratos. Por ejemplo, el compuesto  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  tiene capas de FeAs separadas por capas de LaO donde se encuentran los átomos dopantes de F [40]. Paralelamente la estructura cristalina de los cupratos está compuesta por planos de CuO separados por reservorios de carga [25]. Tanto en los nicogenuros como en los cupratos el compuesto padre no es superconductor [40, 50]. Sin embargo, en el caso de los nicogenuros, al reemplazar algunos átomos de O por F el material  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  presenta superconductividad. Esta evidencia, sumada al orden antiferromagnético observado en los espines de los átomos de Fe del compuesto padre [51], sugiere que el mecanismo responsable de la superconductividad en los cupratos y los superconductores basados en Fe es similar. Los cupratos con un leve grado de dopaje también presentan un orden antiferromagnético. Al aumentar el grado de dopaje, este orden se destruye y da lugar a la superconductividad. Sin embargo, posteriormente se observó que existen diferencias relevantes entre el tipo de antiferromagnetismo en ambas familias.

En los cupratos el compuesto padre es un aislante de Mott [50]: debería ser conductor según su estructura de bandas pero es aislante debido a que las cargas están localizadas por la repulsión entre electrones. En contraste, el  $\text{LaOFeAs}$  es un semimetal antiferromagnético con una onda de densidad de espín (SDW por *spin-density-wave*) y por lo tanto los electrones están más deslocalizados. En un aislante de Mott el sistema disminuye su energía si los espines vecinos son antiparalelos, mientras que la SDW en los nicogenuros basados en Fe es un efecto colectivo que emerge de una inestabilidad paramagnética de la superficie de Fermi [2]. Más aún, mientras que en los cupratos las propiedades físicas son capturadas por una sola banda, originada por un orbital  $3d_{x^2-y^2}$  por sitio de Cu [52], los superconductores basados en Fe son sistemas multibandas con cerca de seis electrones ocupando los orbitales  $3d$  del Fe. Por lo tanto, el estudio de los mecanismos para el establecimiento de la superconductividad en los superconductores basados en Fe se convirtió en un tema de gran interés para la comunidad científica.

Los superconductores basados en Fe son materiales que poseen una estructura cristalina compuesta por apilamientos de bloques formados por planos del tipo FeX, donde X puede ser P, As, Se, S o Te. Estos sistemas pueden clasificarse en 4 tipos de acuerdo



**Figura 1.5:** Estructura cristalina y clasificación de diferentes compuestos basados en Fe. En los materiales tipo 1111, Ln puede ser La [40], Pr [53], Nd, Sm [54], Gd [55] o Tb [56]. En los compuestos AeFeAs del tipo 122, Ae puede ser Ca [57], Sr [58], Ba [59] o Eu [60]. Los compuestos más representativos del tipo 111 son LiFeAs [41] y NaFeAs [61]. En los compuestos tipo 11, el átomo calcógeno Ch puede ser S [62], Se [46] o Te [63]. Figura adaptada de la Ref. [64]

con los elementos que separan estos bloques, como se muestra en la Fig. 1.5. Si los bloques están separados por tierras raras y oxígeno, los compuestos son del tipo 1111. Si los bloques se encuentran separados por un metal alcalino divalente, los compuestos son del tipo 122. En los materiales tipo 111 los bloques están separados por un metal alcalino monovalente. En los compuestos tipo 11 los bloques no se encuentran separados por ningún elemento. Los compuestos del tipo 1111 y los 122 sólo presentan superconductividad al ser dopados. El compuesto del tipo 1111 con la  $T_c$  más alta es el  $Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$ , con  $T_c = 56.3$  K [45], y en la familia 122 el récord lo posee el  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  con  $T_c = 38$  K [44]. Los materiales del tipo 111 y los 11 no necesitan ser dopados para presentar superconductividad. Tal es el caso del LiFeAs perteneciente a los tipo 111 con  $T_c = 18$  K [43]. Los superconductores basados en Fe estudiados durante esta tesis, el compuesto FeSe y su sustitución isovalente  $FeSe_{1-x}S_x$  ( $T_c \sim 10$  K) [65], pertenecen a la familia 11. Existen otros compuestos pertenecientes a la familia de superconductores basados en Fe que intercalan elementos o estructuras entre planos de FeSe. Tal es el caso de los materiales  $A_xFe_{2-y}Se_2$  ( $T_c = 30$  K), donde A es un metal alcalino [66, 67],  $(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$  ( $T_c = 32$  K) [68], o  $(TBA)_{0.3}FeSe$  ( $T_c = 50$  K) [69]. Durante esta tesis también se estudiaron las propiedades estructurales en la superficie del superconductor  $K_xFe_2Se_2$  perteneciente a esta última clase de compuestos.

A temperatura ambiente, los compuestos padre de los superconductores basados en Fe tienen una estructura cristalina tetragonal con una simetría rotacional  $C_4$  [2]. Al enfriar por debajo de una temperatura característica  $T_N$  estos compuestos presentan una transición magnética [2]. Para  $T < T_N$  los momentos magnéticos del Fe tienen un orden antiferromagnético (AFM de *antiferromagnetic*) de largo alcance que da origen a una SDW, rompiendo con la simetría rotacional de la estructura cristalina [70]. La superconductividad en estos materiales emerge cuando esta transición es suprimida

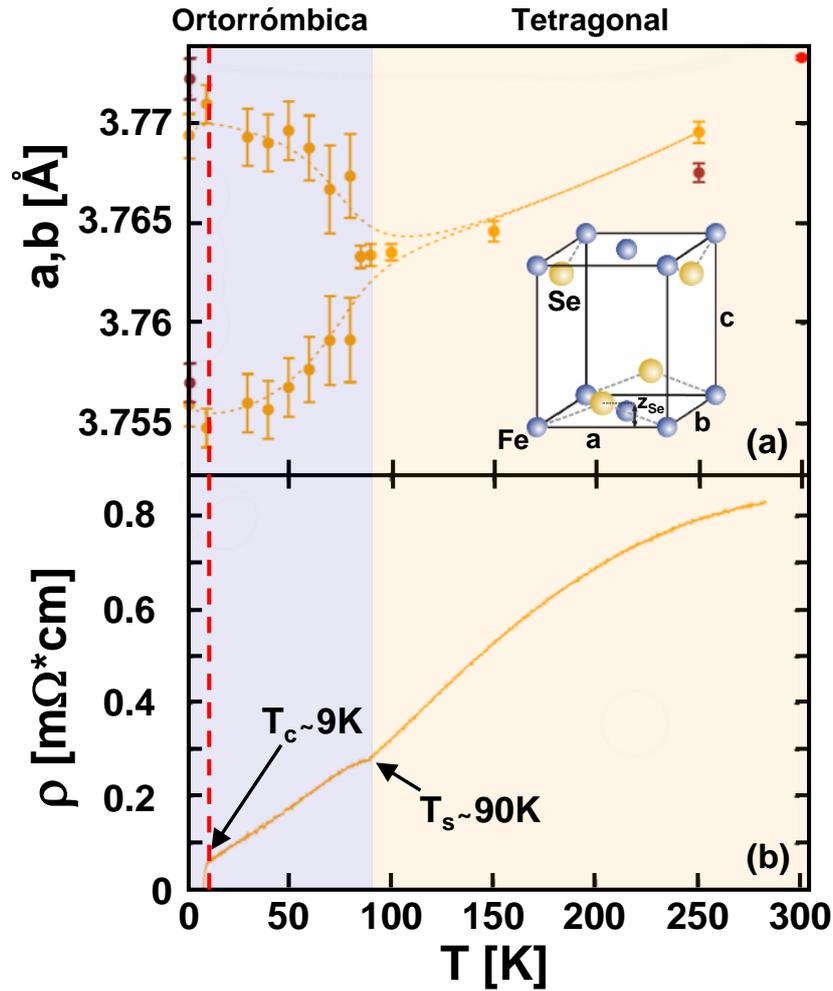
mediante sustitución química o presión. Además de la transición magnética, la mayoría de los superconductores basados en Fe presentan una transición estructural de una fase tetragonal a altas temperaturas a una ortorrómbica al enfriar por debajo de una temperatura característica  $T_s$  [71]. Esta transición conlleva a una distorsión de  $\sim 0.2\%$  en los parámetros de red en el plano  $ab$ . Se piensa que esta transición es el resultado de inestabilidades electrónicas porque su efecto en la estructura de bandas es mucho mayor al esperado para una transición estructural con una distorsión tan pequeña. Por esta razón, la transición estructural que implica un rompimiento de la simetría de la red cristalina es referida como una transición nemática electrónica [72].

La transición nemática precede o coincide con el orden SDW, es decir  $T_N \sim T_s$ . En general, una transición nemática está acompañada por una transición estructural y magnética. Por lo tanto, identificar la relación entre los órdenes nemático y la SDW en los nicogenuros basados en Fe representa un problema tipo huevo-gallina, ya que no es posible identificar si el orden SDW induce al nemático o viceversa. Esta problemática ha sido el tema de varios debates debido al interés en determinar el rol que juegan las fluctuaciones nemáticas del estado normal en el establecimiento de la superconductividad. Esta característica podría ser el punto en común entre las familias de los superconductores basados en Fe y los cupratos. Sin embargo, el orden nemático entrelazado con el orden AFM en los nicogenuros de Fe impide identificar el papel de las fluctuaciones nemáticas en el establecimiento de la superconductividad. En este contexto, el sistema FeSe es muy interesante para explorar el efecto de la nematicidad porque presenta una transición nemática a  $T_s \sim 90\text{ K}$  [73] pero carece de un orden magnético a presión ambiente [74–76].

## 1.4. Sistema superconductor FeSe

La familia del sistema superconductor FeSe está integrada por el compuesto FeSe puro y las sustituciones isovalentes  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . La gran cantidad de investigaciones centradas en las características particulares de estos materiales ha sido impulsada por el avance en la obtención de cristales de buena calidad. En particular, el método de flujo gaseoso ha permitido crecer cristales de FeSe de tamaños milimétricos libres de fases no superconductoras [79], posibilitando el estudio detallado de las propiedades intrínsecas de esta familia de compuestos.

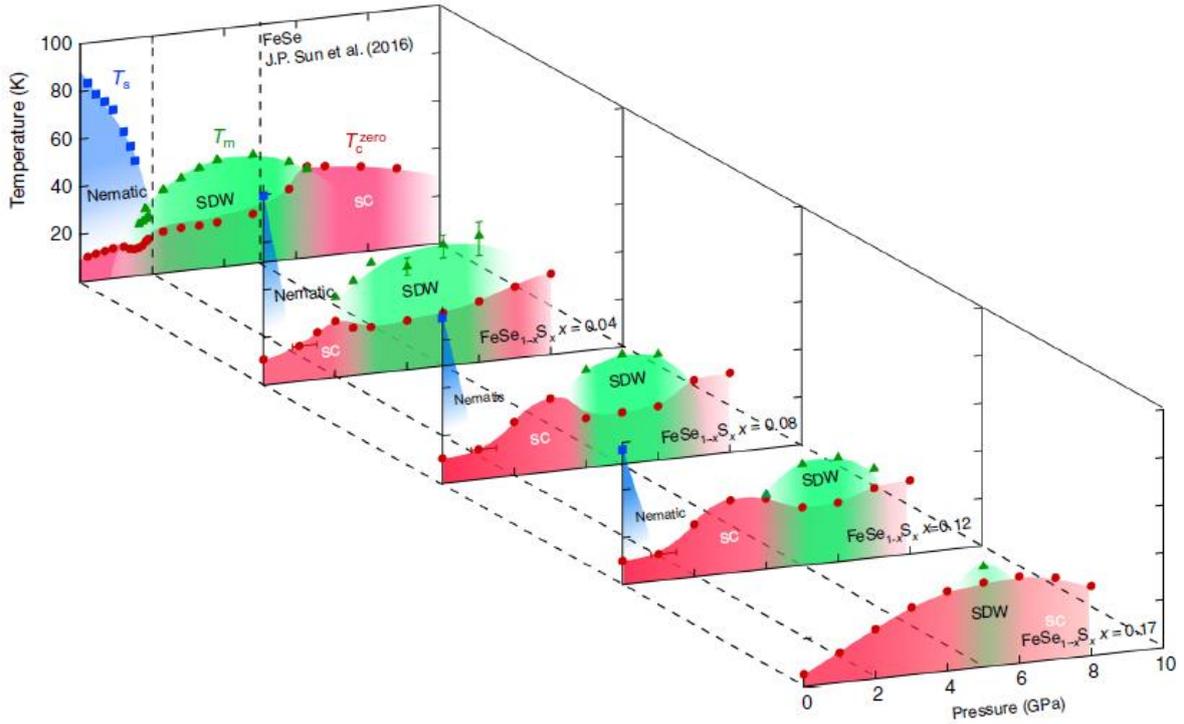
El FeSe es el candidato perfecto para dilucidar el origen del estado nemático y los efectos de la nematicidad en las propiedades superconductoras de los superconductores basados en Fe. Una de las razones se debe a que, como ya se dijo, en el FeSe no se observa orden magnético a presión ambiente [74–76], mientras que la mayoría de los otros superconductores basados en Fe presentan un orden magnético que parecería estar fuertemente relacionado con la superconductividad [2, 74]. Además, la estructura



**Figura 1.6:** Evolución con la temperatura de (a) los parámetros de red en el plano  $ab$ , obtenida mediante mediciones de difracción de neutrones, y (b) la resistividad en un cristal de FeSe. Se indican con flechas las temperaturas de transición estructural,  $T_s$ , y superconductor,  $T_c$ . Figura adaptada de la Ref. [77]. Detalle: Estructura cristalina del FeSe en la fase tetragonal ( $a = b$ ). Las esferas amarillas y azules corresponden a los átomos de Se y Fe, respectivamente. Se indica con una flecha negra la separación entre el plano de Fe y un plano de Se adyacente,  $z_{Se}$ . Figura adaptada de la Ref. [78]

cristalina del FeSe es la más simple de todos los materiales de la familia de superconductores basados en Fe. La misma se compone por planos de átomos de Fe ubicados entre dos planos adyacentes de átomos de Se, separados entre sí por una distancia  $z_{Se}$ , ver detalle de la Fig. 1.6. A temperatura ambiente la estructura tiene simetría tetragonal  $P4/nmm$  con  $a = b = 3.77 \text{ \AA}$  y  $c = 5.52 \text{ \AA}$  [73, 77], ver detalle de la Fig. 1.6. Al disminuir la temperatura, FeSe exhibe una transición estructural a  $T_s \sim 90 \text{ K}$  a una celda ortorrómbica  $Cmma$  [73, 77, 80]. La dependencia con la temperatura de la distorsión ortorrómbica,  $\delta = (a - b)/(a + b)$ , es continua, lo que indica que la transición estructural es de segundo orden. A bajas temperaturas la distorsión ortorrómbica es de pequeña magnitud  $\delta \sim 2 \times 10^{-3}$  [80].

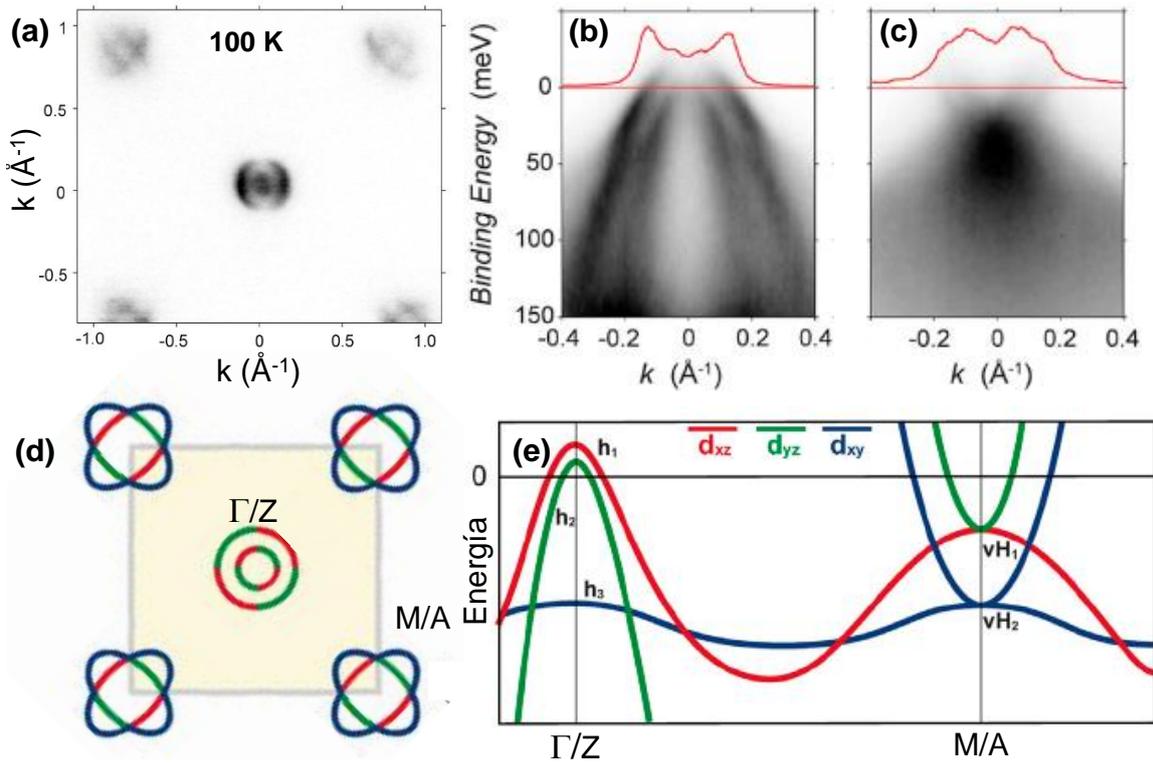
La transición estructural es detectable en mediciones de las propiedades termo-



**Figura 1.7:** Diagrama de fases temperatura-presión en compuestos de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , para diferentes concentraciones  $x$  de S. Las transiciones estructural ( $T_s$ , cuadrados azules), magnética ( $T_m = T_N$ , triángulos verdes) y superconductoras ( $T_c^{zero}$ , círculos rojos) se obtuvieron a partir de mediciones de resistividad. Figura tomada de la Ref. [65].

dinámicas y de transporte. Las curvas de resistividad y susceptibilidad magnética en función de la temperatura presentan un ligero quiebre a  $T_s$ , como se muestra en la Fig. 1.6 para curvas de resistencia reportadas en la Ref. [77]. En las primeras, el quiebre se detecta como un mínimo local y en las segundas como un máximo local en las curvas, ver detalle en la Fig. 1.6 (b). En mediciones de calor específico se observa un salto a  $T_s$  consistente con una transición de fase de segundo orden [81].

El dopaje del FeSe con átomos de elementos calcógenos o la aplicación de presión externa son parámetros de control que aumentan la inestabilidad magnética del compuesto [82] y producen cambios significativos en su diagrama de fases [83]. La Fig. 1.7 muestra que la transición nemática en el FeSe puro es suprimida rápidamente por la presión y  $T_s$  decae rápidamente a cero para  $P \sim 2$  GPa (ver región azul en el primer panel). El orden magnético es inducido después de la completa supresión de  $T_s$  y el estado nemático parece no coexistir con el orden AFM. En los demás paneles de la Fig. 1.7 se observa que el estado nemático en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  también es suprimido al aumentar el porcentaje de Se sustituido por S. La susceptibilidad magnética diverge cuando  $T_s \rightarrow 0$ , revelando la presencia de un punto crítico cuántico nemático a  $x \sim 0.17$  [84]. Cerca de este punto no se detectan fluctuaciones del orden AFM, sugiriendo que la nematicidad está desacoplada por completo del orden magnético.



**Figura 1.8:** Estructura de bandas del FeSe en la fase tetragonal,  $T_s < T = 100$  K. (a) Superficie de Fermi medida con ARPES cerca de  $k_z = \pi$ , ( $h\nu = 56$  eV). Cortes a lo largo de la dirección  $Z - A$  para las bandas de (b) huecos al rededor del punto  $Z$ , y (c) electrones al rededor del punto  $A$ . Figuras adaptadas de la Ref. [85] Esquemas de (d) la superficie de Fermi observada experimentalmente y (e) la estructura de bandas de menor energía a lo largo del camino  $\gamma - M$  ( $k_z = 0$ ) o  $Z - A$  ( $k_z = \pi$ ). Los colores indican el carácter orbital de las bandas. Figuras adaptadas de la Ref. [86]

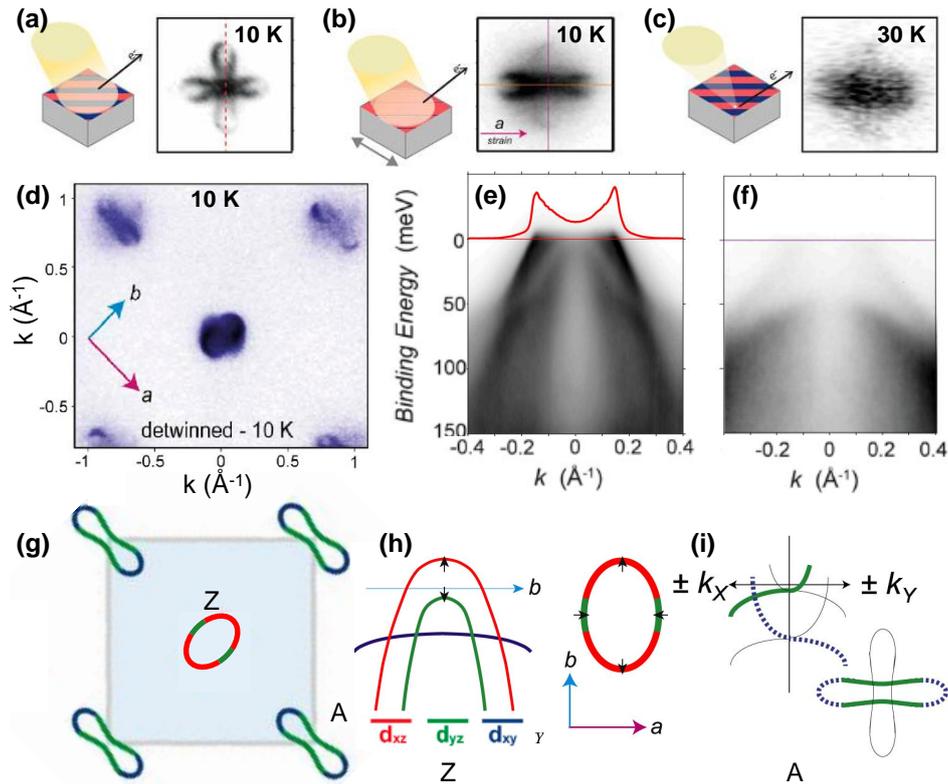
### 1.4.1. Estructura de bandas

En esta sección discutiremos los detalles de la estructura de bandas de la familia de superconductores basados en FeSe obtenida mediante experimentos de ARPES (*angle-resolved photoemission spectroscopy*). Con esta técnica se obtienen funciones espectrales de los estados ocupados de los materiales que proveen información acerca de las bandas de dispersión y las interacciones de los electrones que componen al material. Se discutirá primero la estructura de bandas en la fase tetragonal y posteriormente se presentarán los resultados disponibles en la literatura para la fase ortorrómbica. La Fig. 1.8 (a) muestra la superficie de Fermi del FeSe a  $T = 100$  K  $> T_s$  [85]. Esta superficie fue medida en la parte superior de la primera zona de Brillouin, es decir a  $k_z = \pi$ . Según los resultados de ARPES, la superficie de Fermi de este material presenta dos “bolsillos” circulares de bandas tipo hueco en el centro (punto  $Z$ ) y dos bolsillos elípticos con bandas tipo electrón en las esquinas (punto  $A$ ) de la primera zona de Brillouin. Esto se observa en las mediciones de las bandas en torno a los puntos de alta simetría  $Z$  y  $A$  mostradas en las Figs. 1.8 (b) y (c), respectivamente. Las bandas se componen por los orbitales  $3d$  del Fe. Alrededor de los puntos  $\gamma$  y  $Z$  se observan tres bandas tipo

hueco, etiquetadas como  $h_1$ ,  $h_2$  y  $h_3$  en la Fig. 1.8 (e). Las bandas  $h_1$  y  $h_2$  cruzan el nivel de Fermi en el punto  $Z$  y presentan una simetría  $C_4$  con orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.8 (d). Los máximos de las bandas  $h_1$  y  $h_2$  están separados  $\sim 20$  meV debido al acoplamiento espín-orbita. El FeSe tiene una estructura casi bidimensional, es decir el corrimiento de las bandas en función de  $k_z$  (20 meV) es pequeño respecto al ancho de la banda. Para mediciones realizadas a  $k_z = 0$  los máximos de las bandas  $h_1$  y  $h_2$  se encuentran a  $\sim -13$  y  $\sim 7$  meV alrededor del punto  $\gamma$  [87]. Para mediciones a  $k_z = \pi$ , los respectivos máximos se encuentran a  $\sim 5$  y  $\sim 30$  meV alrededor del punto  $Z$ . Los valores de energía para los mínimos y máximos de las bandas son del mismo orden de magnitud que la energía de Fermi de este material, del orden de 10-20 meV [86, 88, 89]. Por lo tanto, a pesar de que la estructura de bandas en FeSe es casi bidimensional, la interpretación de los resultados de ARPES debe considerar que los puntos de alta simetría  $\gamma$  y  $M$  no son equivalentes a los puntos  $Z$  y  $A$ . Esta aclaración es importante porque en la literatura se encuentran disponibles reportes de mediciones en diferentes puntos de alta simetría [83, 85–87, 89, 90] y pasar por alto esta consideración puede generar confusiones.

La banda tipo hueco  $h_3$ , dominada por el carácter orbital  $d_{xy}$ , se encuentra por debajo del nivel de Fermi y cruza las bandas  $h_1$  y  $h_2$  aproximadamente a  $-50$  meV [83]. En la mayoría de los reportes de ARPES la banda  $h_3$  se detecta con una intensidad mucho menor a las bandas  $h_1$  y  $h_2$  debido a cuestiones técnicas [85, 87, 90]. Sin embargo, es posible identificar con buena intensidad la banda  $h_3$  en la región donde ésta se hibridiza con las bandas  $h_1$  y  $h_2$  [85–87, 90]. Alrededor del punto  $M$ , cerca de la esquina de la zona de Brillouin, se observan dos singularidades de van-Hove tipo sillitas de montar:  $vH_1$  conecta bandas mayoritariamente  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  a energías del orden de 20 meV y  $vH_2$  conecta dos bandas dominadas por el carácter  $d_{xy}$  a energías del orden de 40 meV [86, 90]. La posición exacta de estas singularidades en la estructura de bandas no puede ser estimada debido a un ensanchamiento de los estados electrónicos alrededor del punto  $M$  [86].

Al enfriar el sistema FeSe desde la fase tetragonal hasta la ortorrómbica se forma una estructura policristalina en la que el eje  $\mathbf{a}$  en algunos dominios es casi paralelo al eje  $\mathbf{b}$  en otros dominios. El tamaño típico de estos dominios ( $1 - 25 \mu\text{m}^2$  [92, 93]) es un orden de magnitud menor a la superficie estudiada en la mayoría de los experimentos de ARPES de alta resolución ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  [94]). Esto representó un problema para la interpretación de los primeros resultados obtenidos con ARPES. En las mediciones realizadas en cristales con dominios, llamados *twinned*, los espectros son invariantes ante rotaciones de  $90^\circ$  de la muestra. Por lo tanto, se observa una aparente simetría  $C_4$  en la superficie de Fermi incluso a  $T \ll T_s$  [85]. En el centro de la zona de Brillouin se detectan dos elipses con semiejes mayores perpendiculares entre sí. En las mediciones de las bandas realizadas en torno al punto  $Z$  se observa que la banda  $h_2$  presenta una



**Figura 1.9:** Estructura de bandas medida en un dominio ortorrómbico,  $T_s > T = 10$  K, de un cristal de FeSe. (a)-(c) Izquierda: Bosquejo de las mediciones de ARPES realizadas en muestras con dominios ortorrómbicos, *twinned*, esquematizados con franjas azules y rojas. Se resalta en amarillo el área cubierta por el haz incidente en cada caso. Derecha: superficie de Fermi medida al rededor del punto A en cristales *twinned* a (a) y (b) 10 K y (c) 30 K. Figuras tomadas de la Ref. [86] (d) Superficie de Fermi medida con ARPES a 10 K cerca del borde superior de la zona de Brillouin,  $k_z = \pi$ , ( $h\nu = 56$  eV). Cortes a lo largo de la dirección Z – A para las bandas de (e) huecos alrededor del punto Z, y (f) electrones al rededor del punto A. Esquemas de (g) la superficie de Fermi observada experimentalmente. (h) Representación esquemática de la estructura de bandas tipo hueco centradas en el punto Z. Se indican con flechas negras los corrimientos de las bandas respecto a la a las observadas fase tetragonal. (i) Bosquejo de la estructura de bandas tipo electrón alrededor del punto A. Los colores de las líneas indican el carácter orbital de las bandas. Las líneas punteadas representan las bandas observadas con cambios de paridad. Las líneas finas corresponden a contribuciones minoritarias provenientes de las bandas en otros dominios ortorrómbicos del cristal. Figura adaptada de la Ref. [91]

transición de Lifshitz al enfriar [85]. A 10 K se observó que esta banda se encuentra por debajo del nivel de Fermi, mientras que la banda  $h_1$  es la que cruza este nivel. Por lo tanto, las bandas observadas en el centro de la superficie de Fermi son del tipo  $h_1$ . Sin embargo, al no poder discernir las contribuciones de cada dominio en el espectro, no era posible determinar si la deformación de la banda  $h_1$  en la fase ortorrómbica ocurre a lo largo de la dirección de los ejes **a** o **b**.

Para mediciones en cristales *twinned* a 10 K, en la esquina de la zona de Brillouin se observan dos bandas de electrones en forma de “8”, también llamada forma de cacahuate [86, 91]. Estas bandas son perpendiculares entre sí, ver Fig. 1.9 (a). Este resultado no fue muy sorprendente porque, en la fase tetragonal, en el punto  $M$  de la superficie de Fermi también se observan dos bolsillos con bandas tipo electrones perpendiculares

entre sí, ver Figs. 1.8 (a) y (d). Sin embargo, la incerteza sobre la información proveniente de cada dominio en estos resultados dio lugar a diferentes interpretaciones sobre la descripción de las bandas en la fase ortorrómbica. Una de ellas consideraba que todos los dominios contribuían con igual peso al espectro y al enfriar habría un corrimiento en energía de las bandas manteniendo la simetría  $C_4$  observada en la fase tetragonal [85]. Otras interpretaciones, complementadas con resultados de simulaciones, proponían que en la fase ortorrómbica podrían haber dos bandas con diferentes formas cruzando el nivel de Fermi [83]. También existía la posibilidad de que sólo una banda tipo electrón de cada dominio cruzara el nivel de Fermi y experimentalmente se observara la contribución de todos los dominios [91]. Por lo tanto, para dilucidar entre todas estas posibles interpretaciones es necesario medir espectros con información proveniente de un solo dominio, en particular alrededor de los puntos  $M$  y  $A$ .

El desafío experimental impuesto por la formación de dominios ortorrómbicos con diferentes orientaciones en los cristales de FeSe fue abordado con dos estrategias. La primera consistió en agrandar el tamaño de los dominios ortorrómbicos mediante la aplicación de una tensión uniaxial a lo largo de una de las direcciones de los enlaces Fe-Fe [91]. Con esto se generan muestras con un orden macroscópico de los dominios, llamadas *detwinned*, en las que el parámetro de red más largo es paralelo a la dirección de la tensión aplicada, ver Fig. 1.9 (b) [91]. La segunda estrategia se presenta en la Fig. 1.9 (c). Esta consistió en disminuir el tamaño del haz a escalas del tamaño de los dominios, del orden de  $20 \mu\text{m}^2$ , utilizando un sistema óptico convergente [92]. Los resultados obtenidos con ambas estrategias fueron unánimes: en la fase nemática la superficie de Fermi de un solo dominio presenta un bolsillo de huecos y uno de electrones.

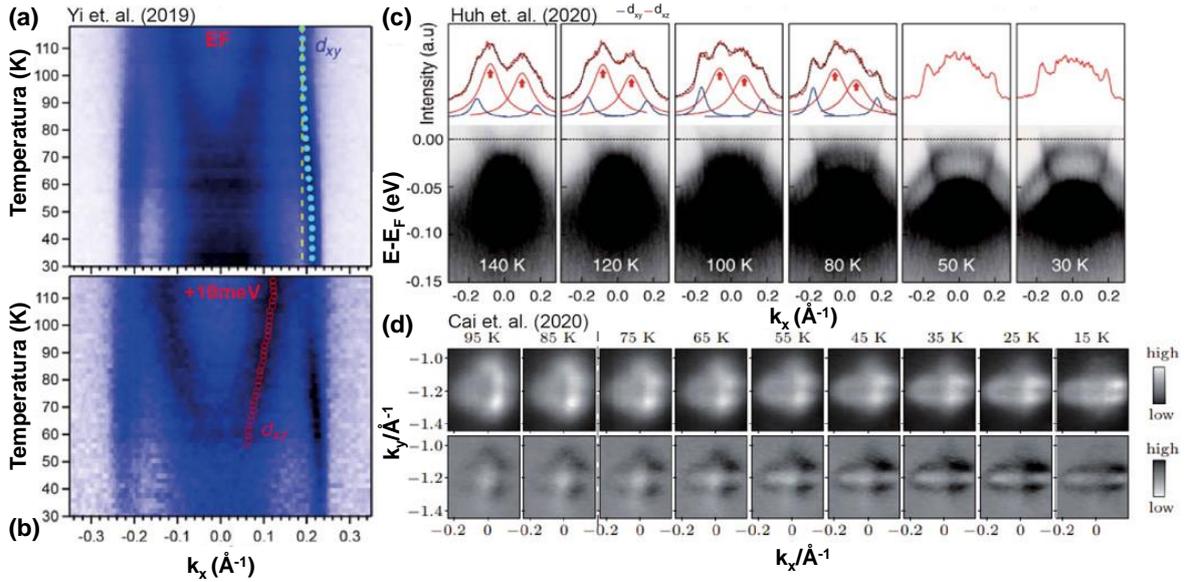
La Fig. 1.9 (d) muestra el resultado de la medición de superficie de Fermi realizada a 10 K en un cristal *detwinned* [91]. Para realizar esta medición se aplicó una tensión uniaxial en la dirección paralela al eje  $\mathbf{a}$ . Se reportó que el semieje mayor del bolsillo elíptico tipo hueco es paralelo al eje cristalino con el parámetro de red más corto,  $b < a$  en la figura. Se confirmó que las bandas en las esquinas de la primera zona de Brillouin tienen una forma de cacahuete con el lado más largo paralelo al eje cristalino  $a > b$ . Además, se observó que en la superficie de Fermi sólo se detecta el bolsillo que está orientado a lo largo del eje cristalino más largo. La estructura de bandas alrededor del punto  $M$  mostrada en la Fig. 1.9 (f) presenta dos puntos de ensilladura a energías de aproximadamente -5 y -60 meV. Las bandas medidas alrededor de este punto a lo largo de la dirección paralela a  $\mathbf{a}$  son del tipo electrón, mientras que en la dirección paralela a  $\mathbf{b}$  son del tipo hueco [95]. El carácter orbital de las bandas observadas para este dominio se muestra en las Figs. 1.9 (g)-(i). Las bandas en forma de elipse en el punto Z se componen por orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . En la Fig. 1.9 (h) se esquematiza el corrimiento, respecto a las bandas observadas en la fase tetragonal, de las bandas  $h_2$  y  $h_1$  alrededor del punto Z a lo largo de la dirección  $\mathbf{b}$ . En esta dirección la banda  $h_1$  cruza el nivel

de Fermi y la banda  $h_2$  está por debajo de este nivel. Sin embargo, en la dirección perpendicular la banda  $h_2$  cruza el nivel de Fermi y la banda  $h_1$  está por debajo de este nivel. El bolsillo observado en la esquina de la primera zona de Brillouin para este dominio se compone de los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$ . En la Fig. 1.9 (i) se representan las contribuciones de ambos orbitales con líneas de colores sólidas para las bandas del tipo hueco y punteadas para las bandas del tipo electrón. Además, se indican con líneas finas las contribuciones observadas en la superficie de Fermi correspondientes a otros dominios minoritarios en la muestra con  $b > a$ . En estos dominios minoritarios este bolsillo está rotado  $90^\circ$ . El mismo se compone de una banda del tipo electrón de orbitales  $d_{xz}$  en la dirección más corta y de una banda del tipo hueco con orbitales  $d_{xy}$  a lo largo de dirección más larga.

La distorsión de la superficie de Fermi observada en los experimentos al pasar de la fase tetragonal a la ortorrómbica es mucho mayor a la estimada mediante simulaciones de teoría del funcional de la densidad DFT (*Density functional theory*) para una distorsión de los parámetros de red  $|a - b|/(a + b) \sim 0.2\%$  [96]. Por esta razón, se considera que la nematicidad tiene un origen electrónico y no se origina por la inestabilidad de la estructura cristalina.

Al contrastar los resultados obtenidos en las fases tetragonal y ortorrómbica surge una discusión fundamental que se debate actualmente, el llamado problema del bolsillo perdido. En la fase tetragonal se observan dos bolsillos de bandas del tipo de electrones provenientes de dos puntos de ensilladura en el punto  $M$ . Sin embargo, en la fase ortorrómbica se observa sólo un bolsillo con una banda del tipo electrón en una dirección y hueco en otra dirección. La parte de la banda del tipo hueco proviene de un solo punto de ensilladura. El corrimiento o la deformación de los puntos de ensilladura no es algo observado generalmente. La pregunta sobre la evolución de la estructura electrónica de los bolsillos alrededor del punto  $Z$  surge entonces de manera natural. Hasta el momento de la escritura de esta tesis la mayoría de los reportes de dicha evolución son para cristales *twinned*. La Ref. [89] presenta un resumen con la información aportada por la mayoría de estos reportes. Sin embargo, la interpretación de estos resultados está limitada por la mezcla de información proveniente de los dominios en muestras *twinned* y la pobre resolución experimental cerca del punto  $M$  a altas temperaturas.

En la Fig. 1.10 se presenta la evolución de la estructura de bandas y las contribuciones de los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{xz}$  alrededor del punto  $M$  en el rango de 30 a 140 K medida en un cristal de FeSe *detwinned* [95]. A  $T = 140$  K la banda  $d_{xz}$  cruza el nivel de Fermi y contribuye al espectro medido como se indica con flechas rojas en las curvas mostradas en el panel superior de la misma figura. Al bajar la temperatura estas bandas se corren hacia el punto  $M$  y para  $T \leq 50$  K los picos de esta banda desaparecen. Esta observación indica que la banda sufre un corrimiento al enfriar y finalmente es expulsada por encima del nivel de Fermi en este último rango de temperatura. También



**Figura 1.10:** Intensidad espectral de (a) la energía de Fermi y (b) a 10 meV sobre el nivel de Fermi en el rango de 30 a 120 K en un cristal de FeSe. (c) Estructura de bandas medida alrededor del punto  $M$  en el rango de 30 a 140 K en un cristal de FeSe. (d) Superficie de Fermi medida en torno al punto  $A$  en un cristal de  $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$  en el rango de 15 a 95 K. Resultados obtenidos en cristales *detwinned*. Figura adaptada de la Ref. [86].

se observa que la banda  $d_{xy}$  se corre a energías mayores a medida que la temperatura disminuye, ver el aumento de las contribuciones azules en esta misma figura. Estos resultados serían consistentes con una transición de Lifshitz en el bolsillo de electrones en función de la temperatura.

La Ref. [97] presenta un análisis detallado del cambio con la temperatura de las curvas de distribución de momentos en el punto  $M$  a lo largo del eje mayor de las bandas tipo electrón. En las Figs. 1.10 (a) y (b) se presenta este análisis en el nivel de Fermi y a 10 meV por encima del nivel de Fermi, respectivamente. En la Fig. 1.10 (b) se resalta con círculos azules la evolución de la banda  $d_{xz}$  y se observa que a  $T \sim 60$  K esta banda parece cerrarse. Esto indicaría que al enfriar la banda pasa a estar desocupada a esta temperatura y por ello no se observa a temperaturas menores. Este resultado sería un fuerte indicio de la transición de Lifshitz en el bolsillo de electrones. Sin embargo, mediciones de ARPES realizadas en un cristal *detwinned* de  $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$  en el rango de 15 a 95 K sugieren que el bolsillo de electrones deja de detectarse al enfriar debido a una disminución de la intensidad y no por un corrimiento a energías por encima del nivel de Fermi [98].

Esta última interpretación de los resultados obtenidos con ARPES indicaría un escenario más complejo que la transición de Lifshitz y pone de manifiesto la difícil interpretación de los datos al atravesar la transición estructural con la resolución experimental alcanzada hasta este momento. Por ello, el estudio de las propiedades electrónicas en función de la temperatura con técnicas que permitan obtener información en áreas menores al tamaño típico de los dominios de la estructura ortogonal, tal como mi-

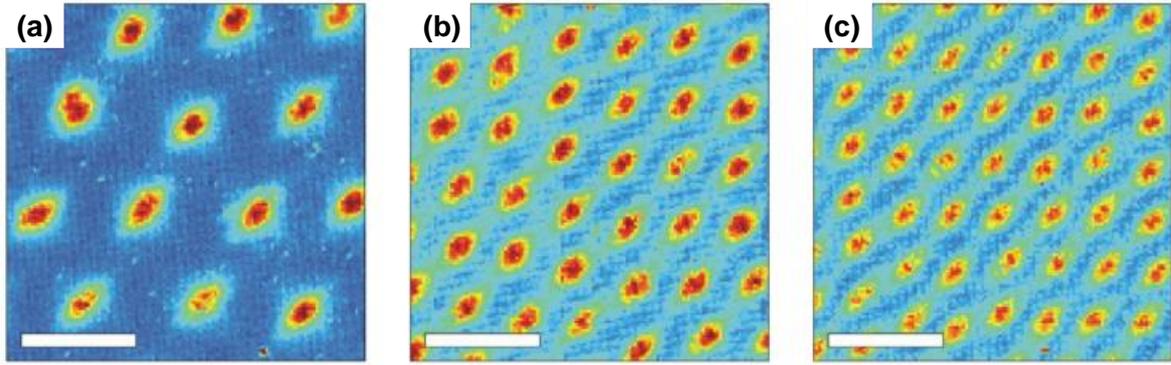
croscopía túnel de barrido, podría aportar información relevante sobre los mecanismos involucrados en la transición nemática en los superconductores basados en FeSe.

### 1.4.2. Estado superconductor en FeSe

El FeSe presenta una transición superconductor a  $T_c \sim 9$  K como se observa en la Fig. 1.6. Este valor de la temperatura crítica es relativamente bajo al compararlo con otros superconductores basados en Fe como el  $\text{LaO}_{1-x}$  ( $T_c \sim 26$  K) [40] o el  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$  ( $T_c \sim 56$  K) [45]. Sin embargo, la aplicación de presión externa y las sustituciones de Se por S o Te permiten aumentar la temperatura crítica del material, ver Fig. 1.7. Por ejemplo, en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  se observa un aumento de la temperatura crítica para  $x < 0.8$  con un máximo de 15 K para  $x = 0.5$  [99]. Mediante la aplicación de presión hidrostática  $T_c$  aumenta hasta 37 K [100, 101]. Al intercalar iones o moléculas  $T_c$  también aumenta hasta 35-45 K [102, 103]. En monocapas de FeSe crecidas sobre  $\text{SrTiO}_3$  se han reportado valores de  $T_c$  por encima de 50 K [104, 105] y hasta  $\sim 109$  K [106]. Además, en el caso de películas delgadas de FeSe con átomos de  $K$  depositados en la superficie se obtiene  $T_c = 46$  K [107].

La sensibilidad de  $T_c$  en el FeSe a los distintos parámetros de control mencionados (presión externa y sustituciones) sugieren un origen no convencional de la superconductividad en el compuesto. Por ejemplo, se ha propuesto un mecanismo de apareamiento de cambio de signo mediado por fluctuaciones de espín [108] a partir de datos sobre la dependencia de la energía característica de las correlaciones de espín que revelan el desarrollo de un modo de resonancia de espín en el estado superconductor. Adicionalmente, ciertas particularidades del espectro de excitaciones medido con STM (*scanning tunneling microscopy*) mostraron evidencia de un cambio de signo del gap superconductor entre la superficie de Fermi de electrones y huecos. Esto apoya la idea de que las fluctuaciones de espín juegan un rol importante en el mecanismo microscópico de establecimiento de la superconductividad en los materiales basados en Fe [109–112]. Además, resultados de espectroscopía de fotoemisión acoplada con difracción de rayos X muestran que la interacción electrón-fonón es relevante en los superconductores basados en FeSe [113]. Todos estos resultados indican que en el compuesto FeSe hay una intrincada relación entre la estructura cristalina y las propiedades tales como la superconductividad y el magnetismo.

Modificaciones de la estructura cristalina local a escala atómica, tales como defectos, también juegan un papel importante en las propiedades electrónicas y superconductoras del material [40, 112, 114]. Un ejemplo prominente es la supresión de la superconductividad en películas delgadas de FeSe que presenta una densidad de defectos atómicos superior a un valor crítico [114]. Por lo tanto, el estudio del impacto de los defectos a escala atómica en la estructura electrónica de los superconductores basados



**Figura 1.11:** Imágenes de la red de vórtices nucleada en un cristal de FeSe a (a) 1, (b) 3 y (c) 4 Tesla, medidas con espectroscopías túnel de barrido (STS por *scanning tunneling spectroscopy*) a 1.5 K. Las imágenes comprenden un área de  $156.2 \times 156.2 \text{ nm}^2$  y la barra blanca corresponde a 50 nm. Las condiciones de regulación fueron 100 pA y  $V = -20 \text{ mV}$ . Figura adaptada de la Ref. [115].

en FeSe es clave para determinar cuán crítica es la ocurrencia de estos defectos en el establecimiento de la superconductividad en estos compuestos.

### 1.4.3. Materia de vórtices en FeSe

Las características espectroscópicas de los vórtices en materiales superconductores tales como su forma y particularidades de sus estados localizados internos dependen tanto de las propiedades del estado superconductor como normal del material. Por ejemplo, la variación espacial de la intensidad de la densidad de estados de las cuasipartículas en el núcleo de los vórtices (excitaciones del estado superconductor) depende de la superficie de Fermi, de la anisotropía del gap, y de la simetría del parámetro de orden superconductor [116]. Esto produce que la forma espectroscópica del vórtice se vea afectada por las propiedades electrónicas del material en el que se nuclea. Por ejemplo, la Fig. 1.11 muestra el caso particular de la red de vórtices observada en el FeSe mediante STM el rango de 1 a 4 Tesla. Se observa que el núcleo espectroscópico de los vórtices tiene un halo elíptico a campos  $H > 1$  Tesla. Esta forma del núcleo fue observada también en redes nucleadas en películas delgadas y se debe a que la superficie de Fermi en este material es elíptica y multibanda [115, 117–119].

El material FeSe no sólo es particular por el halo espectroscópico elíptico de los vórtices, sino porque la estructura de vórtices presenta una simetría con fuertes fluctuaciones rómbicas a campos altos, ver Fig. 1.11 (c). Esto contrasta con las predicciones teóricas para el caso de superconductores convencionales con una red de vórtices en el límite de London en el que  $\xi \ll \lambda$  y  $\lambda \ll a_0$ , donde  $a_0$  es el parámetro de red de la estructura de vórtices. Para el caso de estos materiales la energía de interacción repulsiva entre dos vórtices es isotrópica y de corto alcance. Esta energía se conoce como interacción de London y tiene un valor de

$$E_{12} = \frac{\Phi_0^2}{8\pi^2\lambda^2} K_0 \left( \frac{r_{12}}{\lambda} \right) \quad (1.2)$$

por unidad de longitud.  $r_{12}$  es la distancia entre los dos vórtices y  $K_0$  es la función de Bessel modificada de orden cero [6]. La simetría que minimiza esta interacción de London es la hexagonal [6]. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados de la Fig. 1.11, si bien FeSe es un material bien en el límite de London,  $\xi \sim 10^{-2}\lambda$ , la interacción entre vórtices no es meramente la de London sino que deben considerarse términos extras debido a sus propiedades electrónicas no convencionales.

La literatura abunda de reportes de nucleación de una estructura de vórtices con fluctuaciones rómbicas y hasta simetría cuadrada [120–126]. En particular, se han observado transiciones estructurales de la simetría hexagonal a la cuadrada en redes de vórtices nucleadas en materiales con un acoplamiento relevante entre las propiedades elásticas y superconductoras de la muestra [124, 126]. Este efecto conocido como magnetoelástico se debe a que en ciertos compuestos la nucleación de la red de vórtices genera un campo de tensiones sobre la red cristalina del material [127]. La magnitud de este acoplamiento es directamente proporcional a la variación de  $T_c$  con la presión aplicada,  $dT_c/dP$  [127]. Este efecto es relevante para materiales con  $dT_c/dP$  del orden de 1 K/GPa [127]. En este último caso, la interacción entre vórtices tiene además del término de London un término extra de largo alcance que es además anisotrópico si la simetría cristalina de la muestra es cúbica, tetragonal u ortorrómbica [127]. En estos casos, cuando se nuclea la estructura de vórtices a lo largo de la dirección del eje  $c$  se favorece la simetría cuadrada [127]. En la Fig. 1.7 se observa la dependencia de la  $T_c$  en función de la presión para cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , con  $0 \leq x \leq 0.17$ . En estos materiales, se cumple que  $dT_c/dP \sim 1 \text{ K/GPa}$  [73]. Por lo tanto, se podría esperar que las fluctuaciones rómbicas observadas en la red de vórtices a altos campos, ver Fig. 1.11, se deban a la relevancia del acople magnetoelástico en este material.

La estructura de la red de vórtices nucleada en FeSe ha sido estudiada principalmente en el rango de campos magnéticos altos,  $H \geq 1$  Tesla, y campos de visión del orden de  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ , mediante mapeos espectroscopía túnel de barrido (STS por *scanning tunneling spectroscopy*) [115]. Para el menor campo estudiado de 1 Tesla, los autores de este trabajo propusieron que los únicos 13 vórtices observados tendrían una simetría hexagonal isotrópica, ver Fig. 1.11 (a). Con la poca cantidad de vórtices observados, es difícil discernir si la estructura de vórtices a campos bajos es hexagonal isotrópica o presenta algún tipo de distorsión rómbica. Por lo tanto, para tener una mejor comprensión de cómo las propiedades estructurales de la materia de vórtices de FeSe se ven afectadas por el acople con sus propiedades electrónicas y elásticas no convencionales, es necesario tener acceso a la estructura de vórtices en campos de visión extendidos.

## 1.5. Objetivos y organización de esta tesis

El objetivo de esta tesis es el estudio de las propiedades electrónicas locales y estructurales de la materia de vórtices en la familia de superconductores basados en FeSe. Como se expuso en las secciones previas, no existe en la literatura información concreta respecto a detalles específicos y cruciales en este sistema superconductor. Abordar el estudio de esta información faltante permitirá avanzar en el entendimiento de los mecanismos electrónicos que hacen del FeSe un material clave para dilucidar el origen de la superconductividad de alta  $T_c$ .

En primer lugar, nos interesa caracterizar el impacto de los defectos atómicos en los estados electrónicos a escala atómica y macroscópica en un rango de temperaturas que abarque tanto la fase tetragonal como la ortorrómbica. Para ello estudiamos las propiedades de monocristales de alta calidad de FeSe puro, dopado con S e irradiado con iones de K. Utilizamos diferentes técnicas sensibles a la información proveniente de distintos espesores de la muestra: espectroscopía y microscopía túnel de barrido (STM), espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos X (XPS), y decoración magnética de vórtices. Adicionalmente, realizamos simulaciones de teoría del funcional densidad (DFT) para caracterizar los estados electrónicos locales y comparamos con resultados de simulaciones de la estructura de vórtices mediante dinámica de Langevin. Existe evidencia de un cambio en las propiedades electrónicas detectadas en mediciones de ARPES al atravesar la transición estructural tetragonal ortorrómbica[86, 89, 95, 97, 98]. Sin embargo, los resultados observados no son concluyentes y dan lugar a múltiples interpretaciones que abarcan desde una transición de Lifshitz en las bandas de los bolsillos de electrones y huecos hasta escenarios más complejos motivados por una disminución de la intensidad de estas bandas al enfriar. Para brindar información relevante en este sentido, realizamos mediciones de las propiedades electrónicas mediante experimentos de STM en el rango de temperatura desde 40 hasta 300 K. La ventaja comparativa de esta técnica es que permite acceder a la densidad de estados local en la superficie de la muestra cubriendo áreas del orden de los  $\text{nm}^2$ , evitando de esta manera contribuciones provenientes de diferentes dominios estructurales ortorrómbicos formados en las muestras al enfriar.

Considerando que la superconductividad en esta familia de compuestos se ve afectada por la presencia de defectos y deformaciones a escala atómica, el estudio del impacto de los defectos en la estructura electrónica de estos materiales es significativo para evaluar cuán crítica es la ocurrencia de estos defectos en el establecimiento de la superconductividad. En esta tesis nos planteamos realizar el primer estudio que relacione las propiedades electrónicas de los compuestos caracterizadas por XPS con imágenes topográficas STM y simulaciones de DFT. La combinación de estas técnicas experimentales y teóricas nos permitirá tener acceso a la información electrónica

y estructural a escala atómica en la superficie de diferentes compuestos basados en FeSe. Esta información es necesaria para dilucidar el impacto de las deformaciones estructurales en las propiedades electrónicas de los materiales.

En segundo lugar, debido a la falta de información en la literatura, nos interesa caracterizar las propiedades estructurales de la materia de vórtices nucleada en esta familia de superconductores a campos magnéticos bajos, en campos de visión con miles de vórtices. En general, las características estructurales de la materia de vórtices se ven afectadas por las propiedades electrónicas del material en el que se nuclean. Dada la variedad de mecanismos de acople entre grados de libertad electrónicos, elásticos y superconductores presentes en los materiales basados en FeSe, tales como la nematicidad, superconductividad multibanda y el relevante acople magnetoelástico, las características estructurales de la red de vórtices nucleada en estos materiales resultan útiles para evaluar la relevancia de estos mecanismos en diferentes rangos de campo magnético aplicado. Si bien existen reportes sobre algunas propiedades de la red de vórtices en estos materiales [115, 117, 118], todos ellos abarcan la región de campos altos  $H > 1$  Tesla y áreas de visión del orden de cientos de  $\text{nm}^2$ . Para realizar el estudio planteado en esta tesis aplicamos la técnica de decoración magnética que permite acceder a la información de miles de vórtices individuales en regiones extendidas de la muestra.

En el capítulo 2 se describen las técnicas experimentales y de simulación utilizadas para el desarrollo de los objetivos de esta tesis. Se describe el principio de funcionamiento de cada técnica y su implementación en este trabajo. Se describen las principales aproximaciones y métodos de la teoría del funcional densidad. Finalmente se discute la implementación en esta tesis del uso de los programas de acceso abierto disponibles para realizar estos estudios en materia condensada.

En el capítulo 3 se discute el impacto de los defectos atómicos en los estados electrónicos de la familia de superconductores basados en FeSe. Se presenta la caracterización de los cristales estudiados en esta tesis mediante diferentes técnicas sensibles a distintos espesores de las muestras. Se discuten las propiedades estructurales y electrónicas a escala atómica en la superficie de las muestras en el rango de 40 a 300 K. Se estudian las propiedades espectrales de los niveles electrónicos internos de las muestras estudiadas mediante XPS que brinda información proveniente de una profundidad  $< 10$  nm. Se propone una relación directa entre las propiedades estructurales y electrónicas observadas mediante diferentes técnicas que resalta la sutil interacción entre los defectos en la estructura cristalina y los estados electrónicos en los superconductores basados en Fe.

En el capítulo 4 se presenta la caracterización de los defectos atómicos observados en la superficie de las muestras estudiadas mediante simulaciones de DFT. Primero se presenta la optimización de los parámetros en un sistema tridimensional libre de defec-

tos y se detallan los diferentes programas de acceso abierto utilizados en los cálculos. Posteriormente, se caracterizan de manera cuantitativa los cambios topográficos, estructurales y electrónicos generados por la presencia de diferentes defectos atómicos en estructuras bidimensionales de FeSe.

En el capítulo 5 se discuten las características estructurales de la materia de vórtices nucleada en compuestos pertenecientes a la familia de superconductores de FeSe a campos bajos. Se presenta un estudio comparativo entre las propiedades estructurales de la materia de vórtices desordenada nucleada en FeSe y la también desordenada nucleada en el superconductor convencional NbSe<sub>2</sub>. El objetivo de este estudio comparativo es analizar la relevancia de las propiedades electrónicas, elásticas y superconductoras de los materiales en las fluctuaciones de densidad de la materia de vórtices nucleada en ellos. Mostramos que en ambos materiales las fluctuaciones de densidad son despreciables a grandes distancias y las estructuras de vórtices presentan el orden oculto de hiperuniformidad a pesar de que a simple vista las estructuras parezcan desordenadas. La diferencia entre FeSe y NbSe<sub>2</sub> radica en que en el primer caso se observan fluctuaciones rómbicas en la estructura que además presenta una degradación del orden escondido de hiperuniformidad que es de la clase III o desordenada. Mediante la comparación con resultados obtenidos mediante simulaciones de dinámica de Langevin se discute la relevancia del acople de la materia de vórtices con las propiedades particulares del FeSe para la degradación de la hiperuniformidad y la estabilización de fluctuaciones rómbicas en redes de vórtices muy diluidas.

En el capítulo 6 se estudia cómo la forma funcional de la distribución de las fuerzas de interacción entre vórtices puede ser un indicador de las particularidades de las propiedades electrónicas, elásticas y de desorden del sustrato en el que se nuclea la materia de vórtices. Se estudia este tema utilizando distintos sistemas modelos: FeSe que presenta un acople magnetoelástico anisotrópico debido a la estructura cristalina tetragonal y propiedades electrónicas no convencionales, NbSe<sub>2</sub> que presenta una estructura cristalina hexagonal e interacciones tipo London, y Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub> con interacciones tipo London y potenciales de anclaje con diferente magnitud y grados de correlación que son introducidos o encontrados naturalmente en las muestras. Este estudio comparativo destaca las características superconductoras altamente no convencionales del FeSe que se manifiestan de forma claramente identificable en las propiedades estructurales y fuerzas características de la materia de vórtices.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de esta tesis y las perspectivas y posibilidades de futuros experimentos que abre el trabajo realizado en esta tesis.



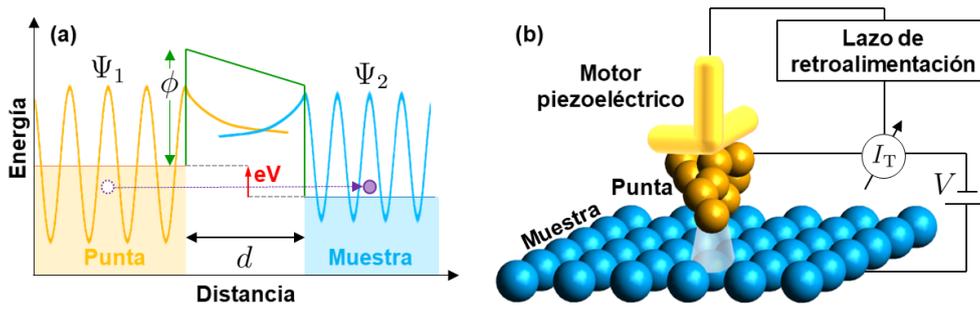
## Capítulo 2

# Técnicas experimentales y de simulación

En este capítulo se describen los métodos experimentales y de simulación utilizados para el desarrollo de este trabajo: STM, STS, XPS, la decoración magnética y DFT. Para cada técnica experimental se describe el principio de funcionamiento y su implementación en este trabajo. Asimismo, se reseñan las principales aproximaciones y métodos de la teoría del funcional densidad. La primera sección está dedicada a las técnicas de microscopía y espectroscopía túnel de barrido que permite obtener información de las propiedades estructurales y electrónicas a escala atómica de la superficie de los materiales. Posteriormente se presenta en la segunda sección a la espectroscopía de fotoelectrones excitados que permite obtener información cuantitativa y cualitativa de los elementos que conforman a los materiales y de su estructura electrónica. En la tercera sección se precisan los detalles técnicos de la decoración magnética que permite visualizar las posiciones de vórtices individuales que son “decorados” con partículas de hierro. Por último, la cuarta sección se dedica a los aspectos generales de la teoría del funcional densidad, utilizada en este trabajo para simular posibles estructuras que correspondan a las imágenes topográficas obtenidas con la microscopía de efecto túnel.

### 2.1. Microscopía túnel de barrido

El microscopio de efecto túnel fue desarrollado por el grupo de trabajo de Röhler y Binnig en los laboratorios IBM en Zürich en 1981 [128–131]. Su invento tuvo una gran repercusión debido al avance tecnológico que representó en el estudio de las propiedades tanto estructurales como electrónicas a escala atómica en la superficie de los materiales a escala atómica. Tal fue el impacto que tuvo este avance en la comunidad científica que tan solo cuatro años más tarde, en 1986, Binnig y Röhler fueron galardonados con el premio Nobel.



**Figura 2.1:** (a) Representación del efecto túnel en la técnica de STM. Las regiones naranja y azul esquematizan la densidad de estados de la punta y la muestra, respectivamente. El proceso túnel ocurre a través de una barrera de vacío de ancho  $d$  y altura  $\phi$ . Las líneas cian y naranja esquematizan una función de onda de la punta  $\Psi_1$  y la muestra  $\Psi_2$ , respectivamente. Estas funciones decaen exponencialmente en el vacío. A pequeñas distancias del orden de  $\text{\AA}$  ocurre un pequeño solapamiento, permitiendo que algunos electrones atraviesen la barrera y pasen de un electrodo a otro. (b) Esquema del microscopio de efecto túnel implementado mediante un motor piezoeléctrico que permite mover la punta a escala nanométrica en las tres direcciones.  $V$  es la diferencia de potencial que se aplica entre la punta y la muestra e  $I_T$  es la corriente túnel detectada.

### 2.1.1. Principio de funcionamiento

La microscopía túnel de barrido es una técnica basada en la combinación de los efectos túnel y piezoeléctrico. El fenómeno que da nombre a esta técnica es el efecto túnel que presentan los electrones entre dos electrodos separados una distancia al aplicarse una diferencia de potencial entre ellos, ver Fig. 2.1(a). Los electrodos (la punta y la muestra) son materiales conductores que están separados por vacío a una distancia  $d$ , típicamente de algunos  $\text{\AA}$ . Entre ellos se aplica una diferencia de potencial  $V$  que actúa como una barrera de potencial. Al reducir lo suficiente la distancia  $d$  y establecer una diferencia de potencial  $V$  entre los electrodos, las funciones de onda de la punta,  $\Psi_1$ , y la muestra,  $\Psi_2$ , se solapan en la barrera. Esto da lugar a una probabilidad finita de que los electrones hagan túnel entre la punta y la muestra. La convención más utilizada es que la punta se encuentre conectada a tierra. En este caso, si la diferencia de potencial es positiva, los electrones harán túnel desde la punta hacia la muestra. Por el contrario, si la diferencia de potencial es negativa, los electrones harán túnel desde la muestra hacia la punta [132]. La función trabajo de la juntura formada por los electrodos,  $\phi$ , es la energía mínima requerida para excitar a un electrón desde el interior de un material hasta el nivel de vacío. En general, el valor de la función trabajo depende no sólo del material, sino también de la orientación de su superficie y las condiciones de limpieza de las superficies de los electrodos. La tabla 2.1 muestra el valor de la función trabajo para algunos materiales medidos en ultra alto vacío, condiciones en las que en promedio  $\phi \sim 5 \text{ eV}$ .

En un STM la punta actúa como una sonda local que es desplazada controladamente de una manera precisa en las tres direcciones con ayuda de materiales piezoeléctricos,

**Tabla 2.1:** Función trabajo de algunos materiales medida en condición de ultra alto vacío. [132, 133]

| Elemento    | W   | Au  | Fe  | Pt   |
|-------------|-----|-----|-----|------|
| $\phi$ [eV] | 4.8 | 5.1 | 4.5 | 5.35 |

como se muestra en la Fig. 2.1(b). La juntura formada por la punta y la muestra depende de tres parámetros que pueden ser controlados experimentalmente: la distancia de separación entre los electrodos  $d$ , la corriente túnel,  $I_T$ , y la diferencia de potencial entre la punta y la muestra,  $V$ . La juntura puede estar en alguno de los siguientes regímenes de transporte, de acuerdo al valor de su impedancia.

- **Túnel:** para que la juntura se encuentre en este régimen, la corriente debe decaer exponencialmente con la distancia  $d$ ,  $I_T \propto e^{-2\kappa d}$ , donde  $\kappa = \sqrt{2m_e\phi/\hbar^2}$  es una constante de decaimiento que depende de la masa del electrón libre  $m_e$ , la función trabajo de la juntura  $\phi$  y la constante de Plank  $\hbar$  [134]. En este régimen, los valores típicos para los parámetros son:  $d \sim 5-10 \text{ \AA}$ ,  $I_T \sim 0.01-10 \text{ nA}$  y  $V$  entre  $0.01-2 \text{ V}$ . La impedancia típica de la juntura es de algunos  $\text{G}\Omega$ .
- *Electron-field-emission:* se produce cuando la punta se aleja de la muestra y la dependencia de  $I_T$  con la distancia de separación entre la punta y la muestra  $d$  no es exponencial. Si  $V \gtrsim \phi$ , los electrones son inducidos a desplazarse de un electrodo hacia otro por efecto de emisión de campo. En este régimen la corriente ya no tiene una dependencia exponencial con la distancia y la impedancia de la juntura es del orden de  $\text{T}\Omega$ .
- *Point-contact.* En este régimen el cociente  $V/\phi \rightarrow 0$ . En este caso la impedancia de la juntura es del orden de  $\text{K}\Omega$  y los electrones no atraviesan de la muestra a la punta por efecto túnel sino por conducción balística.

Para entender el fenómeno túnel de una partícula, Bardeen propuso en 1961 el formalismo Hamiltoniano del túnel [135]. Este formalismo fue aplicado dos años más tarde por Tersoff y Hamman [136, 137] para el caso de junturas planas. Ellos asumieron que para distancias  $\sim 10 \text{ \AA}$  la interacción entre los electrodos de una juntura túnel es suficientemente débil, lo que les permitió tratar este problema con teoría de perturbaciones de primer orden utilizando la aproximación propuesta por Bardeen en su modelo de barrera túnel. Dentro de este formalismo y considerando sólo procesos elásticos, la corriente túnel que circula entre ambos electrodos es:

$$I_T = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(\epsilon + eV) - f(\epsilon)] \rho_M(\epsilon + eV) \rho_P(\epsilon) |M|^2 d\epsilon, \quad (2.1)$$

donde  $f(E)$  es la función de Fermi;  $\rho_M$  y  $\rho_P$  son las densidades locales de estados de la muestra y la punta, respectivamente; y  $|M|$  el elemento de matriz o probabilidad de transmisión. En esta ecuación el nivel de Fermi ha sido tomado como referencia, es decir,  $E_F = 0$  eV. De esta ecuación se observa que la corriente túnel depende de la convolución de las densidades de estados de la punta y la muestra.

En la teoría de Bardeen [135], el elemento de matriz  $|M|$  es el valor de expectación de la corriente de una sola partícula en la dirección normal al plano de la juntura a lo largo de una superficie  $\Omega$  contenida en la región de la barrera de vacío, es decir:

$$M = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega} (\Psi_1^* \nabla \Psi_2 - \Psi_2 \nabla \Psi_1^*) dS, \quad (2.2)$$

donde  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son las funciones de onda de la punta y la muestra, respectivamente. Para el caso de muchas partículas haciendo túnel, Bardeen demostró que el elemento de matriz puede ser tratado como una constante. En experimentos STM realizados con una punta de un material metálico, la densidad de estados de la punta es aproximadamente constante. Por tanto, la ecuación 2.1 se simplifica a:

$$I_T \approx \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \rho_P \int_{-\infty}^{\infty} \rho_M(\epsilon + eV) [f(\epsilon + eV) - f(\epsilon)] d\epsilon. \quad (2.3)$$

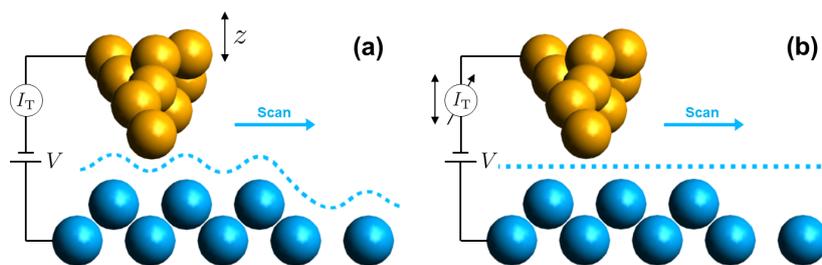
En la aproximación de una juntura túnel unidimensional donde la barrera de vacío tiene un ancho  $d$ , se obtiene que las funciones de onda de la punta y la muestra a una distancia  $z$  dentro de la barrera decaen exponencialmente

$$\begin{cases} \Psi_1 \propto e^{-\kappa z} \\ \Psi_2 \propto e^{-\kappa(d-z)}. \end{cases} \quad (2.4)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones 2.2 y 2.3 se obtiene la dependencia funcional de la corriente con la separación entre los electrodos que caracteriza a una juntura túnel,

$$I_T \propto e^{-2\kappa d}. \quad (2.5)$$

Esta dependencia exponencial de la corriente con la separación entre la punta y la muestra explica la excelente resolución vertical obtenida con el STM. Para los valores típicos de la función trabajo  $\phi \approx 5$  eV,  $\kappa \approx 11.4$  nm<sup>-1</sup>. Esto implica que una variación de 1 Å en la separación entre la punta y la muestra produce una variación en la corriente túnel de un orden de magnitud.



**Figura 2.2:** Modos de operación de un STM utilizados para la adquisición de imágenes topográficas. (a) Modo corriente constante: el valor de la corriente túnel se regula a un dado valor mediante un lazo de retroalimentación que ajusta la distancia entre la punta y la muestra para mantener  $I_T$  constante en toda la imagen. (b) Modo altura constante: el lazo de retroalimentación se abre y el perfil de la superficie de la muestra se refleja en la variación del valor de la corriente túnel.

### 2.1.2. Modos de operación de un STM

La técnica de microscopía túnel de barrido permite acceder a información tanto topográfica como espectroscópica en una escala local. Las imágenes topográficas son obtenidas mapeando la superficie de la muestra con la punta a corriente o altura constante a una tensión fija. En las mediciones espectroscópicas, la densidad de estados de los materiales se obtiene mediante la medición de la conductancia túnel [14].

#### Imágenes topográficas

En la Fig. 2.2 se representan los modos de barrido topográficos de un STM. El modo más utilizado es el de corriente constante, ilustrado en la Fig. 2.2 (a). En este modo, como su nombre lo indica, la corriente túnel  $I_T$  se mantiene a un valor constante durante todo el barrido, lo que se consigue ajustando la distancia entre la punta y la muestra con un lazo de retroalimentación. Al barrer la superficie, la punta del STM pasará de un lugar de la muestra a otro. Si en ese paso la superficie presenta una variación en su altura o si hay un cambio en la separación entre la punta y la muestra, se provocará un cambio en la corriente detectada. La unidad de control genera entonces una señal para corregir la posición vertical de la punta hasta obtener el valor de la corriente de regulación. La computadora registra las correcciones para cada píxel y con ellas genera una imagen topográfica de la superficie. En este modo, la velocidad de barrido se ve limitada por el tiempo de respuesta del lazo de retroalimentación. Sin embargo, tiene la ventaja de ser un método de barrido seguro, al evitar que la punta haga contacto con la muestra si la superficie presenta una rugosidad muy alta.

En el modo de altura constante, el barrido que la punta hace sobre la superficie de la muestra se realiza con el lazo de retroalimentación abierto. En este modo se mantiene la posición vertical de la punta fija, pero no necesariamente se mantiene constante la distancia entre la punta y la muestra, ya que la altura de la muestra puede variar localmente. Las variaciones entre la separación de la punta y la muestra se ven reflejadas

en la corriente túnel, generando una imagen topográfica de la superficie de la muestra. Si bien este modo puede ser más rápido que el de corriente constante, su uso está restringido a superficies con una rugosidad baja, menor a algunos Å. Al no realizar el barrido con el lazo de retroalimentación encendido, la posición vertical de la punta no puede ser corregida ante la presencia de protuberancias en la superficie, corriendo el riesgo de llegar a tener un contacto o choque entre la punta y la muestra.

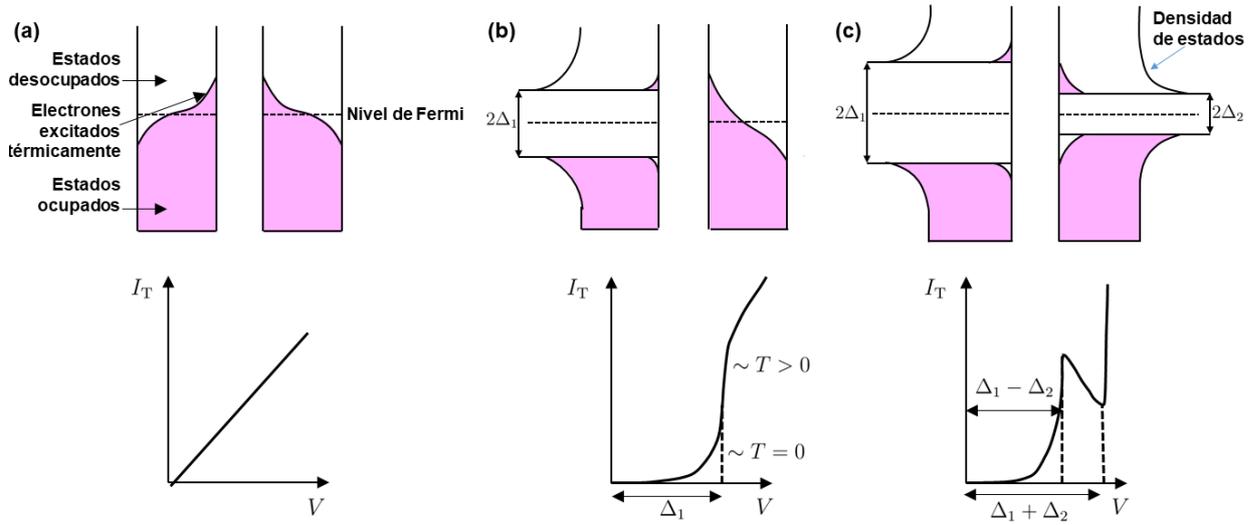
### Mapas de espectroscopía

Una de las aplicaciones más sofisticadas de un STM es la posibilidad de acceder a la información de la densidad de estados electrónica local de la muestra,  $\rho_M$ , mediante la espectroscopía de electrones resuelta localmente. Este tipo de medición es conocido comúnmente como modo STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*). En este modo, en cada punto o píxel de una imagen se mantiene fija la posición vertical de la punta y se mide la dependencia de la corriente túnel con la diferencia de potencial entre la punta y la muestra. Se establecen condiciones de regulación  $I_T$  y  $V$ , a las cuales se les llama de regulación que serán las mismas en todos los puntos del área barrida. Durante un barrido en cada píxel, la punta se ubicará a una distancia  $d$  de la muestra en las condiciones de regulación mediante el lazo de retroalimentación. Se desconecta entonces el lazo y la posición vertical de la punta queda fija. Luego se hace una rampa que va entre voltajes positivos y negativos, midiendo la corriente túnel para cada valor del voltaje,  $I_T(V)$ . Después se conecta el lazo de retroalimentación, la punta vuelve a las condiciones de regulación y pasa al siguiente píxel, donde nuevamente se verifican las condiciones de regulación. Una vez hecho esto en todos los píxeles de la imagen, se adquiere un mapa de  $I_T(V)$ . La información sobre la densidad de estados local se extrae a partir de la conductancia túnel, es decir, la derivada de  $I_T$  con respecto a  $V$ . Ésta se puede obtener derivando numéricamente las curvas  $I_T(V)$ , o bien midiendo directamente la conductancia con un *lock-in*.

La forma funcional de la corriente túnel y la conductancia medidas en función del voltaje dependen de los materiales utilizados como electrodos. La Fig. 2.3 muestra tres tipos de juntas: (a) ambos electrodos hechos de un metal, (b) un electrodo en el estado metálico y uno en el estado superconductor, y (c) ambos electrodos en el estado superconductor. Cuando la punta y la muestra están hechas de materiales metálicos la ecuación 2.1 se reduce a:

$$I_T \sim \rho_P \rho_M \int_{-\infty}^{\infty} [f(\epsilon + eV) - f(\epsilon)] d\epsilon, \quad (2.6)$$

donde  $\rho_M$  es la densidad de estados de la muestra. Para la temperatura  $T = 0$  K se deduce que  $I_T \sim V$ , es decir, se obtiene la ley de Ohm para los metales. Esta dependencia se obtiene también al evaluar analíticamente la ecuación 2.6 para  $T \neq 0$  K



**Figura 2.3:** Diagramas de energía de la densidad de estados y las curvas  $I_T(V)$  en junturas túnel entre distintos electrodos. (a) Ambos electrodos metálicos. (b) Un material en el estado metálico y el otro en el estado superconductor con un gap  $\Delta_1$ . (c) Ambos materiales en el estado superconductor con gaps  $\Delta_1$  y  $\Delta_2$ , respectivamente. Figura adaptada de la referencia [138].

y valores chicos de  $V$  [139].

Uno de los casos más usuales en mediciones de STS en materiales superconductores es cuando se utiliza una punta metálica y una muestra superconductora. En este caso la conductancia túnel se obtiene derivando la ecuación 2.3 respecto al voltaje y considerando que  $\rho_P$  es constante:

$$\sigma(V) = \frac{dI_T}{dV} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_M(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon - eV)}{\partial V} d\epsilon. \quad (2.7)$$

De esta expresión se obtiene que la conductancia túnel es proporcional a la convolución entre la densidad de estados de la muestra y la derivada de la distribución de Fermi respecto a la tensión de bias. Por lo tanto, al utilizar puntas normales en las mediciones STS se puede obtener información de la densidad de estados superconductora de la muestra.

También se puede deducir de ecuación 2.7 la importancia de realizar experimentos STS a bajas temperaturas. Por un lado, la densidad de estados en la teoría BCS para un superconductor con un gap  $\Delta$  tiene la siguiente forma:

$$\rho_M(\epsilon) = \begin{cases} \epsilon / \sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2} & |\epsilon| \geq \Delta \\ 0 & |\epsilon| < \Delta. \end{cases} \quad (2.8)$$

Por otro lado, la derivada de la función de Fermi tiene una forma de campana con un ancho del orden de  $k_B T$ . Entonces, el efecto de la temperatura en las curvas de conductancia túnel es un redondeo térmico [139]. A temperatura  $T = 0$  K no habrá corriente fluyendo entre los dos electrodos hasta que el voltaje aplicado corresponda

a la energía del gap, como se indica con una línea punteada en el panel inferior de la Fig. 2.3(b). Cuando el voltaje supere ese valor, la corriente aumentará rápidamente al incrementar el voltaje y después seguirá el comportamiento observado cuando los dos electrodos estén en el estado normal. Al aumentar la temperatura, se detecta un pequeño flujo de corriente incluso para valores de voltaje correspondientes a energías menores que el gap superconductor.

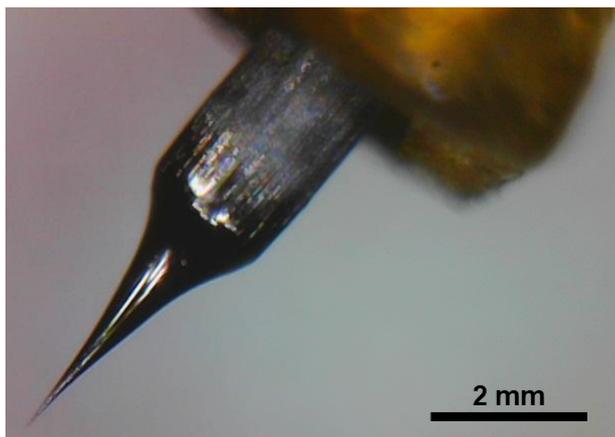
En el panel inferior de la Fig. 2.3(c) se muestra la dependencia de la corriente túnel con el voltaje para una juntura compuesta por dos materiales en el estado superconductor con gaps  $\Delta_1 > \Delta_2$ . Cuando la temperatura es cero, la corriente no puede fluir entre los dos electrodos hasta que el voltaje sea mayor a la suma de las energías de ambos gaps, pero a temperatura finita la corriente puede fluir incluso para valores de voltaje aplicados menores a  $\Delta_1 - \Delta_2$ . En este último caso, la corriente incrementará levemente al aumentar el voltaje desde cero hasta un valor aproximado correspondiente a  $\Delta_1 - \Delta_2$ . Al seguir aumentando el voltaje hasta  $\Delta_1 + \Delta_2$  los electrones pasarán de una densidad de estados mayor a una menor, es decir, la corriente disminuirá al aumentar el voltaje. Finalmente, cuando el voltaje aplicado sea igual a la suma de ambos gaps superconductores la corriente incrementará rápidamente, acercándose asintóticamente a la dependencia que tiene cuando los dos materiales están en el estado normal. Este tipo de mediciones STS es utilizado para caracterizar la densidad de estados de una muestra superconductora con un valor de  $\Delta_1/k_B T$  pequeño ya que la detección de una conductancia túnel finita se produce a un valor del orden de  $\Delta_1 + \Delta_2$ .

### 2.1.3. Implementación en esta tesis

Las mediciones de STM presentadas en esta tesis se realizaron en el microscopio túnel de barrido VT AFM 25DRH de Omicron Nano Technology, disponible en el grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. El microscopio se encuentra dentro de una cámara de ultra vacío con presiones del orden  $\sim 10^{-10}$  Torr. Este equipo permite obtener imágenes como microscopio de fuerza atómica y como microscopio de efecto túnel a diferentes temperaturas, en un rango teóricamente de 30-1500 K. El equipo cuenta con un carrusel en el cual pueden almacenarse muestras y puntas y una precámara que opera a presiones entre  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  Torr. Entre la precámara y la cámara principal se encuentra una válvula de compuerta, la cual se abre para poder introducir las muestras y puntas mediante una barra de transferencia.

Las topografías obtenidas durante el desarrollo de este trabajo se midieron en el modo de corriente constante, con valores de corriente túnel en el rango de 0.5-1.3 nA y voltajes entre 0.1-0.7 eV. En este equipo, se miden los estados desocupados de la muestra cuando se aplica un voltaje positivo entre la punta y la muestra.

Gran parte del éxito en una medición de STM se basa en tener superficies limpias

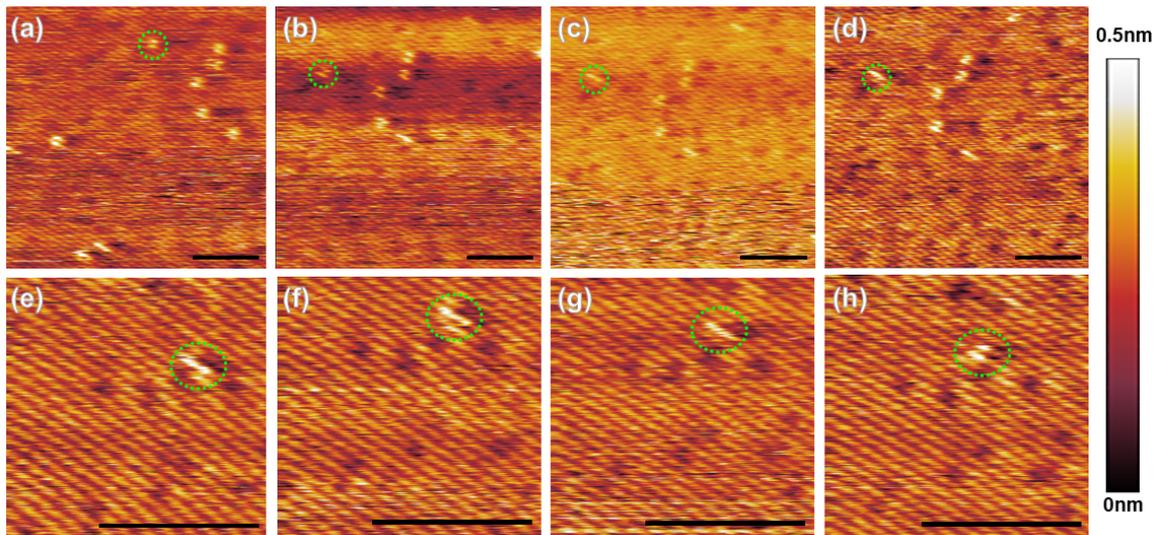


**Figura 2.4:** Foto de una punta de W utilizada en las mediciones STM.

con regiones micrométricas o nanométricas atómicamente planas. Para obtener superficies limpias los cristales fueron *clivados* en ultra alto vacío dentro de la cámara del microscopio. Las muestras se mantuvieron a presiones de  $10^{-10}$  Torr una vez clivadas, lo que permitió realizar mediciones durante 3-4 semanas posteriores al proceso de clivado. Luego de este tiempo la calidad de la superficie se degrada.

Las mediciones presentadas en este trabajo fueron realizadas empleando puntas de tungsteno fabricadas mediante el proceso de *etching* electroquímico. Este proceso consiste en introducir un alambre de tungsteno de entre 1-3 mm de longitud en una solución de 10% de hidróxido de sodio. Se emplea un circuito eléctrico para hacer circular una corriente a través del alambre. Después de un tiempo el borde del alambre adquiere una forma de tipo cono como la mostrada en la Fig. 2.4. Posteriormente las puntas se enjuagan con alcohol isopropílico y se verifica que la forma sea la adecuada, es decir, que no tenga una forma cuadrada o que sea una punta doble ya que para tener resolución atómica se requiere que la punta termine en un átomo. Dentro de la cámara del STM las puntas pueden ser limpiadas mediante procesos de *sputtering* antes de utilizarlas en las mediciones.

Para realizar las mediciones a temperaturas  $< 300$  K, en este equipo la muestra puede ser enfriada a través de un dedo frío conectado a un criostato de flujo continuo de  $N_2$  o  $^4He$ . Para realizar mediciones a temperaturas entre 300 y 130 K se emplea  $N_2$ . Para mediciones por debajo de los 100 K es necesario el uso de  $^4He$  líquido. La temperatura a la cual se encuentra la muestra se estima a partir de la temperatura medida mediante un diodo de silicio en contacto con las placas del portamuestras. De acuerdo a la calibración provista por el fabricante, la muestra se encuentra a una temperatura  $\sim 5$  K mayor a la medida en el portamuestras. Para realizar mediciones a temperaturas intermedias el equipo cuenta con un calentador que se regula mediante un controlador de temperatura. El tiempo disponible para realizar las mediciones está acotado por el volumen del líquido criogénico disponible. Típicamente el consumo en



**Figura 2.5:** Imágenes topográficas de STM de la superficie del material superconductor FeSe obtenidas a 110 K en el modo corriente constante,  $I_T = 1$  nA y  $V = 100$  mV. Las barras negras corresponden a 5 nm. Se resalta en verde un defecto en la superficie utilizado para corregir el *drift* térmico. (a)-(d) Imágenes de  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup> tomadas a una velocidad de 97 nm/s. (e)-(h) Imágenes de  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup> obtenidas con una velocidad de 48 nm/s

este equipo es de 50 L de <sup>4</sup>He líquido por 12 horas de medición

Al enfriar la muestra de la forma descrita anteriormente, existe un gradiente de temperatura entre la muestra y la punta montada en el motor piezoeléctrico. Esto genera un *drift* térmico en el movimiento relativo entre la punta y la muestra. El *drift* térmico ocasiona que la ventana de adquisición se mueva respecto a la muestra durante el barrido. Esto se ve reflejado en las imágenes topográficas como una deformación en las características de la superficie. En este equipo el programa que controla los parámetros de medición permite corregir el *drift* desplazando la punta en una dirección y magnitud establecida por el usuario. Uno de los problemas entonces es conocer la dirección y magnitud en la cual se está desplazando la ventana de adquisición. El programa permite ajustar estas cantidades mediante el seguimiento de alguna característica en la superficie de la imagen. La Fig. 2.5 muestra una secuencia de imágenes utilizadas para corregir el *drift*. La corrección del *drift* es un proceso iterativo que puede llevar horas. Al ser un efecto producido por la diferencia de temperatura entre la punta y la muestra, cualquier variación en esta diferencia cambia la dirección y la magnitud del *drift*. Típicamente, la corrección del *drift* en las mediciones que realizamos demanda 6 hr, si se mantiene la temperatura de la muestra constante.

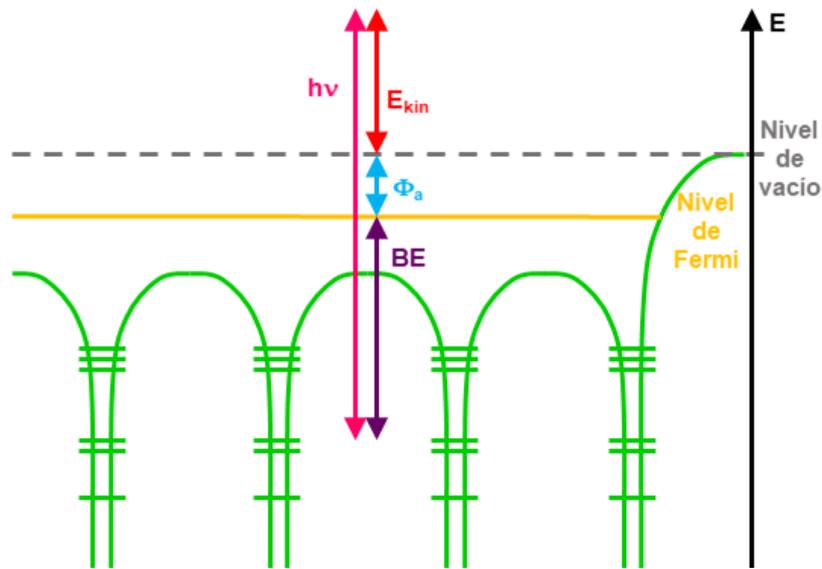
## 2.2. Espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos X

Las espectroscopías de fotoelectrones excitados se basan en el efecto fotoeléctrico y son utilizadas para el estudio de los estados electrónicos de los materiales [140, 141]. Estas técnicas consisten en irradiar un sólido en condiciones de alto vacío con un haz de fotones monocromáticos con energía  $h\nu$ . Los fotones excitan a los electrones de niveles internos de los átomos que componen el sólido. Los electrones emitidos recorren espesores pequeños del material, dependiendo de su energía cinética. Aquellos electrones que estén suficientemente cerca de la superficie y tengan la suficiente energía podrán escapar del material y ser detectados por el analizador del equipo. Estos electrones provienen de procesos de fotoemisión y de procesos secundarios.

Se distinguen principalmente dos técnicas dependiendo de la energía del haz incidente. Cuando el material se irradia con rayos ultravioleta,  $h\nu \sim 20 - 40$  eV, la técnica se denomina UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) [142] y es utilizada para obtener información sobre los niveles de valencia de los materiales. Si se utilizan rayos X como haz incidente,  $h\nu \sim 200 - 1500$  eV, la técnica se conoce como XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y se utiliza para estudiar los niveles energéticos más internos de los átomos que componen a los materiales. Con esta última técnica se obtiene información tanto cuantitativa como cualitativa de los elementos que componen un material y su estado químico. En este trabajo se utilizó la técnica de XPS con la finalidad de estudiar los estados electrónicos internos de cristales de FeSe y FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>.

### 2.2.1. Principio de funcionamiento

La espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos X fue desarrollada en 1957 por Siegbahn y su grupo de investigación [143] y por este desarrollo se hizo acreedor al premio Nobel en 1981. Inicialmente esta técnica fue nombrada como ESCA, de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, debido a que los niveles energéticos de los elementos presentan corrimientos en su energía de ligadura dependiendo del entorno químico del átomo ionizado. La Fig. 2.6 esquematiza el proceso de fotoemisión de los electrones en la técnica de XPS. En ella el material es irradiado con un haz monocromático. Generalmente se suelen utilizar como fuente de fotones en los experimentos de XPS las líneas  $K\alpha$  del magnesio o aluminio, con energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente. También puede utilizarse la luz de sincrotrón como haz incidente, lo que permite variar la energía del haz incidente en forma continua. Los fotones penetran en la muestra en espesores del orden de 1-10  $\mu\text{m}$  e interactúan con los átomos que componen el material, emitiendo electrones de los niveles del carozo mediante el efecto fotoeléctrico. Estos niveles son también llamados niveles de *core* y de la banda



**Figura 2.6:** Principio de funcionamiento de la espectroscopía de fotoelectrones excitados. En este esquema  $h\nu$  es la energía del haz incidente,  $BE$  la energía de ligadura del orbital desde el cual el electrón es fotoemitido,  $\phi_a$  la suma de la función trabajo del material y la energía necesaria para que el electrón sea detectado por el analizador del equipo y  $E_{kin}$  la energía cinética con la que el electrón es emitido.

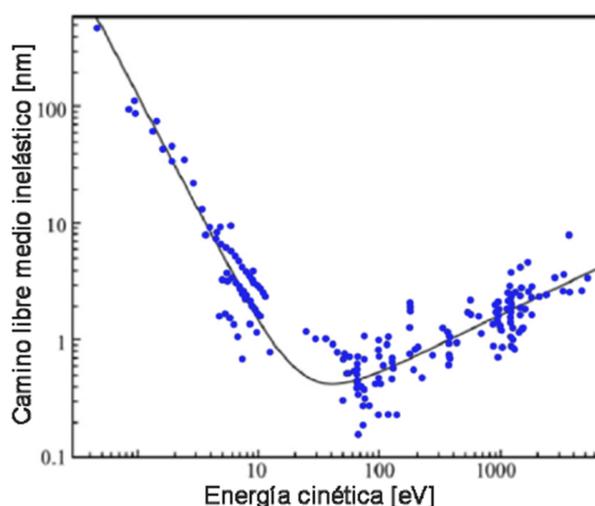
de valencia. Los electrones son emitidos con una energía cinética

$$E_{kin} = h\nu - BE - \phi_a, \quad (2.9)$$

donde  $h\nu$  es la energía de los fotones incidentes,  $BE$  la energía de ligadura del orbital desde el cual es emitido el electrón y  $\phi_a$  es la función trabajo del material.

En los experimentos de XPS se conocen la energía del haz incidente y la función trabajo de la muestra de forma aproximada, y se detecta la energía cinética con la cual son emitidos los electrones del material. Mediante la ecuación 2.9 es posible conocer la energía de ligadura de los niveles energéticos. Esto es muy importante debido a que los niveles energéticos de cada elemento tienen un conjunto único de energías de ligadura bien definido. Por este motivo, XPS puede ser utilizada para determinar la presencia de elementos que componen un material y su entorno químico. Por definición el nivel de Fermi corresponde a  $BE = 0\text{ eV}$ .

Otro fenómeno que tiene lugar en los experimentos de XPS es la emisión de electrones provenientes de procesos Auger, que son procesos no radiativos. Cuando un electrón es fotoemitido de un nivel interno de un átomo, éste queda en un estado excitado. La desexcitación puede ocurrir mediante un proceso de transición radiativo o no radiativo de un electrón proveniente de un nivel menos ligado. Los electrones provenientes de procesos no radiativos se conocen como electrones Auger y ocurren cuando un electrón de un orbital  $A$  decae a una vacancia generada en un orbital más interno  $B$ . Simultáneamente, un electrón del mismo nivel energético  $A$  es emitido para compensar



**Figura 2.7:** Curva universal construida a partir de todas las mediciones publicadas del camino libre medio inelástico de los electrones dentro de un sólido en función de su energía cinética en un rango de 0 a 10000 eV medido desde el nivel de Fermi. Figura tomada de la referencia [144].

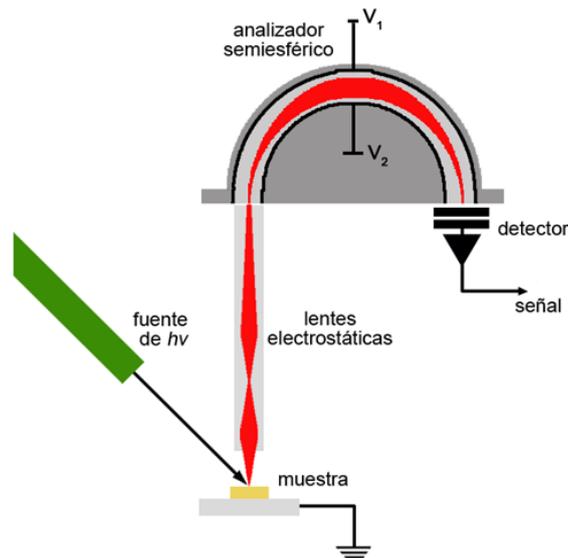
el exceso de energía. Los electrones Auger son emitidos con una energía cinética bien definida que es independiente de la energía del haz incidente.

La energía de ligadura de los niveles energéticos es sensible al entorno químico de cada elemento dentro del material. Los desplazamientos en energía de las energías de ligadura detectadas en los experimentos de XPS son llamados corrimientos químicos. Cada entorno químico genera un potencial electrostático que corre todos los niveles energéticos de los átomos en un material. Los corrimientos químicos están relacionados con una transferencia de carga o hibridización y debido a estos corrimientos es posible obtener información sobre el tipo de enlace que tienen los elementos dentro de un material o su nivel de oxidación.

Si bien los rayos X penetran entre 1 y  $10\mu\text{m}$ , los fotoelectrones elásticos que logran escapar son aquellos que se encuentran a una distancia de la superficie menor a su camino libre medio, el cual depende de la energía cinética de los electrones. En la Fig. 2.7 se muestra la curva universal del camino libre medio inelástico para electrones dentro de un sólido en función de la energía cinética. Esta curva fue construida a partir de la recolección de datos en diferentes materiales sólidos [145]. Para las energías de las líneas utilizadas comúnmente en experimentos de XPS el camino libre medio de los electrones es  $< 10\text{ nm}$ . Por este motivo XPS es considerada una técnica de superficie.

### 2.2.2. Implementación en esta tesis

Las mediciones de XPS realizadas durante este trabajo fueron obtenidas en el equipo SPECS de Surface Nano Analysis GmbH disponible en el grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche., esquematizado en la Fig. 2.8. Este equipo cuenta con una cámara de ultra alto vacío donde se pueden realizar mediciones tanto de XPS



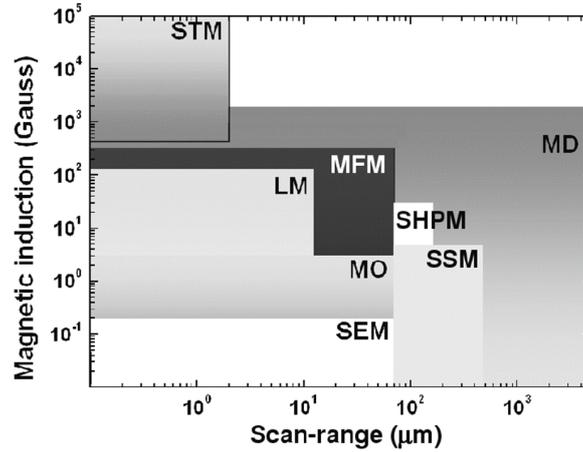
**Figura 2.8:** Esquema experimental del equipo de XPS de SPECS utilizado en este trabajo.

como de UPS de alta resolución. La fuente monocromática utilizada fue la línea de aluminio  $K\alpha$  con una energía  $h\nu = 1486.6$  eV. Una vez emitidos, los fotoelectrones se condensan mediante lentes electrostáticas hacia un analizador semiesférico PHOIBOS 100/150. Los fotoelectrones son filtrados dentro del analizador mediante una diferencia de potencial y finalmente llegan a un detector. El tamaño del *spot* en este equipo es del orden de  $\text{mm}^2$ .

Como resultado, en los experimentos de XPS se obtienen datos del número de electrones detectados en función de la energía cinética, llamados espectros. Sin embargo, como la energía de ligadura de los niveles energéticos para cada elemento está bien definida, los espectros suelen ser comúnmente presentados en función de la energía de ligadura (obtenida de la ecuación 2.9) y se componen de máximos locales de intensidad sobre un fondo proveniente de los electrones emitidos en procesos inelásticos. Los máximos están centrados en los valores de la energía de ligadura de cada subcapa  $nl$  de los elementos que componen al material. La intensidad de cada pico en un espectro XPS es proporcional a la cantidad del elemento en el material. Por este motivo XPS puede ser utilizada para estudiar las concentraciones relativas de los elementos que componen un material con un error  $\geq 10\%$ .

### 2.3. Técnicas de visualización de vórtices en materiales superconductores

Existen diferentes técnicas experimentales que han sido desarrolladas con la finalidad de estudiar las propiedades estáticas y dinámicas de la red de vórtices, tanto en el espacio real [146] como en el recíproco [147]. En el espacio real, los vórtices se

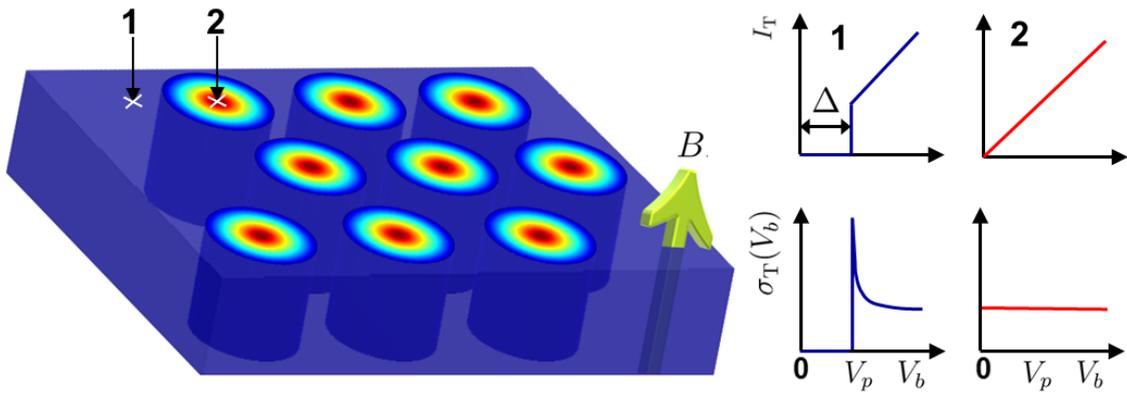


**Figura 2.9:** Técnicas experimentales para la visualización de vórtices individuales. Se indica para cada una el rango de campo magnético en la cual pueden ser empleadas, así como también el rango en  $\mu\text{m}$  en el que se pueden detectar vórtices de manera individual. Las técnicas se encuentran indicadas por sus siglas en inglés: *Scanning Tunneling Microscopy*, STM, *Lorentz Microscopy*, LM, *Magnetic Force Microscopy*, MFM, *Magneto Optical imaging*, MO, *Scanning Electron Microscopy*, SEM, *Scanning Hall Probe Microscopy*, SHPM, *Scanning SQUID Microscopy*, SSM y *Magnetic Decoration*, MD. Figura tomada de la referencia [146].

observan mediante técnicas que son sensibles a la variación espacial local del campo magnético,  $h(r)$ , o del parámetro de orden superconductor,  $\Psi(r)$ . La distancia en la que decae  $h(r)$  desde el centro del vórtice es la longitud de penetración  $\lambda$  y la distancia característica en la que  $\Psi(r)$  se encuentra deprimido es la longitud de coherencia  $\xi$ . La Fig. 2.9 muestra un resumen de las técnicas experimentales que permiten visualizar la red de vórtices con resolución de vórtices individuales en el espacio real. Cada una de estas técnicas permite obtener información en diferentes rangos de campo magnético aplicado y campos de visión.

Por un lado, las técnicas sensibles a variaciones locales del campo magnético típicamente pueden resolver vórtices individuales en la región de campos bajos. Estas técnicas son la microscopía Lorentz (LM por *Lorentz Microscopy*), la microscopía de fuerza atómica, (MFM por *Magnetic Force Microscopy*), la magnetoóptica, (MO por *Magneto Optical imaging*), la microscopía de electrones secundarios, (SEM por *Scanning Electron Microscopy*), la microscopía de barrido de sondas Hall, (SHPM por *Scanning Hall Probe Microscopy*), la microscopía de barrido SQUID, (SSM por *Scanning SQUID Microscopy*), y la técnica de decoración magnética (MD por *Magnetic Decoration*). Por otro lado, la única técnica sensible a variaciones espaciales del parámetro de orden superconductor es la microscopía de barrido túnel, STM [148]. Debido a que las áreas máximas de barrido utilizando esta última técnica son del orden de  $\mu\text{m}^2$ , la observación de algunos vórtices en el campo de visión se logra para campos magnéticos del orden de Tesla.

Por otro lado la técnica de difracción de neutrones de bajo ángulo, o SANS por *Small-Angle Neutron Scattering*, puede obtener información de la materia de vórtices



**Figura 2.10:** Esquema ilustrativo de la obtención de imágenes de la red de vórtices mediante STM en un superconductor con vórtices tipo BCS. Las flechas negras indican el punto donde se adquieren las curvas de conductancia túnel mostradas en el panel derecho. Cada curva se encuentra etiquetada con el número correspondiente a la región donde fueron medidas. Se indica con una flecha verde la dirección del campo magnético aplicado.

en el espacio recíproco. Esta técnica provee información de la red de vórtices nucleada en el interior de las muestras superconductoras en campos desde  $\sim 10$  mT hasta 17 T [149]. La información obtenida directamente en el espacio recíproco con esta técnica complementa a la información obtenida en el espacio real con las demás técnicas [29].

El STM permite obtener información de las propiedades fundamentales de los superconductores de forma directa a escala atómica mediante mediciones STS. Como se mencionó en la sección 2.1, las mediciones STS permiten medir la densidad de estados electrónicos locales en la superficie de la muestra, ya que ésta es proporcional a la corriente túnel detectada. Las imágenes STS de los vórtices son obtenidas mediante el mapeo de la conductancia túnel,  $\sigma_T(V_b) = dI_T/dV(V_b)$ , a un determinado valor de energía o voltaje de bias,  $V_b$ . La Fig. 2.10 muestra esquemáticamente los cambios en la conductancia túnel fuera y dentro de un vórtice en un superconductor tipo BCS medidos con una punta metálica. En una región superconductora del material (punto 1 en la Fig. 2.10) se crea una juntura superconductor-aislante-metal entre la muestra y la punta, como la presentada en la Fig. 2.3(b). En las curvas de conductancia en función del voltaje se observará el gap superconductor y la curva tendrá un máximo local a la energía del pico de coherencia,  $V_p$ . En el núcleo de un vórtice (punto 2 en la Fig. 2.10) se crea una juntura metal-aislante-metal, como la mostrada en la Fig. 2.3(a). En esta región el parámetro de red se encuentra deprimido y  $\sigma_T(V_b) = cte > 0$ . A partir de las variaciones de  $\sigma_T(V_b)$  en diferentes puntos se crean mapas de colores que permiten la visualización de los vórtices. Para obtener un buen contraste en las imágenes STS es importante seleccionar el valor de la energía en el que las variaciones locales de  $\sigma_T(V_b)$  debido a la presencia de un vórtice sean significativas. En las imágenes de vórtices usualmente se mide esta variación al voltaje correspondiente a la energía de los picos de coherencia [148], o bien a  $V_b = 0$  [150].

### 2.3.1. Decoración magnética

#### Principio de funcionamiento

La técnica de decoración magnética de Bitter fue aplicada inicialmente para estudiar paredes de dominio en ferromagnetos [151]. La misma fue utilizada por primera vez en el estudio de la distribución espacial de la materia de vórtices en superconductores de Pb-In por Träuble y Essman, en 1967 [26]. Los experimentos de decoración magnética consisten en evaporar partículas pequeñas ferromagnéticas que se ven atraídas hacia el núcleo de los vórtices. Cada vórtice tiene asociada una modulación de campo magnético que es máxima en el centro del vórtice y decae de manera exponencial en una distancia  $r \sim \lambda$ . Si en las cercanías de la muestra se evaporan partículas ferromagnéticas, éstas se verán atraídas hacia el centro del vórtice. Las partículas tenderán a acumularse en torno al núcleo del vórtice en una distancia del orden de  $\lambda$ , *decorando* así las posiciones de los vórtices. Las partículas permanecen adheridas a la superficie de la muestra por fuerzas de van der Waals, lo que permite calentar la muestra y observar el patrón formado en un microscopio electrónico de barrido SEM.

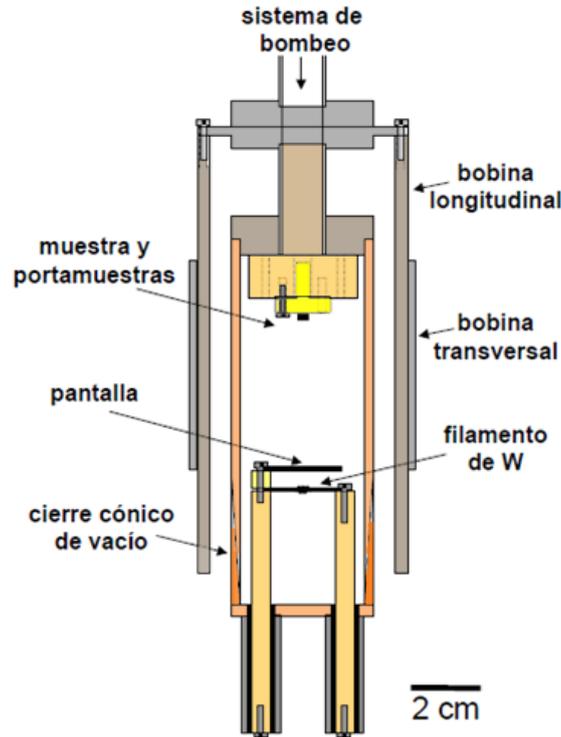
Los resultados presentados en este trabajo fueron obtenidos en experimentos realizados después de un proceso *field cooling*, FC. Éste consiste en aplicar un campo magnético a la muestra en el estado normal y posteriormente enfriar la muestra hasta temperaturas entre 2 y 4.2 K.

#### Implementación en esta tesis

Los experimentos de decoración magnética fueron realizados en el laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche en un equipo criogénico llamado cámara de decoración, esquematizado en la Fig. 2.11. Dentro de la cámara, la muestra se encuentra pegada a un portamuestras que está anclado térmicamente (mediante un tornillo) a la parte superior de Cu de la cámara, en contacto con el baño de  $^4\text{He}$  líquido.

A la temperatura a la que se realiza el experimento de decoración se evaporan partículas magnéticas mediante el calentamiento de un filamento de tungsteno con un arrollamiento de hierro. La evaporación de las partículas de hierro se produce al aplicar una corriente al filamento del orden de 1 A durante un tiempo de  $\sim 1$  s. Este proceso calienta el filamento hasta una temperatura mayor a la de fusión del material magnético  $T \sim 2000$  K. Para minimizar la radiación de calor hacia la muestra durante este proceso, se ubica una pantalla de cobre entre el filamento y la muestra.

Dentro de la cámara existe una atmósfera de He gas de intercambio que termaliza a las partículas evaporadas en el experimento de decoración y previene su oxidación. Esto último es importante porque la oxidación de las partículas de Fe reduciría su momento magnético y con ello la fuerza con la que se verían atraídas hacia el centro de los vórtices.



**Figura 2.11:** Esquema a escala del equipo criogénico utilizado en los experimentos de decoración magnética. Se indican: el filamento de tungsteno en el cual se encuentra arrollado el hierro a evaporar; la pantalla de cobre para minimizar aumentos de temperatura en la muestra durante la evaporación de hierro; las bobinas transversal y longitudinal que proveen campos magnéticos paralelos y perpendiculares a la muestra, respectivamente; la muestra que se encuentra anclada térmicamente al baño de He líquido; la entrada al sistema de bombeo a través del cual se controla la presión del He gas durante la decoración. Figura adaptada de la referencia [35].

Durante la evaporación de Fe la presión dentro de la cámara aumenta. Por ello, la cámara se encuentra conectada a un sistema de bombeo que permite controlar la presión durante el experimento. El éxito del experimento de decoración depende fuertemente de mantener la presión del He gas a un valor nominal constante. Típicamente, a 4.2 K este valor se encuentra en el rango de 200-300 mTorr. Después de ser evaporadas, las partículas de Fe difunden a través de la cámara chocando entre sí y formando cúmulos de Fe. El tamaño de estos cúmulos está determinado por el camino libre medio de las partículas evaporadas que depende de la presión del gas de intercambio dentro de la cámara.

Los cúmulos de Fe difunden a través de la cámara y cuando se encuentran a una distancia  $\sim \lambda$  de la superficie de la muestra se ven atraídas hacia los vórtices debido a la fuerza magnética

$$\vec{F}_m(\vec{r}) = \left( \vec{M} \cdot \nabla \right) \vec{h}(r), \quad (2.10)$$

donde  $\vec{M}$  es el momento magnético de los cúmulos de Fe y  $\vec{h}(r)$  es el campo magnético local a una distancia  $r$  del centro de un vórtice. Esta fuerza es máxima en el centro del vórtice ya que  $\nabla \vec{h}(r)$  es máximo en el núcleo del vórtice y decae en una distancia del

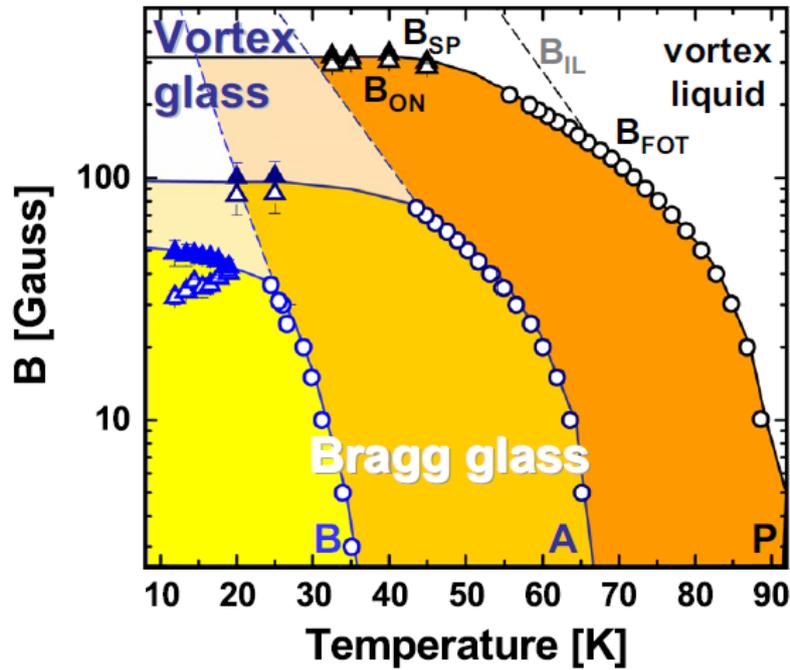
orden de  $\lambda$ . Por lo tanto, el área decorada por los cúmulos de Fe para cada vórtice es del orden de  $\lambda^2$ .

Esta técnica pierde gradualmente la capacidad de resolver vórtices individuales a campos magnéticos altos. Al aumentar el campo magnético aplicado, el parámetro de red de la materia de vórtices,  $a_0$ , disminuye. Cuando  $2\lambda \sim a_0$  típicamente se dejan de observar vórtices individuales aplicando la técnica de decoración magnética. Esto se debe a que al aumentar el valor del campo magnético aplicado, las supercorrientes alrededor de vórtices vecinos se solapan, disminuyendo el gradiente de campo magnético asociado a cada vórtice. Por un lado, se necesitarían cúmulos más chicos para resolver vórtices de manera individual. Por otro lado, al disminuir el gradiente de campo magnético asociado a cada vórtice, la fuerza con la que se ven atraídos los montículos de Fe a la superficie de la muestra también disminuye. Para que un cúmulo decore la posición de un vórtice su energía magnética debe ser mayor que la cinética, es decir  $E_{mag} \sim \nabla \vec{h}(r) > k_B T$ . Para mantener este balance al aumentar el campo, la magnetización de los cúmulos debe aumentar, ya que el gradiente de campo disminuye. Considerando que  $M = V \cdot m$ , donde  $V$  es el volumen de los cúmulos y  $m$  el momento magnético por unidad de volumen, se debería aumentar el tamaño de los cúmulos para aumentar la magnetización. Sin embargo, como se mencionó antes, cúmulos demasiado grandes impiden resolver vórtices de manera individual.

### Protocolo de enfriamiento FC

Los experimentos de decoración magnética realizados durante este trabajo se llevaron a cabo siguiendo un proceso de enfriamiento *field cooling* que consiste en enfriar la muestra desde el estado normal en presencia de un campo magnético aplicado. Para reducir la evaporación de He este proceso de enfriamiento se realiza en dos etapas: primero la cámara de decoración es enfriada desde temperatura ambiente hasta 77 K, sumergiéndola en un baño de  $N_2$  líquido; en la segunda etapa la cámara se sumerge en un baño de  $^4\text{He}$  líquido enfriándose hasta 4.2 K. Usualmente a esta temperatura se realizan las decoraciones magnéticas. Es posible alcanzar temperaturas más bajas, hasta del orden de 2 K, bombeando el baño de He.

Si bien la decoración magnética se realiza a temperaturas  $\leq 4.2$  K, los patrones observados corresponden a la estructura de vórtices que se congela a una temperatura mayor  $T_{\text{cong}}$ . Al enfriar la muestra en un proceso *field cooling* a esta temperatura característica  $T_{\text{cong}}$  el potencial de anclaje comienza a ser efectivo para congelar a la estructura de vórtices a escalas del parámetro de red  $a_0$ . Para temperaturas menores a  $T_{\text{cong}}$  los vórtices continúan realizando excursiones en la muestra para aprovechar el potencial de anclaje. Sin embargo, la magnitud de estos desplazamientos es del orden de  $\xi \ll a_0$  y mucho menor que la resolución espacial de la técnica de decoración, que

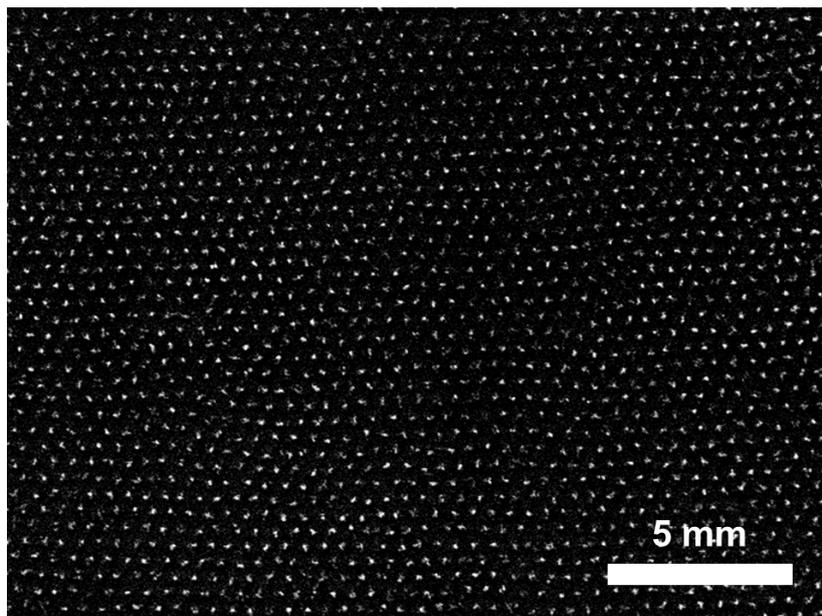


**Figura 2.12:** Diagrama de fases de la materia de vórtices nucleada en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  prístinas (P) e irradiadas con electrones (A y B). La muestra A fue irradiada una dosis de  $1.7 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2$  y la muestra B con  $7.4 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2$ . La transición de primer orden  $B_{\text{FOT}}$  (círculos abiertos) y  $B_{\text{ON}}$  (triángulos abiertos) separan al vidrio de Bragg de la fase del líquido de vórtices a altas temperaturas, y del vidrio de vórtices a altos campos aplicados. Las líneas punteadas representan la línea de irreversibilidad  $B_{\text{IL}}$ . Esta línea indica la región en la que la materia de vórtices comienza a tener una respuesta irreversible al enfriar. En este caso la línea de irreversibilidad fue obtenida mediante mediciones del módulo del tercer armónico de la frecuencia a la que se aplica el campo alterno en mediciones AC de magnetometría Hall local [152]. Las líneas sólidas son guías para el ojo. Figura tomada de la referencia [29]

es del orden de  $\lambda$ .

Para estudiar las propiedades físicas de la materia de vórtices con la técnica de decoración magnética es importante tener una estimación de  $T_{\text{cong}}$ . Esta temperatura es del orden de la temperatura de irreversibilidad  $T_{\text{irr}}$  a la que el potencial de anclaje comienza a ser efectivo para anclar a los vórtices. Una forma de estimar  $T_{\text{irr}}$  es detectar la temperatura a la que la respuesta de la materia de vórtices se vuelve irreversible en mediciones de magnetización *field-cooling* y *zero field-cooling*. Otra forma de estimarla es detectar la temperatura en la que la respuesta magnética de la materia de vórtices es no lineal a través de una medición de magnetización o transmitividad alterna.

Por ejemplo, la Fig. 2.12 muestra un diagrama de fases de muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  prístinas e irradiadas con electrones. Este diagrama fue obtenido luego de aplicar la técnica de magnetometría Hall local alterna [152]. En estas mediciones  $T_{\text{irr}}$  se estima a partir del *onset* de no linealidades en la respuesta magnética alterna de la materia de vórtices frente a perturbaciones alternas. En este ejemplo la temperatura de congelamiento al decorar estas muestras siguiendo procesos *field-cooling* cambia mucho con la



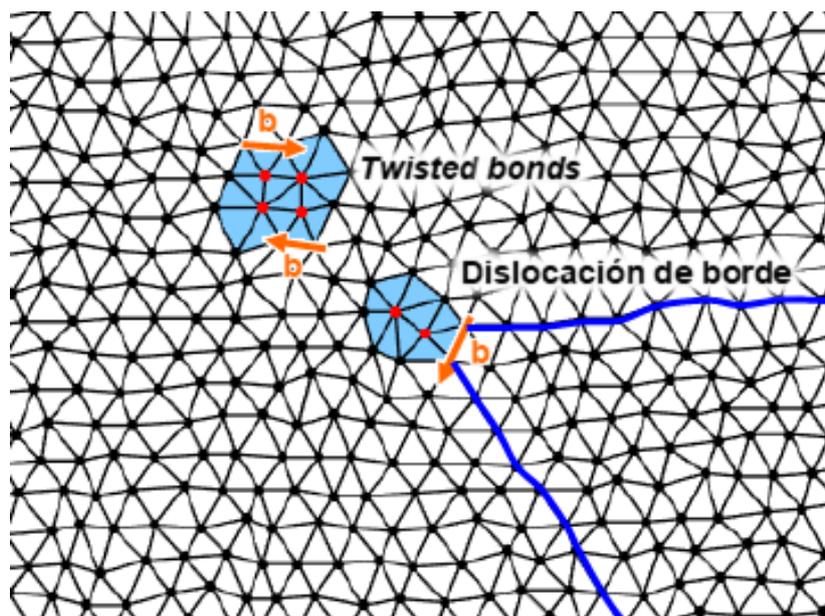
**Figura 2.13:** Imagen SEM de la red de vórtices decorada, puntos blancos, en una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  a una temperatura de 4.12 K y un campo aplicado de 36 Oe.

densidad de defectos introducidos mediante irradiación con electrones. La temperatura de irreversibilidad decrece al aumentar la densidad de defectos generados por la irradiación para el mismo valor de campo magnético aplicado. En esta tesis se empleó la técnica de magnetometría Hall local alterna, tanto como la medición de irreversibilidades en la magnetización *field-cooling* y *zero field-cooling*, para determinar  $T_{\text{cong}} \sim T_{\text{irr}}$  para cada muestra estudiada.

### Análisis de la estructura de vórtices decorada

Después de haber realizado el experimento de decoración, la cámara de decoración se saca del equipo criogénico y las muestras son calentadas hasta temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras son observadas en el SEM y se adquieren fotografías de los montículos de Fe que decoraron a la estructura de vórtices durante el experimento, como la mostrada en la Fig. 2.13. A partir de imágenes como esta se determinan las posiciones de los vórtices mediante un programa que identifica los máximos locales de intensidad en la imagen.

Una vez obtenidas las posiciones de los vórtices se pueden hacer diferentes análisis dependiendo de la información a la que se quiera acceder. Por ejemplo, uno de los análisis más usuales es el cálculo de la densidad de defectos topológicos presentes en la estructura hexagonal de los vórtices. Un vórtice es considerado como un defecto topológico de la estructura si su número de coordinación es distinto de seis. El número de coordinación para cada vórtice se obtiene mediante la triangulación de Delaunay. Este algoritmo consiste en tomar ternas de vórtices que no estén alineados y determinar



**Figura 2.14:** Triangulación de Delaunay de la red de vórtices nucleada a un campo aplicado de 36 Oe en una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  prístina a 4.2 K. En rojo se resaltan los vórtices en defectos topológicos, con número de coordinación distinto de 6 y en celeste se resaltan sus celdas. Las líneas azules indican los planos extras que desaparecen en las dislocaciones de borde. Las flechas anaranjadas señalan la dirección de los vectores de Burgers de las dislocaciones.

la circunferencia que los circunscribe. Si dentro de ella no hay algún otro vórtice, los tres son primeros vecinos.

En la Fig. 2.14 se muestran algunos ejemplos de defectos topológicos comunes en las redes de vórtices. En esta imagen se pueden observar vórtices con un número de coordinación igual a cinco, los cuales se denominan disclinaciones negativas. Los vórtices con siete vecinos son llamados disclinaciones positivas. La agrupación de una disclinación negativa y una positiva forma una dislocación de borde. Las dislocaciones de borde se producen por la aparición de planos extra en la estructura de vórtices. El vector necesario para completar un circuito alrededor de una dislocación se conoce como vector de Burgers. Otro tipo de deformación que puede ser observada en las redes de vórtices son los *twisted bonds*. Estas deformaciones son dos dislocaciones de borde juntas que tiene vectores de Burgers de igual magnitud pero con sentidos opuestos. Estos defectos no se generan por la aparición de planos extra en la estructura y estrictamente son deformaciones elásticas. En el capítulo de Resultados se mostrará y discutirá más información que se puede obtener a partir analizar las posiciones de los vórtices.

## 2.4. Simulaciones de estados electrónicos locales utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad es una potente y extensamente utilizada teoría para resolver la ecuación de Schrödinger a través de un conjunto razonable de aproximaciones que facilitan su resolución numérica [153, 154]. Cualquier material puede ser pensado como un conjunto de átomos: iones y electrones [155]. Todas las posibles formas que puede tomar la materia pueden ser explicadas a través de la ecuación de Schrödinger de muchas partículas dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}\}; t) = \left( - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Phi(\{\mathbf{r}\}; t), \quad (2.11)$$

donde  $\Phi(\{\mathbf{r}\}; t)$  es la función de onda de muchos cuerpos para  $N$  partículas de masa  $m_i$ , carga  $eZ_i$  y posición  $\mathbf{r}_i$ , que interactúan entre sí mediante el potencial coulombiano  $\propto e^2/r$ . Este problema es difícil de resolver de forma exacta y es aquí donde DFT entra en juego para poder obtener una solución de esta ecuación de forma numérica.

La primera aproximación considerada es la de Born-Oppenheimer [156] que toma en cuenta que la masa de los electrones es miles de veces menor que la de los iones. Por lo tanto, podemos considerar que los iones se encuentran en posiciones fijas. Bajo esta aproximación, de la ecuación 2.11 se deriva la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para  $N$  electrones sujetos al potencial creado por  $M$  iones fijos

$$\left( \sum_i^N \left( - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\{\mathbf{r}\}) = E_0 \Psi(\{\mathbf{r}\}), \quad (2.12)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$  son las posiciones de los electrones. La energía potencial  $V(\mathbf{r}_i)$  creada por la carga de los iones estáticos se puede expresar de la siguiente forma

$$V(\mathbf{r}_i) = - \sum_j^M \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.13)$$

donde  $\mathbf{R}_j$  son las posiciones estáticas de los iones y su carga es  $eZ_j$ . El Hamiltoniano electrónico de la ecuación 2.12 puede escribirse como

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}\end{aligned}\quad (2.14)$$

donde  $\hat{T}_e$  corresponde a la energía cinética de los electrones,  $\hat{V}_{en}$  es la de energía potencial debida a los núcleos fijos (o potencial externo), y  $\hat{V}_{ee}$  es la energía potencial de interacción electrón-electrón. Si se encontrase una solución a la ecuación 2.12 el estado fundamental tendría una energía  $E_0$  y una densidad electrónica en una dada posición  $\mathbf{r}$

$$n_0(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}_2 \cdots d^3\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r} \cdots \mathbf{r}_N)|^2. \quad (2.15)$$

donde  $|\Psi_0\rangle \equiv |\Psi[n_0(\mathbf{r})]\rangle$  es la función de onda del estado fundamental. La única contribución que puede influenciar tanto a la densidad electrónica como a la energía del estado fundamental es la elección del potencial  $V(\mathbf{r})$ . En cálculo variacional una función que mapea elementos de un espacio de funciones a escalares se denomina funcional. Es decir, la energía del estado fundamental es un *funcional* del potencial  $V(\mathbf{r})$ .

Hohenberg y Kohn [157] mostraron que el potencial  $V(\mathbf{r})$  y la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  son variables conjugadas. Esto implica la posibilidad de describir cualquier solución a la ecuación 2.12 usando el potencial  $V(\mathbf{r})$  o la densidad  $n(\mathbf{r})$ . Este resultado es conocido como el primer teorema de Hohenberg-Kohn. Utilizando este teorema, la energía del estado fundamental puede ser escrita como un funcional que depende de la densidad en lugar del potencial  $V(\mathbf{r})$ . La forma de este funcional puede conocerse al invertir la relación 2.15 para describir la función de onda del estado fundamental como un funcional de la densidad  $n_0(\mathbf{r})$ ,  $\Psi_0[n_0(\mathbf{r})]$ . De esta manera la energía del estado fundamental está dada por

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \left\langle \Psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{H}_e | \Psi[n_0(\mathbf{r})] \right\rangle. \quad (2.16)$$

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que para una densidad  $n(\mathbf{r})$  existe un funcional universal de la densidad electrónica,  $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ , que provee el estado fundamental en la ecuación 2.12. La energía del estado fundamental,  $E_0$ , se obtiene al minimizar la energía para todas las distribuciones posibles de la densidad electrónica. Si se generaliza la ecuación 2.16 para una densidad electrónica arbitraria y se desarrolla el Hamiltoniano electrónico de la ecuación 2.14 se obtiene

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] &= \left\langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n(\mathbf{r})] \right\rangle + \left\langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{V}_{en} | \Psi[n(\mathbf{r})] \right\rangle \\
 &= \mathcal{F}[n(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

El funcional universal  $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})] \equiv \left\langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n(\mathbf{r})] \right\rangle$  se conoce de esta forma porque es el mismo para todos los sistemas físicos ya que involucra sólo las interacciones electrónicas. Por lo tanto, la energía del estado fundamental del sistema se encuentra minimizando la ecuación 2.17 respecto a la densidad.

El proceso de minimización de la energía presenta una dificultad inicial porque se desconocen la energía potencial y la densidad electrónica. Este problema se puede resolver numéricamente mediante métodos iterativos denominados ciclos de autoconsistencia (SCF por las siglas en inglés *self-consistent field*) que discutiremos en el marco del método de Kohn-Sham (KS) [158]. En este método se puede pensar al funcional universal como la suma de la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes,  $\mathcal{T}_0$ ; la contribución a la energía en el orden más bajo de teoría de perturbaciones aplicada a las interacciones coulombianas, el potencial de Hartree  $\mathcal{U}_H$  [159]; y la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}$ . El funcional de Hohenberg-Kohn, incluyendo la energía potencial es entonces

$$\mathcal{E}_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_0[n(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \mathcal{U}_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \tag{2.18}$$

La densidad correcta que minimiza la energía se obtiene al igualar a cero la derivada funcional de la energía respecto a la densidad. De la ecuación 2.18 se obtiene que

$$\frac{\delta \mathcal{E}_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta \mathcal{T}_0[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\mathbf{r}]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0. \tag{2.19}$$

La idea de Kohn y Sham fue tratar este problema como  $N$  ecuaciones de una partícula. Para ello se reagrupan los términos de la parte central de la ecuación 2.19. El primer término representa la energía cinética y los demás términos componen el potencial de KS que en campo medio es el promedio de la interacción resultante de las demás partículas sobre un electrón

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \tag{2.20}$$

Y así se obtienen las ecuaciones de KS

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}). \tag{2.21}$$

que son un conjunto de ecuaciones de Schrödinger de una partícula. Este conjunto de

$N$  ecuaciones se puede resolver numéricamente. La densidad electrónica se obtiene a través de las  $N$  soluciones  $\psi_i(\mathbf{r})$  con la menor energía,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.22)$$

La densidad electrónica obtenida de esta manera se puede utilizar para calcular un nuevo potencial de KS y nuevamente obtener una densidad electrónica. Este proceso se continúa de manera iterativa hasta que se cumpla el criterio de convergencia seleccionado.

Para realizar simulaciones DFT de los estados electrónicos de un sistema, actualmente existen varios paquetes de *software*, tanto de código abierto como privado. Estos códigos tienen como parte central la resolución de las ecuaciones de KS. Para resolverlas es necesario elegir una base de funciones de onda electrónicas para poder expandir estas ecuaciones. Las dos bases más utilizadas son ondas planas (PW de *Plane Waves*) y orbitales tipo Gaussianos (GTO de *Gaussian Type Orbital*). Por un lado, en la base GTO se considera un conjunto de polinomios multiplicados por una envolvente Gaussiana. Con ello se mantiene la densidad electrónica cerca de las posiciones de los iones. Por este motivo GTO es utilizada principalmente para describir la estructura de moléculas. Por otro lado, para el estudio de propiedades en cristales la base más usada son ondas planas moduladas en una caja, la celda unidad, con condiciones periódicas de contorno.

La función de onda electrónica para un sistema periódico de acuerdo al teorema de Bloch se expresa como:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_j(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

donde  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  corresponde a una onda plana con un vector de onda  $\mathbf{k}$  y  $u_j(\mathbf{r})$  es una función con la periodicidad de la red cristalina. Podemos expresar  $u_j(\mathbf{r})$  como una combinación lineal de ondas planas

$$u_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.24)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda unidad y  $\mathbf{G}$  los vectores de la red recíproca. Por lo tanto

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

donde  $\mathbf{k}$  es un vector en la primera zona de Brillouin (BZ1) y  $n$  es el índice de la banda. En la base de ondas planas, la ecuación de KS (2.21) puede escribirse como

un conjunto de ecuaciones matriciales que se pueden resolver por diagonalización. La suma en la ecuación 2.25 se restringe hasta un valor máximo de vectores recíprocos,  $G_{max}$ , que comúnmente se acota utilizando un valor de corte para la energía cinética,  $E_{cut}$ , tal que

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.26)$$

El límite superior de la suma en la ecuación 2.25 se infiere de la ecuación 2.26 como  $G_{max} = \sqrt{2mE_{cut}}/\hbar$ , en donde utilizamos que  $G \gg K$  dado que  $\mathbf{k}$  está confinado a la BZ1. Por lo tanto, el número de ondas planas utilizado en los cálculos de DFT se puede controlar aumentando el valor de  $E_{cut}$ . Este valor debe ser optimizado para cada sistema. El aumento gradual de  $E_{cut}$  conduce a una convergencia energética del sistema, dando lugar a un conjunto completo de elementos de la base de ondas planas. Esta es una posibilidad que otros tipos de bases no contemplan.

Otro factor fundamental para la precisión y costo computacional de los cálculos de DFT es el muestreo de puntos  $\mathbf{k}$  en la BZ1. En la práctica, la integración o diferenciación sobre la BZ1 respecto a  $\mathbf{k}$ , debe realizarse en una grilla finita de puntos. El método más utilizado para la construcción de dicha grilla es el propuesto por Monkhorst y Pack (MP) [160]. En este esquema se genera una grilla uniforme de puntos  $\mathbf{k}$  definida con los números enteros  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$  a lo largo de cada uno de los vectores recíprocos,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$ , respectivamente.

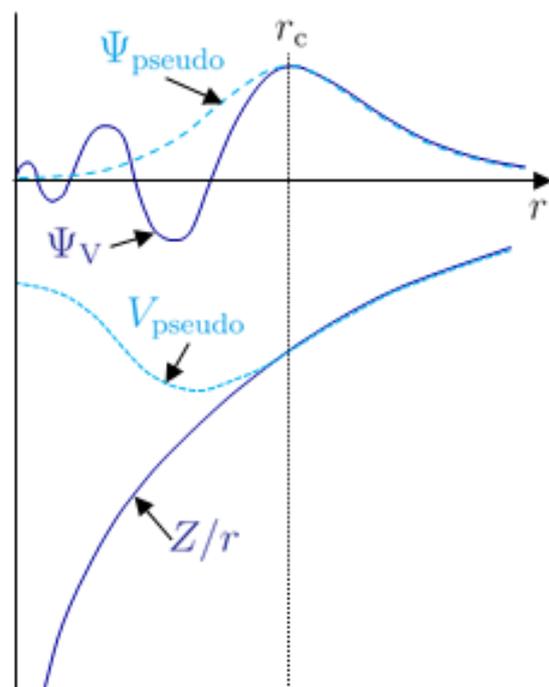
De la ecuación 2.20, hemos visto que otro de los elementos cruciales es el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}$ . Este término puede ser abordado por diferentes tipos de aproximaciones. En primer lugar, la energía de un gas de electrones homogéneo puede expandirse en potencias del momento de Fermi  $k_F \sim n^{1/3}$  [155]. El uso de este resultado analítico para el funcional de intercambio y correlación fue sugerido por Kohn y Sham y es conocido como la aproximación de densidad local, o LDA por sus siglas en inglés. En esta aproximación  $E_{xc}$  depende sólo de  $n(\mathbf{r})$ . Otra aproximación es utilizar funcionales que además de depender de la densidad  $n(\mathbf{r})$  también dependan de su derivada,  $\nabla n(\mathbf{r})$ . Este tipo de funcionales son conocidos como aproximaciones de gradiente generalizado, o GGA por sus siglas en inglés *generalized gradient approximation*. Una de los funcionales más utilizados del tipo GGA es el desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof, conocido como funcional PBE [161]. Para más detalles, la Ref. [162] presenta un resumen de los diferentes niveles de aproximación para  $E_{xc}$  en DFT.

El hecho de que el potencial diverja como  $1/r$  al acercarse a las posiciones de los iones conlleva muchos problemas al momento de querer solucionar las ecuaciones de KS numéricamente. Estos problemas pueden ser resueltos con el uso de pseudopotenciales, que son potenciales modificados con el fin de evitar divergencias y fuertes oscilaciones de

las funciones de onda en el entorno de las posiciones iónicas. Los estados electrónicos pueden ser divididos en estados de *core* y de valencia. Por un lado, los estados de *core* están fuertemente ligados a los núcleos atómicos. Por otro lado, los estados de valencia son los que principalmente contribuyen a los enlaces químicos del material. La aproximación de los pseudopotenciales considera que los electrones en los estados de *core* no se ven significativamente afectados por la presencia de los átomos cercanos y se los puede pensar como fijos respecto al núcleo. Entonces los estados de valencia están sujetos a la interacción con un potencial efectivo generado por las cargas iónicas apantalladas por los iones y los electrones en los estados de *core*.

Las funciones de onda de los electrones son reemplazadas por otro conjunto de funciones que varían suavemente cerca del núcleo de los átomos. A estas últimas se las denomina pseudofunciones y son construidas para reproducir los niveles de energía obtenidos en una función de onda que incluye a todos los electrones. La Fig. 2.15 muestra esquemáticamente la aproximación de los pseudopotenciales y las pseudofunciones de onda. En esta figura se muestra una comparación entre una función de onda de valencia,  $\Psi_V$ , y su aproximación mediante la pseudofunción de onda,  $\Psi_{\text{pseudo}}$ . También se muestra la misma comparación para el potencial iónico,  $Z/r$ , y el pseudopotencial,  $V_{\text{pseudo}}$ . Debido a que este potencial es fuerte en la región ocupada por los estados de *core*, la función de onda de un estado de valencia  $\Psi_V$  oscila rápidamente allí.

El pseudopotencial  $V_{\text{pseudo}}$  es construido idealmente para reproducir las características del potencial para valores  $r > r_c$ , donde  $r$  es la distancia al núcleo del átomo y  $r_c$  es una distancia de corte a partir de la cual la pseudofunción reproduce el comportamiento de la función de onda de valencia,  $\Psi_V = \Psi_{\text{pseudo}}$ . La aproximación de los pseudopotenciales fue propuesta en 1959 por Philips y Kleinman [164]. Actualmente existe una variedad de pseudopotenciales, como los llamados tipo PAW [165], por sus siglas en inglés *Projector Augmented Wave* o los potenciales US [166–168], del inglés *Ultrasoft*. En general, los pseudopotenciales están adaptados para trabajar con funcionales  $E_{xc}$  específicos y quedan determinados tanto por su tipo como por el nivel

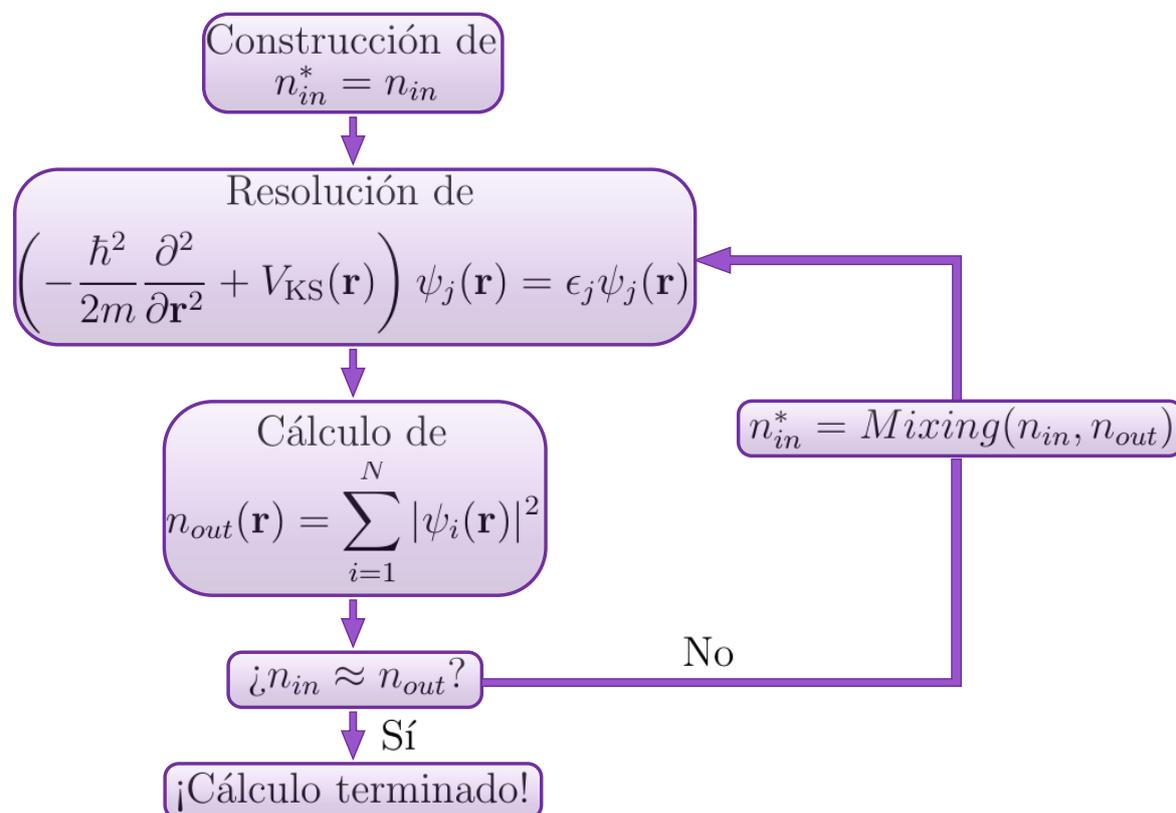


**Figura 2.15:** Esquema de un potencial iónico con decaimiento  $Z/r$ , un pseudopotencial  $V_{\text{pseudo}}$  y sus correspondientes funciones de onda para un estado de valencia  $\Psi_V$  y  $\Psi_{\text{pseudo}}$ , respectivamente. Se indica el radio  $r_c$  a partir del cual los valores del pseudopotencial y el potencial iónico coinciden, al igual que el comportamiento de sus respectivas funciones de onda. Figura adaptada de la referencia [163]

de DFT en que e trabajará (LDA, GGA, *etc*).

En los cálculos de DFT se busca resolver las ecuaciones de KS de manera autoconsistente. Actualmente existen diversos paquetes para solucionar de manera iterativa estas ecuaciones, tales como Quantum Espresso [169], VASP [170] y WIEN2k [171].

En la práctica, se elige el pseudopotencial en función del sistema y las propiedades a analizar. Una vez fijados algunos de los parámetros más importantes para la convergencia electrónica,  $E_{cut}$  y la grilla de puntos  $\mathbf{k}$ , se configuran otros parámetros secundarios. Posteriormente se sigue el algoritmo para resolver las ecuaciones de KS 2.21 de manera autoconsistente. Estos algoritmos usados para calcular la densidad electrónica son también llamados ciclos de autoconsistencia, o método SCF. En la Fig. 2.16 se muestra un diagrama del algoritmo generalmente seguido por los paquetes disponibles, que sigue la secuencia de pasos descrita a continuación [172].



**Figura 2.16:** Algoritmo general seguido por los programas de DFT para el cálculo de la densidad electrónica de un sistema mediante la solución de las ecuaciones KS de manera autoconsistente.

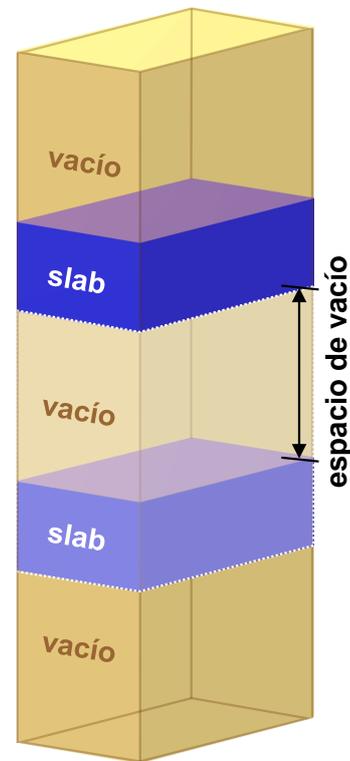
1. Se construye una densidad electrónica inicial,  $n_{in}$ , a partir de la superposición de las cargas atómicas.
2. Se resuelven las ecuaciones de KS y se computa una nueva densidad electrónica,  $n_{out}$ , a partir de los estados de KS resultantes.

3. Se verifica si  $n_{in} = n_{out}$ , dentro de un criterio de convergencia.
4. Si el criterio se satisface, entonces la autoconsistencia se alcanzó y el problema está resuelto. En caso contrario, un algoritmo de mezclado genera una nueva densidad electrónica a partir de  $n_{in}$  y  $n_{out}$  y el ciclo comienza de nuevo.

### 2.4.1. Método del *slab*

La base de ondas planas es muy útil para la descripción de sistemas periódicos, como los cristales tridimensionales, dado que satisfacen el teorema de Bloch. Las condiciones de contorno periódicas son ubicuas en los códigos de DFT, y reproducen la simetría de traslación espacial de los cristales. Por lo tanto, para describir un cristal infinito o *bulk* sólo se necesita especificar una celda unidad, permitiendo cálculos altamente eficientes. En las superficies, la simetría traslacional se rompe en la dirección normal a la misma, mientras que la periodicidad se conserva en el plano superficial.

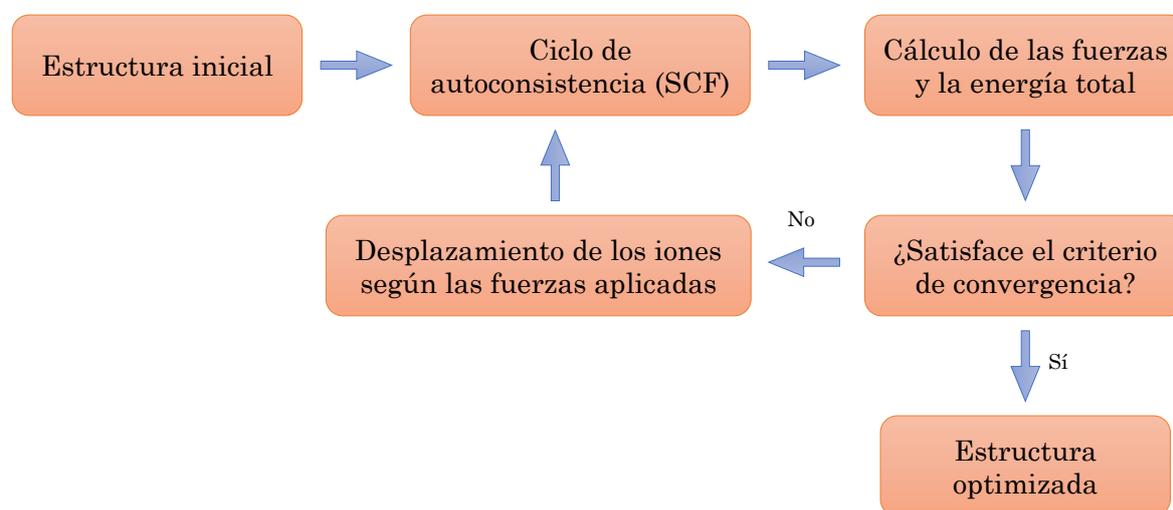
En el modelado de sistemas de baja dimensionalidad, como las superficies o interfaces, las condiciones periódicas de contorno pueden ser consideradas mediante el método del *slab* [173], esquematizado en la Fig. 2.17. En este modelo estructural, la celda unidad esta compuesta por una porción del sistema considerado, *slab*, orientada para exponer la superficie a estudiar, y un espacio de vacío. El *slab* debe contener la suficiente cantidad de capas atómicas para reproducir el comportamiento tipo *bulk* en su interior. Para simular adecuadamente la falta de periodicidad en la dirección normal a la superficie, el espacio de vacío debe ser lo suficientemente largo para evitar interacciones espúreas entre *slabs* consecutivos. Típicamente el espacio de vacío es  $> 10 \text{ \AA}$ , pero comprobaciones sobre el valor mínimo razonable requiere cálculos de convergencia para cada uno de los sistemas.



**Figura 2.17:** Esquema del método del *slab* utilizado para modelar superficies e interfaces. Se resalta entre líneas punteadas blancas la celda unidad compuesta por el *slab* (región azul) y el espacio de vacío. Se indica con flechas negras el espacio de vacío que separa *slabs* adyacentes.

### 2.4.2. Implementación en este trabajo

Durante el desarrollo de este trabajo se realizaron simulaciones de topografías de STM en superficies de superconductores basados en Fe utilizando el paquete Quantum Espresso [169], con funcionales del tipo PBE [161] y pseudopotenciales tipo PAW obtenidos de la base de datos PSlibrary [174]. Primero se realizaron cálculos de DFT en el FeSe *bulk* para obtener los parámetros de red de la estructura relajada, también llamada optimizada. Estos cálculos se realizan a través de ciclos de relajación en los que se encuentran los parámetros estructurales que minimizan la fuerza entre los iones del sistema y la energía total para la celda de simulación. El algoritmo seguido en los ciclos de relajación de las estructuras se esquematiza en el diagrama de flujo de la Fig. 2.18 y se describe a continuación.



**Figura 2.18:** Diagrama de flujo general seguido por los cálculos de DFT para obtener estructuras relajadas.

1. Se propone una estructura inicial para el sistema estudiado y un criterio de convergencia para la energía total y las fuerzas de los iones.
2. Se calcula la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  para esa estructura propuesta mediante un ciclo SCF.
3. Se calculan la energía total del sistema y las fuerzas para los iones que lo componen.
4. Si los valores de la energía y las fuerzas cumplen con el criterio de convergencia el proceso se ha terminado y se ha obtenido la estructura optimizada. Si el criterio de convergencia no se cumple, los iones se desplazan levemente en la dirección de las fuerzas calculadas y se vuelve al paso 2.

Existen dos métodos implementados en Quantum Espresso para realizar cálculos de estructuras optimizadas que se diferencian entre sí por las variaciones de los parámetros estructurales permitidas durante el proceso de relajación. El primer método se denomina *relax* y durante el proceso de relajación sólo se permite la variación de las posiciones atómicas. En el segundo método, llamado *vc-relax* por sus siglas en inglés *variable-cell*, se permite variar tanto las posiciones atómicas como los constantes de red.

En los cálculos realizados en esta tesis se consideraron las interacciones de van der Waals del sistema mediante el método de Grimme DFT-D3 [175]. Estas interacciones son generalmente consideradas en los cálculos de DFT añadiendo una corrección semifemenológica,  $E_{vdW}$  a la energía obtenida en las ecuaciones KS [78]:

$$E_{vdW} = -\frac{s}{2} \sum_{A,B}^{N_{at}} f_{dmp}(R_{AB}) \frac{C_{6,AB}}{R_{AB}^6} \quad (2.27)$$

donde  $s$  es un factor de escala global que depende del funcional elegido [176],  $N_{at}$  el número total de átomos en la celda unidad,  $R_{AB}$  la distancia entre diferentes átomos  $A$  y  $B$ ,  $C_{6,AB}$  es el parámetro de polarizabilidad, y  $f_{dmp}$  una función *damping* global, que involucra el alcance de la interacción. Existen diferentes aproximaciones para la energía  $E_{vdW}$  con distintos grados de complejidad [175–177]. La diferencia principal entre las diversas aproximaciones es la elección de los parámetros  $C_{6,AB}$ . Dependiendo de la forma de estimar estos parámetros, las aproximaciones pueden considerar o no la configuración geométrica del sistema. Por construcción, la aproximación DFT-D3 no solo considera la interacción entre los diferentes átomos del sistema, sino también el tipo de enlaces entre ellos.

Para simular la superficie del material, se realizaron relajaciones de *slabs* considerando diferentes tipos de defectos en la estructura. Posteriormente, se calculó la densidad de estados local integrada (ILDOS) en el rango  $[E_F - eV, E_F]$  para cada configuración, donde  $E_F$  es el nivel de Fermi y  $eV$  la energía correspondiente al voltaje  $V$ . Finalmente, se simuló las topografías de la superficie a partir de la ILDOS utilizando el programa Critic2 [178]. Este programa considera el modelo de Tersoff-Hamann [136, 137] para simular topografías de STM tanto a corriente como a altura constante. En este modelo, la punta se aproxima por una semiesfera, cuyas funciones de onda se representan con un orbital tipo  $s$ , con simetría radial. Con esta aproximación, la corriente túnel,  $I_T$ , a un voltaje,  $V$ , es proporcional a la ILDOS de la muestra en el nivel de Fermi, evaluada en el ápice de la semiesfera [179],

$$I_T(r, V) \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} n(r, E) dE \quad (2.28)$$

En las imágenes a corriente constante, la intensidad (altura) mostrada en los mapas

corresponde a la distancia de una isosuperficie de la ILDOS a un plano de la muestra, definido por *default* como la coordenada del último átomo previo al espacio de vacío.

Los resultados obtenidos fueron contrastados con los resultados experimentales para describir de manera cualitativa las propiedades electrónicas del material para las distintas configuraciones de defectos.



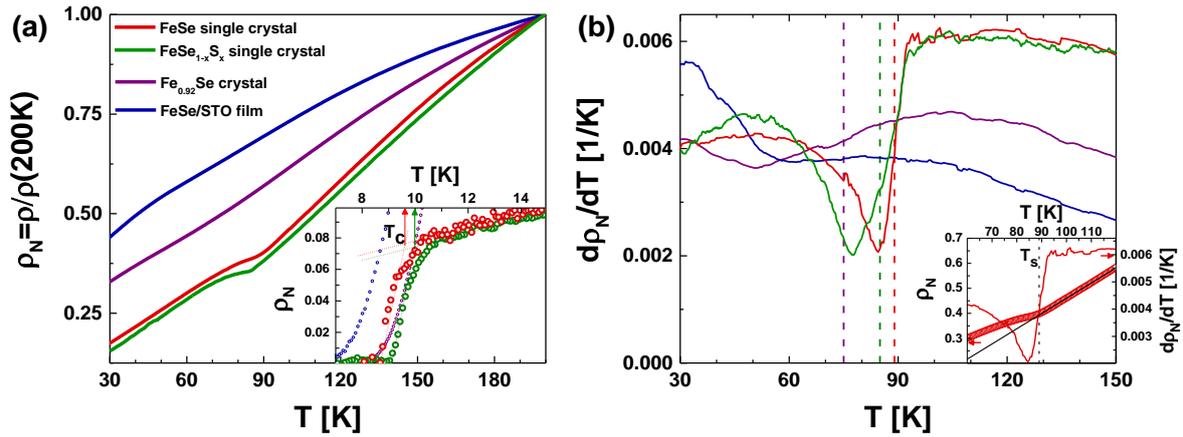
# Capítulo 3

## Impacto de los defectos atómicos en los estados electrónicos de la familia de superconductores FeSe

Las propiedades electrónicas de los superconductores basados en Fe se ven drásticamente afectadas por las deformaciones y distorsiones en su estructura cristalina. Estas deformaciones pueden ser introducidas por dopaje o presión. En este capítulo se muestra un estudio realizado en cristales de la familia de FeSe de alta calidad con el objetivo de revelar cómo las distorsiones cristalinas locales, tales como defectos a escala atómica, impactan en la estructura electrónica de los niveles internos del material. Con el fin de discutir la calidad de las muestras estudiadas, en la primera sección se repasa el método de crecimiento y la caracterización física de los cristales estudiados, experimentos realizados por otros miembros del Laboratorio de Bajas Temperaturas. En la segunda sección se presenta una estimación del nivel de dopaje de azufre de las muestras con técnicas que son sensibles a la información del volumen. En la tercera sección se muestra la caracterización estructural y electrónica a nivel atómico de la superficie de diferentes cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Estos estudios se realizaron mediante mediciones de STM a diferentes temperaturas en el rango de 30-300 K. En la cuarta sección se discuten las propiedades electrónicas de los niveles internos de los cristales reveladas con la técnica de XPS. Por último, se hace una conexión entre la forma espectral de los estados electrónicos obtenidos con XPS y la ocurrencia de defectos a escala atómica observados en las imágenes de STM.

### 3.1. Caracterización de los cristales

En este trabajo se estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales de cristales basados en Fe que fueron crecidos por Gladys Nieva y su grupo de colaboradores del



**Figura 3.1:** Propiedades de transporte en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . (a) Resistividad normalizada  $\rho_N = \rho(T)/\rho(200\text{ K})$  en el rango de temperaturas intermedias para cristales de FeSe puro y dopados con S estudiados en esta tesis, puntos rojos y verdes respectivamente. Se muestran datos obtenidos en cristales con intercrecidos de fases hexagonales paramagnéticas (puntos violetas), y en una película delgada de FeSe crecida sobre STO(001) con una importante mosaicidad (puntos azules) con fines comparativos. En el detalle se muestra la transición superconductor de los cristales de alta calidad estudiados en esta tesis. Se indica para cada caso con una flecha del mismo color la temperatura crítica  $T_c$ . (b) Derivada de la resistividad normalizada con respecto a la temperatura para las curvas mostradas en el panel (a). Se indica con una línea punteada vertical del mismo color la temperatura de la transición tetragonal-ortorrómbica  $T_s$  para cada curva. Detalle: Criterio utilizado para estimar el valor de  $T_s$  a partir de las curvas de resistividad y su derivada.

Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche. El mismo grupo caracterizó las propiedades de transporte de los cristales que utilizamos en esta tesis y los resultados fueron reportados en un trabajo en colaboración [180] y otros artículos de este grupo de trabajo [79, 181]. Se estudiaron cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  que fueron crecidos mediante el método de flujo gaseoso durante 45 días utilizando como solventes sales de  $\text{KCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$  y un gradiente de temperatura con un punto caliente de  $395^\circ\text{C}$  y un punto frío de  $385^\circ\text{C}$  [79]. Los cristales se caracterizaron estructuralmente mediante experimentos de difracción de rayos X a temperatura ambiente, es decir, en la fase tetragonal. En esta caracterización no se observó ninguna traza detectable de fases espurias [79].

En la Fig. 3.1 (a) se muestra la resistividad normalizada,  $\rho_N = \rho(T)/\rho(200\text{ K})$ , medida en el plano  $ab$ . Los cristales presentan una transición superconductor a  $T_c = 9.6(0.2)\text{ K}$  para  $x = 0$ , y  $10(0.2)\text{ K}$  en las muestras dopadas con S, como se puede ver en el detalle de esta figura. El ancho de la transición en ambos cristales es de 2 K. El aumento de la  $T_c$  en las muestras dopadas con S respecto a las muestras de FeSe puro se debe a la presión química positiva introducida por los átomos dopantes de S [83].

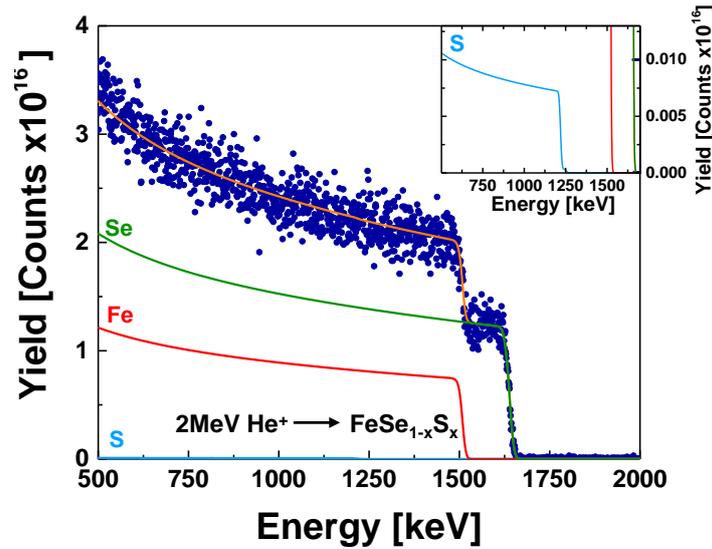
Las curvas de  $\rho_N$  en función de  $T$  medidas en los cristales estudiados presentan un quiebre a un valor de temperatura intermedia  $\sim 90\text{ K}$ , como se puede observar en las curvas con puntos rojos y verdes de la Fig. 3.1 (a) para las muestras de FeSe puro y dopadas con S, respectivamente. Esta característica se asocia con la transición

tetragonal-ortorrómbica que ocurre a una temperatura  $T_s$  al enfriar la muestra. A este valor de temperatura la resistividad se desvía del comportamiento lineal observado a alta temperatura [108]. El valor de  $T_s$  coincide con el punto medio en el salto de  $d\rho_N(T)/dT$ , tal como se indica con líneas punteadas en el detalle de la Fig. 3.1 (b). De acuerdo con este criterio, se obtuvo que  $T_s = 89(1)$  y  $85(1)$  K para los cristales de FeSe puro y dopados con S, respectivamente. Los valores de  $T_s$  obtenidos para las muestras estudiadas en este trabajo están en buen acuerdo con los valores medidos en muestras de FeSe puro con la técnica de dispersión de neutrones elásticos [108], y con los valores obtenidos en muestras dopadas con S en un rango de  $x = 0.02-0.03$  medidas con la técnica de ARPES [83].

Es importante destacar que la ubicación en temperatura del salto de  $d\rho_N(T)/dT$  asociado con la transición tetragonal-ortorrómbica puede ser considerado como un buen criterio para comprobar la pureza y la calidad cristalográfica de las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . En la Fig. 3.1 se muestran con fines comparativos las curvas medidas en un cristal deficiente de Fe,  $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$  [79], y en una película delgada de FeSe crecido sobre un sustrato de  $\text{SrTiO}_3(001)$  utilizando la técnica de *sputtering* [181]. Tanto el cristal de  $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$  como la película delgada presentan intercrecidos de la fase hexagonal magnética. Además, la película delgada presenta un patrón de granos rugosos con una longitud típica de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Por un lado, el quiebre en la resistividad y el salto en su derivada se encuentran atenuados en el cristal con deficiencia de Fe. Para este cristal se estimó una temperatura  $T_s \sim 75$  K. Esta disminución en la temperatura de transición estructural también se observó en cristales con deficiencia de Se [73]. Por otro lado, en las películas delgadas de FeSe con una gran mosaicidad, el mínimo en  $d\rho_N(T)/dT$  no es evidente [181]. Por lo tanto, a partir del análisis de  $d\rho_N(T)/dT$  es posible argumentar que los cristales estudiados en este trabajo tienen una buena calidad y tampoco presentan una traza de una fase espuria detectable mediante técnicas de transporte.

## 3.2. Estimación del nivel de dopaje en el volumen y la superficie de las muestras

La composición tanto de las muestras puras como el contenido de S en las muestras dopadas se midieron con distintas técnicas experimentales sensibles a distintos espesores de las muestras. En primer lugar, se estimó la composición en volumen de las muestras de FeSe puro mediante la técnica de EDX (por sus siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). En esta técnica se detecta la energía de los rayos X emitidos al irradiar un material con electrones en el microscopio electrónico de barrido. La energía de estos rayos X es característica de la transición de la que provienen. Cada elemento tiene un conjunto de transiciones característico que permite identificar su presencia



**Figura 3.2:** Espectro de espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS por *Rutherford backscattering spectrometry*) medido a temperatura ambiente en un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  (puntos azules). La curva naranja es la suma de las contribuciones individuales para el Fe (línea roja), Se (línea verde) y S (línea celeste) obtenidas con el código SIMNRA [182]. En el detalle se muestra el rango en el que se detecta la contribución del S al ajuste total.

en un material. Mediante la intensidad de cada línea detectada es posible conocer la concentración del elemento asociado. Esta técnica es sensible a la composición en volumen ya que se obtiene información proveniente de una profundidad de  $1\text{-}2\mu\text{m}$  dentro del material. Con esta técnica se estimó una composición en el volumen de las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  de  $x = 0.03$  (0.01).

También utilizamos la técnica de espectrometría de retrodispersión de Rutherford, RBS por sus siglas en inglés *Rutherford backscattering spectrometry*, para estimar el nivel de S en las muestras dopadas. Estas mediciones fueron realizadas en colaboración con Sergio Suárez en el acelerador 1.7 MV Tandem disponible en el grupo de Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche. Con esta técnica se obtiene información proveniente desde la superficie de la muestra hasta aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de profundidad. En la Fig. 3.2 se presentan los datos obtenidos con RBS para una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  irradiada con un haz de  $\text{He}^+$  a 2 MeV. Para ajustar estos datos se utilizó el código SIMNRA [182]. Este programa simula espectros de energía de partículas cargadas y rendimientos de rayos Gamma para el análisis de haces con iones incidentes con energías en el rango de entre 100 keV y hasta cientos de MeV. El ajuste mostrado con una línea naranja en la Fig. 3.2 es la suma de las contribuciones de los elementos que componen la muestra y permite estimar un nivel de dopaje de  $x = 0.04$  (0.02).

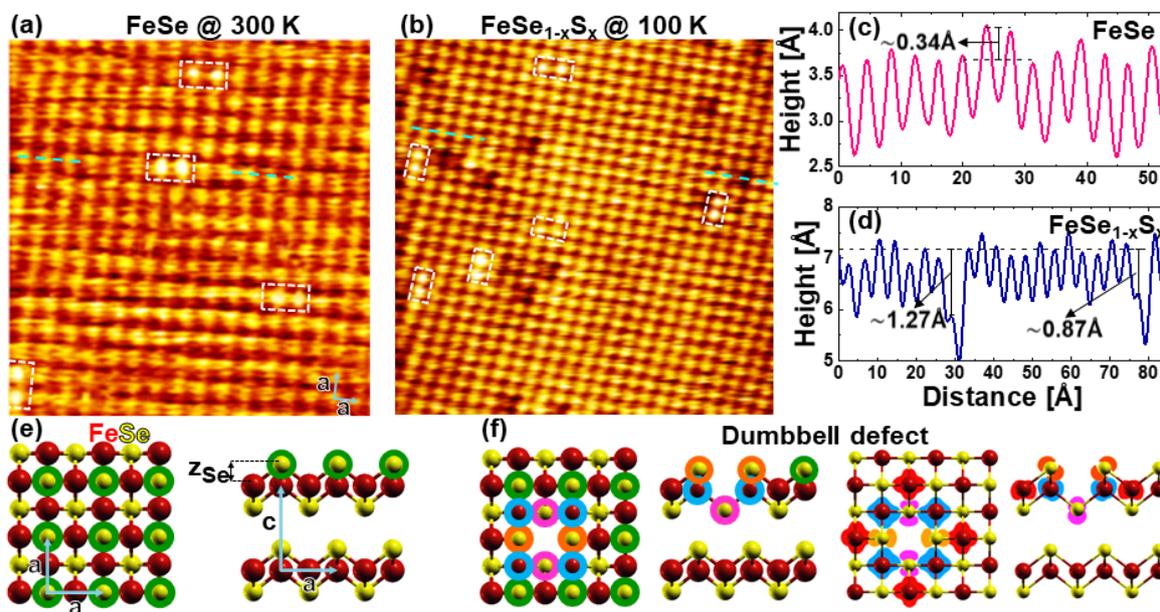
También se utilizaron imágenes topográficas de STM para estimar la concentración local de S en la superficie de cristales clivados *in-situ*. Mediante este método se encontró que  $x = 0.028$  (0.005). En la siguiente sección se detalla la forma en la que se obtuvo este valor y las propiedades estructurales y electrónicas caracterizadas con la información

obtenida con esta técnica.

### 3.3. Propiedades estructurales a escala atómica

Las Figs. 3.3(a) y (b) muestran ejemplos de imágenes topográficas de STM en la superficie de cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  en la fase tetragonal. Estos cristales fueron clivados *in-situ* en ultra alto vacío a temperatura ambiente y posteriormente se obtuvieron las imágenes STM a diferentes temperaturas en el modo de corriente constante descrito en la Sección 2.1. La intensidad de cada píxel en estas imágenes contiene información de las propiedades electrónicas del material a nivel local, ya que corresponde a la integración de la densidad de estados local de la muestra hasta el voltaje de regulación. En estas imágenes se observan puntos brillantes que forman una red bidimensional cuadrada. La estructura cristalina del FeSe está compuesta por apilamientos de bloques conformados por planos de Se-Fe-Se como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.3(e). Dentro de cada bloque los planos de Fe y Se contiguos se encuentran separados una distancia  $z_{\text{Se}} = 1.47 \text{ \AA}$  [183]. El plano de clivaje de las muestras se localiza entre los bloques de planos de Se-Fe-Se, es decir, entre planos de Se consecutivos. Al clivar los cristales, los átomos de Se localizados en el último plano quedan expuestos, como se resalta con círculos verdes en la Fig. 3.3(e). Por lo tanto, los puntos brillantes en las topografías corresponden a los átomos de Se. En el plano  $ab$ , estos átomos se encuentran separados una distancia  $a$  para la fase tetragonal, como se indica con flechas celestes en la parte inferior derecha de la Fig. 3.3(a). Tanto en las muestras de FeSe puro como en las dopadas con S, nuestras mediciones de STM indican que la separación promedio entre átomos de Se adyacentes en la superficie es de  $3.8(0.1) \text{ \AA}$ . Este valor está en acuerdo con el parámetro de red reportado en la literatura para muestras de FeSe,  $a = 3.77 \text{ \AA}$ , obtenido mediante las técnicas de difracción de rayos X de radiación de sincrotrón y de neutrones [73].

Las imágenes de topografía en ambos tipos de muestras presentan una característica ubicua: se observan algunos pares de átomos adyacentes de Se más brillantes, alineados en la dirección  $\mathbf{a}$ . Estos pares de átomos más brillantes se observan también en los perfiles de altura como dos picos consecutivos más altos que el resto, ver por ejemplo Fig. 3.3(c). Las estadísticas realizadas en varias imágenes indican que las parejas de átomos más brillantes se encuentran con una diferencia de altura respecto a los átomos adyacentes de  $0.4(0.1) \text{ \AA}$  en las muestras de FeSe puro y  $0.4(0.3) \text{ \AA}$  en las muestras dopadas con S.

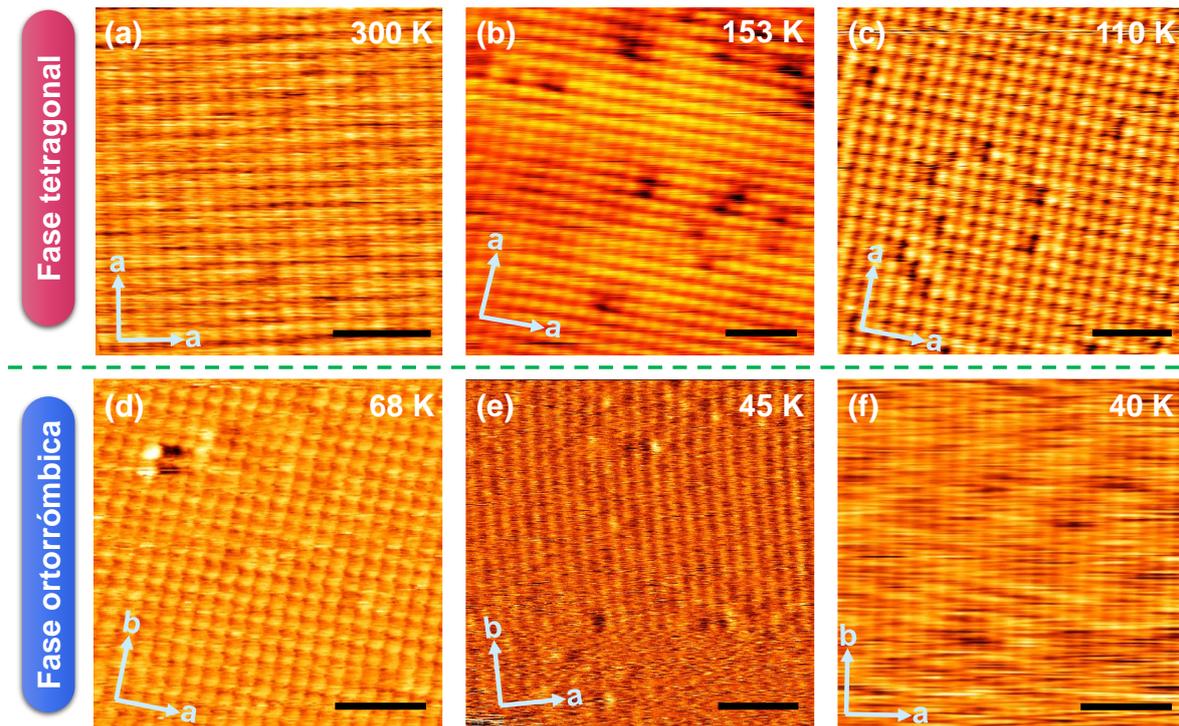


**Figura 3.3:** Topografías STM obtenidas en el modo de corriente constante y estructura cristalina del  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  en la fase tetragonal de alta temperatura. (a) Imagen de  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  de la superficie de una muestra de FeSe clivada *in-situ*. Las condiciones de regulación fueron 0.7 nA y 0.7 V. (b) Topografía de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  adquirida a 1.3 nA y 0.2 V en la superficie de un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  con  $x=0.027$ . En los paneles (a) y (b) los átomos de Se expuestos en la última capa se observan como puntos brillantes. Se resaltan con rectángulos de líneas punteadas blancas a los defectos tipo *dumbbell* compuestos por dos átomos vecinos de Se más brillantes que el resto. En la muestra dopada con S se observan depresiones locales en la altura de los átomos en la última capa que son posiblemente generadas por los átomos dopantes de S, ya que estos últimos son más pequeños que los de Se. En ambas muestras el parámetro de red medido es de  $a=3.8 (0.1) \text{ \AA}$ . Perfiles de altura medidos en las muestras de FeSe (c) puro y (d) dopado con S a lo largo de la línea punteada discontinua color turquesa indicada en los paneles (a) y (b), respectivamente. En el perfil presentado en (c) el defecto tipo *dumbbell* se observa como dos máximos contiguos locales. Este aparente aumento en la altura por un defecto tipo *dumbbell* se debe probablemente a la protuberancia de la nube electrónica de los átomos de Se involucrados en el defecto [1]. (e) Representación esquemática de la estructura cristalina del FeSe en la fase tetragonal. Se indican con flechas celestes los vectores  $a$  y  $c$  de la celda unidad. Se resalta con círculos verdes a los átomos del último plano de Se que quedan expuestos al clivar la muestra para realizar las mediciones de STM. La altura  $z_{\text{Se}}$  es la correspondiente a la separación entre los planos adyacentes de Fe y de Se. (f) Representación esquemática de acuerdo a los cálculos presentados en la Ref. [1] de un defecto tipo *dumbbell* asociado a una vacancia de Fe: posiciones atómicas (izquierda) e isosuperficies de densidad de carga (derecha) de los átomos afectados por la vacancia de Fe. Las posiciones atómicas y las isosuperficies de densidad de carga fueron reproducidas esquemáticamente a partir de las obtenidas mediante cálculos de DFT en la Ref. [1].

Los pares de átomos más brillantes representan el 4.2(0.6) % de los átomos de Se en las imágenes de STM de las muestras de FeSe puro y 3.8(0.6) % en las imágenes obtenidas en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Las estadísticas se realizaron en 1500 átomos observados en las muestras de FeSe puro y 5000 en las muestras dopadas con S. Este tipo de características fueron observadas por otros autores en estudios de topografías de STM realizados tanto en cristales de FeSe [115] como en películas delgadas de FeSe crecidas *in-situ* por MBE [1]. En este último estudio se reportó que las películas delgadas no son superconductoras para grandes densidades de los átomos de Se involucrados en estos pares de átomos ubicados a mayor altura.

Los autores de la Ref. [1] mostraron mediante simulaciones de DFT que en *films* de FeSe crecidos mediante MBE los pares de átomos más brillantes son defectos tipo *dumbbell* asociados a una vacancia de Fe en el sitio inmediato inferior entre ellos. En la Fig. 3.3 (f) adaptada de la Ref. [1] se muestra esquemáticamente que según este estudio este defecto genera una modificación de la nube electrónica de los 4 átomos de Fe contiguos a la vacancia en el mismo plano (regiones turquesa) y en los 4 átomos de Se adyacentes a la vacancia, 2 átomos de Se en el plano inferior (regiones magentas) y 2 en el plano superior (regiones anaranjadas). Estos últimos 2 átomos de Se son los observados en las topografías de STM. Las isosuperficies de densidad de carga de los átomos afectados por el defecto tipo *dumbbell* obtenidas en la Ref. [1] se encuentran esquematizadas en los dos paneles de la derecha en la Fig. 3.3 (f). En esta representación esquemática se puede observar que las isosuperficies de densidad de carga de los 8 átomos afectados por la vacancia de Fe son asimétricas, mientras que en los átomos más alejados de la vacancia se observan isosuperficies simétricas (regiones rojas). Es más, se puede observar en esta figura que la vacancia de Fe produce que los orbitales de los 2 átomos de Se ubicados en el plano superior sobresalgan de los correspondientes a los átomos de Se en el mismo plano (ver regiones anaranjadas). Este trabajo no reporta si la altura real del par de átomos más brillantes no se ve afectada. Como la altura registrada en las imágenes topográficas es proporcional a la integral de la densidad de estados local hasta el valor del voltaje de regulación, estas protuberancias de las nubes electrónicas resultan en un aparente aumento de la altura de los átomos de Se afectados por el defecto tipo *dumbbell*, respecto a la altura del resto de los átomos de Se en el último plano. Si bien la densidad de los defectos tipo *dumbbell* en las imágenes de STM es pequeña, sólo se consideró en esta estadística a los átomos de Se en el último plano de la muestra observados mediante STM. Por supuesto, las vacancias de Fe pueden ocurrir en todos los planos del cristal. Por lo tanto, aunque las topografías revelan a los átomos de Se en el último plano, no hay razón para suponer que este tipo de defectos no se generen en cada plano de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  del cristal.

Además de los defectos tipo *dumbbell*, en las muestras dopadas con S se observa otra característica prominente en varios lugares de las topografías de STM: regiones



**Figura 3.4:** Topografías STM con resolución atómica en la superficie de cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  medidas a diferentes temperaturas. Las imágenes fueron obtenidas en el modo de corriente constante a diferentes condiciones de regulación y velocidades de barrido: (a) 300 K: 0.7 V, 1.2 nA y 39 nm/s; (b) 153 K: 0.2 V, 1 nA y 39 nm/s; (c) 110 K: 0.2 V, 1.2 nA y 39 nm/s; (d) 68 K: 0.2 V, 1.2 nA y 32 nm/s; (e) 45 K: 0.2 V, 1 nA y 27 nm/s; (f) 40 K: 0.2 V, 1 nA y 27 nm/s. Se indican las direcciones de los vectores de la celda unidad con flechas celestes. Las barras negras corresponden a 2 nm.

más oscuras asociadas a depresiones locales de la altura a las que se ubican los átomos en la última capa. En la Fig. 3.4 se muestran topografías de STM medidas a diferentes temperaturas entre 40 y 300 K en la superficie de cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Estas depresiones no fueron observadas en las topografías de STM en cristales de FeSe puro adquiridas tanto en este trabajo como en otros disponibles en la literatura [1, 115, 184]. Este tipo de depresiones fueron observadas en un trabajo previo en topografías STM medidas por otro grupo a 1.5 K en cristales dopados con S con una ocurrencia que crece con la concentración de S [184]. A partir de perfiles de altura como el mostrado en la Fig. 3.3 (d) se estimó que en estas regiones más oscuras hay una depresión local en la altura aparente de los átomos de aproximadamente 25 % respecto a la altura de los átomos de Se vecinos. Este valor representa un 20 % del valor del parámetro de red de la celda unidad del material en el eje  $c$ . Dado que el S tiene un radio atómico más pequeño que el Se, es posible asumir que los átomos de S se observarán como una depresión local de la altura aparente de los átomos de la superficie que se observa como una zona más oscura en las imágenes topográficas STM medidas en este trabajo. Si se asume que el dopaje con S en las muestras de FeSe es sustitucional, es posible asociar estas regiones más oscuras en las topografías al reemplazo de un átomo de Se por uno

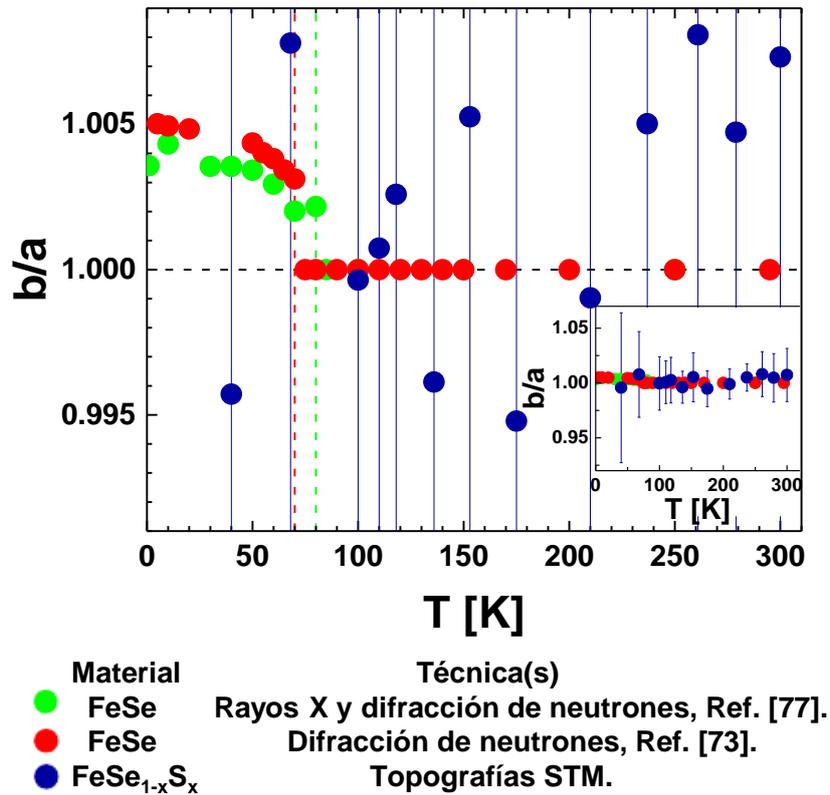
de S en el último plano, y estimar la concentración local de S en la superficie realizando el cociente entre el número de átomos observados más oscuros y el total de átomos. En las imágenes obtenidas durante el desarrollo de esta tesis se contabilizaron en total 4959 átomos de los cuales 139 se asociaron a átomos de S, dando un nivel de dopaje estimado de  $x = 0.028$ .

A partir de topografías con resolución atómica adquiridas a varias temperaturas, como las mostradas en la Fig. 3.4, se midieron los parámetros de red  $a$  y  $b$ , y su respectiva desviación estándar, en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Para realizar esta estadística se consideraron aproximadamente 500 átomos a cada temperatura. Con esta información se obtuvo el cociente  $b/a$  en función de la temperatura mostrado con puntos azules en la Fig. 3.5. Las barras de error corresponden a la propagación en el error estadístico en la medición de  $a$  y  $b$ . En esta figura también se muestran, con fines comparativos, los cocientes  $b/a$  calculados a partir de los valores de  $a$  y  $b$  reportados en otros estudios en cristales de FeSe con técnicas de difracción de neutrones [77] y rayos X [73]. Los cristales estudiados en la Ref. [77] pertenecen al mismo *batch* que los estudiados en esta tesis, mientras que los datos de la Ref. [73] son cristales crecidos en otro grupo. Con estas dos técnicas se obtuvo que en la fase ortorrómbica el cociente entre  $a$  y  $b$  es  $\sim 1.003$ , es decir, que la diferencia entre los parámetros de red en el plano es del 0.3%. Este valor es mucho menor que la resolución experimental del STM en el plano de la muestra que es  $\sim 1 \text{ \AA}$ .

Por esta razón, tal como muestra la Fig. 3.5, en las topografías de STM no se detectaron, fuera del error, diferencias estructurales en el plano  $ab$  entre mediciones realizadas en las fases tetragonal y ortorrómbica.

Además de los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  se estudiaron las propiedades estructurales a escala atómica de un cristal de FeSe puro que fue irradiado con iones de K. Esta irradiación se realizó en el acelerador tipo TANDEM del Centro Atómico Bariloche, como parte de la tesis de maestría de Gonzalo Mogensen, y fue propuesta como un método novedoso para producir cristales superconductores del compuesto  $\text{K}_x\text{FeSe}$  [3]. El interés por este compuesto surge principalmente porque se ha reportado en la literatura que al intercalar iones de K entre los planos de FeSe,  $T_c$  aumenta entre 30 y 40 K respecto a la  $T_c \sim 9 \text{ K}$  medida en FeSe puro [67]. Durante el proceso de irradiación los proyectiles inciden sobre la muestra con una energía a un dado ángulo respecto a la superficie, en este caso 2 MeV, e incidencia normal. A medida que los proyectiles penetran en la muestra, viajan a través de ella interactuando con los átomos que lo componen, perdiendo energía y generando daños en la estructura cristalina. La distancia máxima que pueden recorrer los proyectiles dentro de la muestra depende del tipo de proyectil, la energía de irradiación y la densidad de la muestra.

En la irradiación realizada en la muestra estudiada en esta tesis se buscó que los proyectiles de  $\text{K}^+$  recorrieran una distancia dentro del cristal de FeSe menor al espesor

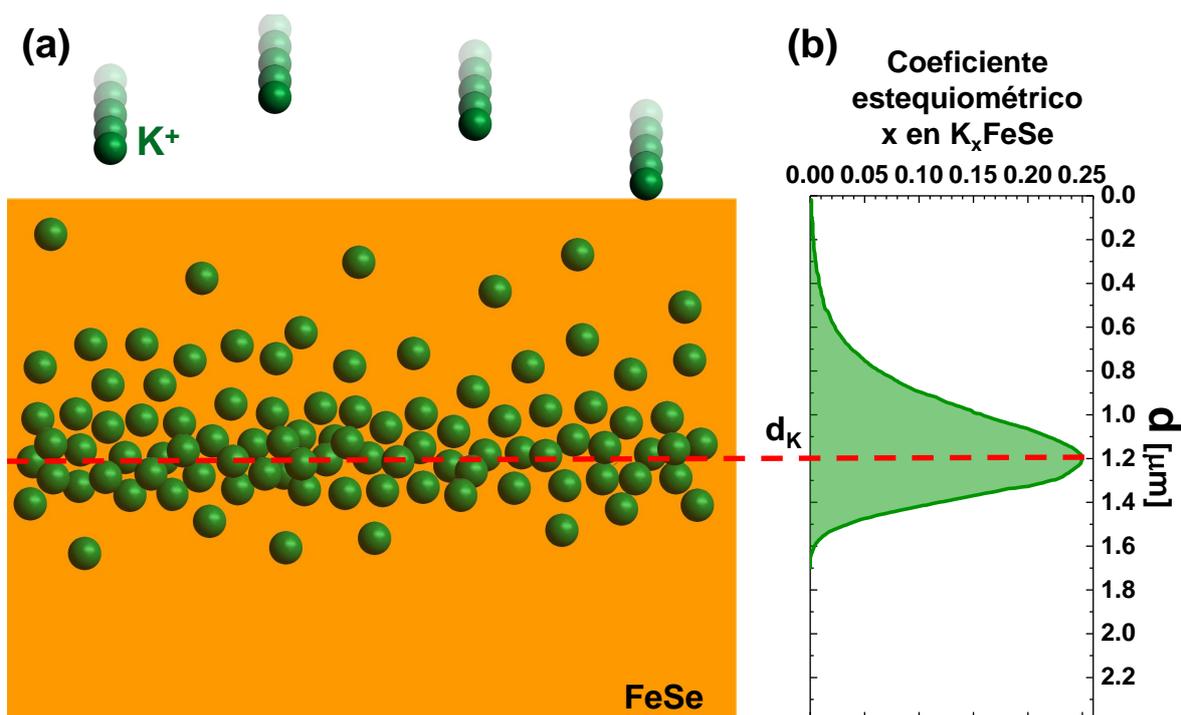


**Figura 3.5:** Dependencia del cociente de los parámetro de red,  $b/a$ , con la temperatura en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ : datos obtenidos con diversas técnicas y mediante las mediciones de topografías STM de esta tesis (puntos azules).

En puntos verdes se muestra el cociente calculado a partir de los valores estimados de  $a$  y  $b$  que fueron obtenidos en cristales de FeSe, del mismo *batch* que los estudiados en esta tesis, mediante mediciones de difracción de neutrones en la Ref. [77]. Los valores de  $a$  y  $b$  utilizados para calcular los datos mostrados con puntos rojos fueron estimados a partir de los resultados de mediciones de difracción de neutrones y rayos X en un cristal de FeSe, que corresponden a datos obtenidos en cristales crecidos en otro grupo [73]. Las líneas punteadas indican la temperatura de transición tetragonal-ortorrómbica,  $T_s$ , para cada caso. Las líneas azules verticales corresponden a las barras de error. En el detalle de la esquina inferior izquierda se muestra un rango más amplio de valores de  $b/a$  para la visualización completa de las barras de error. Éstas borras corresponden a la desviación estándar de los valores de  $a$  y  $b$ .

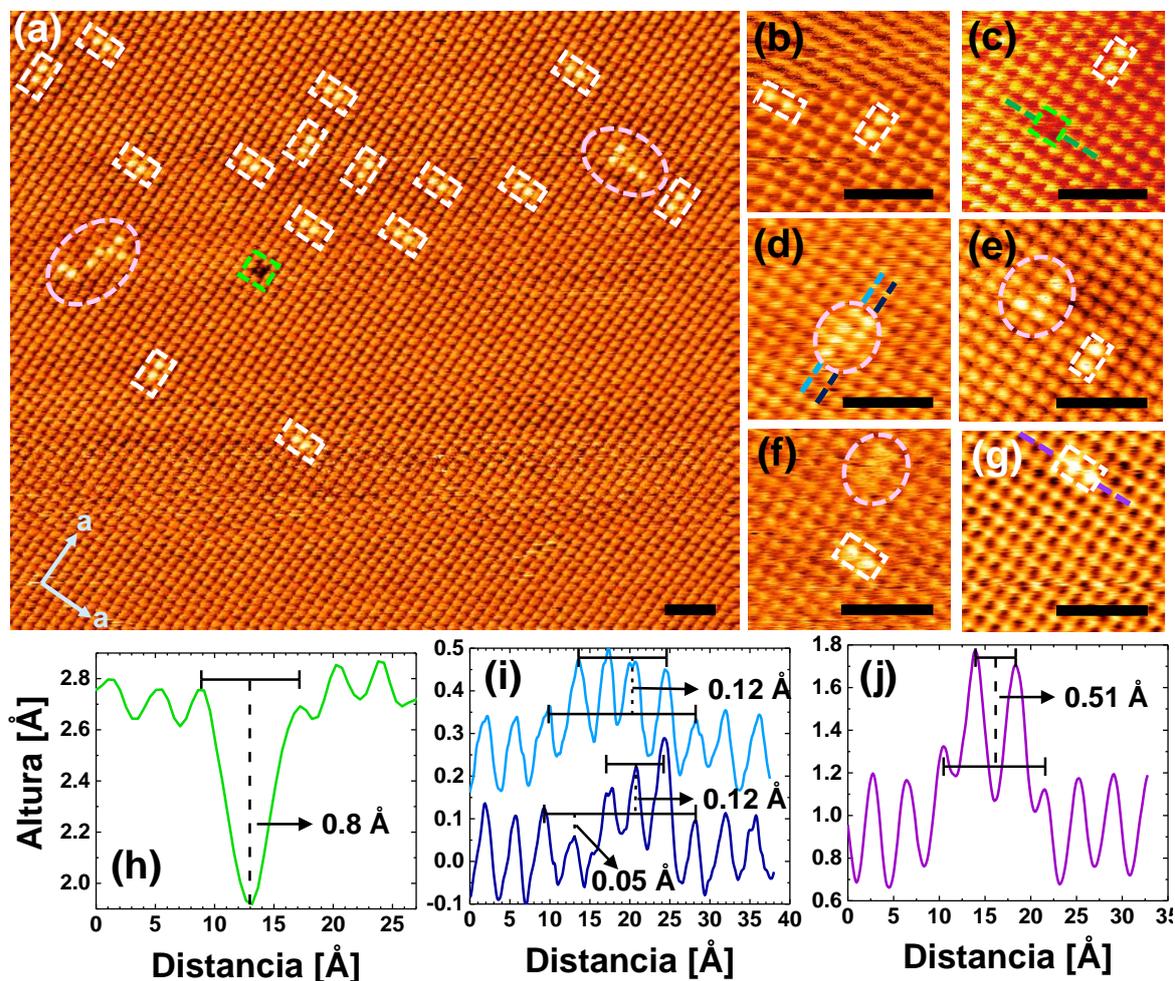
de la muestra, quedándose de esta manera implantados dentro ella, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.6 (a). En esta ilustración se puede observar que la distancia recorrida por los proyectiles dentro de la muestra no es la misma para todos ellos. Durante su trayecto, cada proyectil puede interactuar de manera diferente con los átomos que componen la muestra. Por lo tanto, la cantidad de iones implantados dentro del cristal no es constante con la profundidad. Para estimar el perfil de la implantación de K mostrado en la Fig. 3.6 (b) [3] se realizaron simulaciones con el *software* SRIM [185]. De acuerdo con el perfil simulado, la profundidad a la que se concentra la mayor cantidad de iones implantados es  $d_K = 1.2 \mu\text{m}$  con una composición  $\text{K}_{0.25}\text{FeSe}$ , y la profundidad máxima a la que pueden penetrar los iones es  $\sim 1.6 \mu\text{m}$ .

Para poder realizar las mediciones STM, la muestra irradiada fue clivada *in-situ*.



**Figura 3.6:** (a) Esquema de la implantación de  $K^+$  (esferas verdes) en un cristal de FeSe (rectángulo anaranjado). (b) Perfil de profundidad del coeficiente estequiométrico  $x$ , en  $K_xFeSe$ , para proyectiles de  $K^+$  incidiendo sobre FeSe con una energía de irradiación de 2 MeV, simulado con el *software* SRIM [185]. Figura adaptada de la Ref. [3]. La profundidad en la que se concentra la mayor cantidad de iones implantados,  $d_K$ , se indica con una línea punteada roja en ambos paneles.

La implantación de K debilita la interacción entre los planos de Se, por lo tanto, es probable que el proceso de clivado exponga un plano de Se cercano a  $d_K$ . En las Figs. 3.7 (a)-(g) se presentan topografías STM medidas a temperatura ambiente en la superficie expuesta. Se observa una estructura cristalina similar a la observada en los cristales de FeSe puro. Mayoritariamente, los defectos observados en las topografías son pares de átomos adyacentes alineados tanto en la dirección **a** o **b**, que son más brillantes que el resto. En la figura se resaltan estos defectos con rectángulos de líneas punteadas blancas. La Fig. 3.7 (j) presenta un perfil de altura medido a lo largo de la línea punteada púrpura mostrada en el panel (g). En esta figura se indica la diferencia de altura entre los átomos involucrados en el defecto y los átomos adyacentes a ellos. Se realizó una estadística en 21 pares de estos defectos y se obtuvo que los átomos involucrados tienen una diferencia de altura aparente con los átomos adyacentes de  $\sim 0.5(0.6)$  Å. Este valor es 12.5% mayor al medido en los defectos tipo *dumbbell* en las muestras de  $FeSe_{1-x}S_x$ . Por el momento no podemos afirmar que sean defectos tipo *dumbbell* generados por una vacancia de Fe y su caracterización estructural será abordada posteriormente.



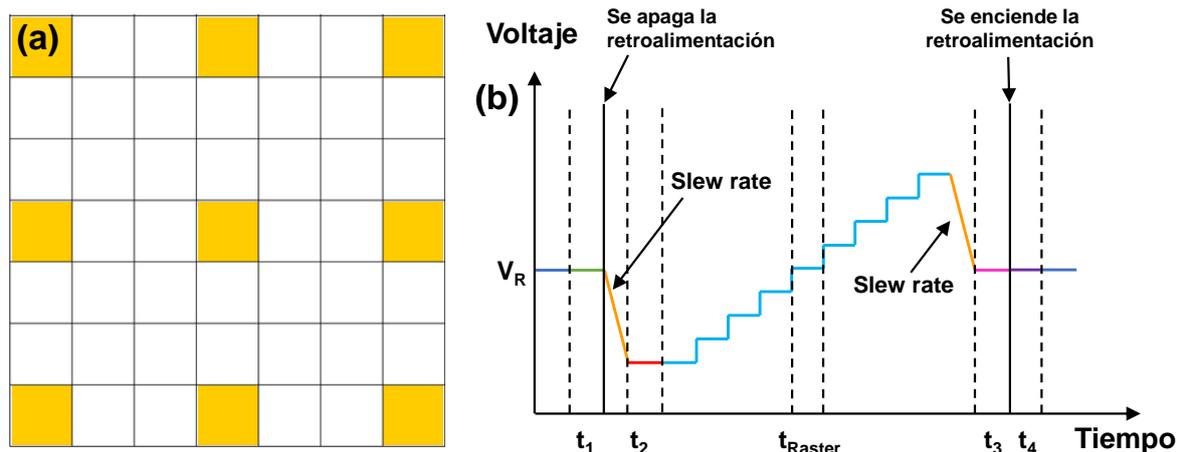
**Figura 3.7:** (a)-(g) Topografías con resolución atómica obtenidas a temperatura ambiente en la superficie de una muestra de FeSe puro irradiada con K a una energía de 2 MeV adquiridas a 0.2 V y 1.2 nA. Se resaltan con rectángulos de líneas punteadas blancas a los átomos en defectos similares a los tipo *dumbbell* observados en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Las elipses de color rosa claro indican las regiones con aglomeraciones de puntos más brillantes. El cuadrado verde resalta una región en la cual se observa una depresión de la altura registrada en esa región. (h) Perfil de altura obtenido en el entorno de una depresión a lo largo de la línea punteada verde indicada en el panel (c). (i) Perfiles de altura adquiridos a lo largo de las líneas discontinuas celeste y azul oscuro indicadas en el panel (d) en la región de un aglomerado de puntos brillantes. (j) Perfil de altura medido a lo largo de la línea discontinua púrpura comprende un par de puntos brillantes adyacentes indicada en (g). En los perfiles se indica la diferencia de altura entre el promedio de las alturas de los átomos involucrados en los defectos y el promedio de las alturas de los átomos adyacentes a ellos.

Otro tipo de defecto detectado en las topografías STM de muestras irradiadas con K consiste en algunas aglomeraciones de pares de defectos conformados por 4 o más puntos brillantes, que fueron resaltadas con elipses color rosa claro en las topografías mostradas en las Figs. 3.7 (a)-(g). La diferencia de altura entre los átomos involucrados en un defecto de este tipo y los átomos adyacentes a ellos, medida en perfiles de alturas como el mostrado en la Fig. 3.7 (i), es  $\sim 0.12\text{\AA}$ . En esta muestra irradiada con K se detectaron además depresiones de la altura, como las resaltadas con cuadrados de líneas punteadas verdes en las Figs. 3.7 (a) y (c). La densidad de estas depresiones es de 0.1 %. La diferencia entre el mínimo local de la altura en estas depresiones y la altura promedio de los átomos consecutivos a ella es  $\sim 0.88 \pm 0.2\text{\AA}$ . Esta diferencia es menor a la observada en las depresiones detectadas en muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0.88\text{\AA}$  contra  $1.3\text{\AA}$ ). Sin embargo, en las depresiones detectadas en la muestra irradiada con K no se detectó un máximo local en la depresión, mientras que en las muestras dopadas con S sí se observa un máximo local. Todos estos tipos de defectos podrían deberse a un átomo de K intercalado en los planos de FeSe y/o a otro tipo de defectos estructurales creados durante el proceso de irradiación. Algunas de estas posibilidades se discutirán en el Capítulo 4.

### 3.4. Propiedades electrónicas a escala atómica

Las mediciones STS permiten obtener información sobre las propiedades electrónicas locales a escala atómica. Esto se logra usualmente al comparar la información obtenida de topografías y mapas de espectroscopía medidos simultáneamente. En el microscopio de barrido túnel utilizado en este trabajo se pueden realizar este tipo de mediciones simultáneas. Es importante mencionar que en este equipo el área comprendida por la ventana de adquisición se divide en una grilla con un número diferente de píxeles para las topografías y los mapas, como se muestra en la Fig. 3.8 (a). En estas mediciones se fija el número de píxeles de la topografía y se indica en el programa de adquisición el intervalo en píxeles para las mediciones de las curvas  $I(V)$ . Mientras que las topografías fueron obtenidas en grillas de  $512 \times 512$  píxeles<sup>2</sup>, la grilla con el mayor número de píxeles en la que se pudo medir un mapa de espectroscopías fue de  $171 \times 171$  píxeles<sup>2</sup>, lo que corresponde a medir curvas  $I(V)$  cada 3 píxeles en la topografía. No pudieron medirse grillas espectroscópicas con mayor densidad de píxeles debido a limitaciones en la tarjeta de adquisición de datos y la electrónica de control del microscopio. Esto representa una pérdida en la resolución espacial de los mapas de espectroscopías respecto a las topografías adquiridas simultáneamente, y constituye una limitación del equipamiento experimental.

La diferencia entre el tamaño de las grillas de la topografía y el mapa de espectroscopía hace que la velocidad a la que se mueve la punta respecto a la muestra varíe



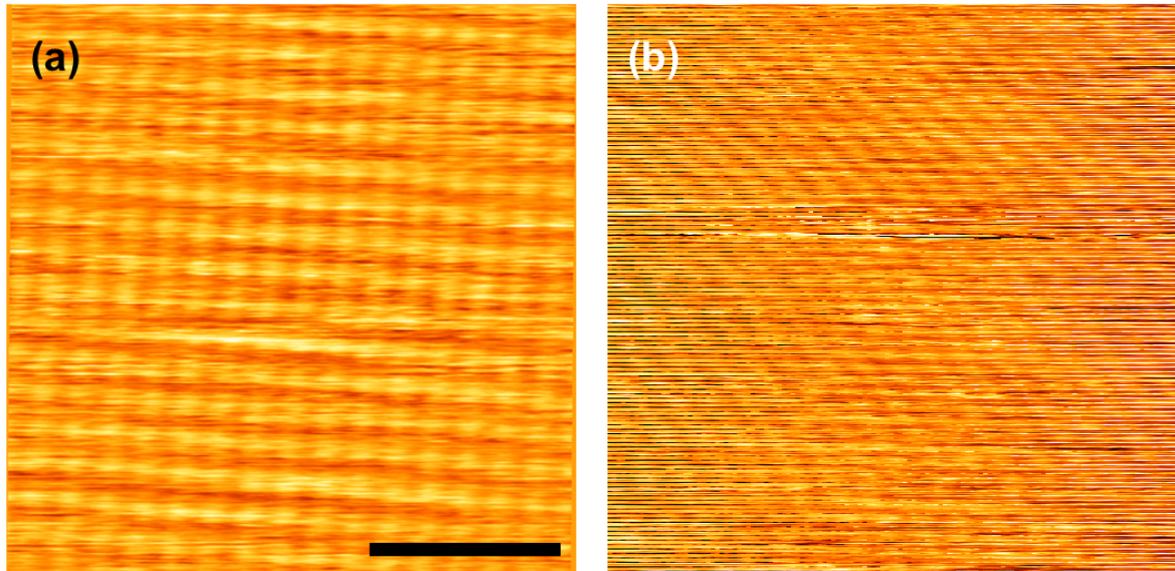
**Figura 3.8:** (a) Representación esquemática de las grillas definidas en mediciones de mapas de espectroscopía en simultáneo con mapas de topografía. La cuadrícula negra corresponde a la grilla utilizada para medir una topografía y los cuadrados amarillos corresponden a los píxeles en los que se mide una curva  $I(V)$ . (b) Diagrama esquemático de los tiempos de adquisición en la medición de una curva  $I(V)$ .

durante todo el tiempo de adquisición del mapa. La punta se mueve de un píxel a otro con la velocidad de barrido definida para la topografía, y en los píxeles donde se miden curvas  $I(V)$  la punta se detiene. Allí se apaga el sistema de retroalimentación, se mide la curva  $I(V)$ , se vuelve a encender el sistema de retroalimentación, y después la punta vuelve a moverse al siguiente píxel con la velocidad de barrido. La punta se quedará en el mismo sitio detenida el tiempo que tarde el proceso de medir la curva  $I(V)$  y entre más lento sea este proceso, más tiempo se quedará la punta detenida.

En la Fig. 3.8 (b) se muestra una representación esquemática del procedimiento seguido por el programa para medir una curva  $I(V)$ . La punta se mueve a un lugar específico de la superficie con la velocidad establecida para la adquisición de las topografías. Una vez en este lugar, la punta espera un tiempo  $t_1$  con el lazo de retroalimentación encendido para regular allí una corriente  $I_R$  a un voltaje de regulación  $V_R$ . Después de que transcurre el tiempo  $t_1$  el lazo de retroalimentación se apaga y el voltaje disminuye hasta el primer valor especificado para medir la curva  $I(V)$  tomando el tiempo dado por una rampa de  $V$  versus  $t$  que en las mediciones STM se denomina típicamente *slew-rate*. Una vez alcanzado este valor, se espera un tiempo  $t_2$  para alcanzar condiciones estables antes de la primera medición. Luego de esperar  $t_2$ , el primer punto de la curva  $I(V)$  se adquiere después de un tiempo de espera, promediando durante un tiempo de medición. La suma de los tiempos de espera y de medición de la curva  $I(V)$  se llama  $t_{\text{Raster}}$  y es el tiempo que el *software* del STM permite controlar. Al terminar este tiempo se aumenta el valor del voltaje hasta el valor definido para el segundo punto. Cuando se alcanza este valor de voltaje, el equipo espera nuevamente un tiempo antes de realizar la medición para el segundo valor de tensión de la curva  $I(V)$  o espectro. Este proceso se repite para todos los puntos de la curva  $I(V)$  y una vez

terminado de medir el último voltaje se disminuye al valor de regulación con la misma rampa *slew-rate* ajustada mediante el *software* de medición. Posteriormente, el equipo espera un tiempo  $t_3$  antes de encender de vuelta el lazo de retroalimentación. Una vez encendido el lazo, se espera un tiempo  $t_4$  para estabilizar el sistema en las condiciones de regulación para la topografía y después se pasa al siguiente píxel para medir algunos píxeles de topografía y luego otro píxel de espectroscopía. El tiempo total requerido para la medición de los mapas de espectroscopía es más sensible al número de puntos en la curva  $I(V)$  y al *slew-rate* que a los otros parámetros. Usualmente los valores utilizados en esta tesis fueron  $t_1 = t_3 = t_4 = 1$  ms,  $t_2 = 2$  ms,  $t_{\text{Raster}} = 4$  ms y una rampa de 1000 V/s. Típicamente el tiempo de medición de un mapa de espectroscopía en el microscopio utilizado en esta tesis no es menor a 1 h. Adicionalmente, se emplean del orden de 2 horas para estabilizar en *drift* y garantizar que durante la adquisición del mapa el movimiento de la punta respecto a la muestra debido al *drift* térmico sea mínimo.

El cambio en la velocidad a la que se mueve la punta respecto a la muestra durante la adquisición del mapa se vuelve una dificultad al momento de realizar las mediciones debido a que el *drift* térmico en este equipo es considerable. Como se mencionó en la sección 2.1, el método de enfriamiento utilizado propicia que exista un movimiento relativo entre la punta y la muestra debido al *drift*. El equipo está acondicionado para compensar el *drift* mediante el panel de *drift compensation* en el programa que controla los parámetros de medición. En este panel se ingresan los valores de las componentes de la velocidad a la cual se mueve la ventana de adquisición respecto a la muestra. El proceso de compensación del *drift* se hace de forma iterativa siguiendo el desplazamiento de alguna característica en la superficie de la muestra en la ventana de adquisición, como se mostró en la Fig. 2.5. A partir del desplazamiento de esa característica y el tiempo en el que ocurrió, el programa calcula los valores de las componentes de la velocidad a la que debe moverse la punta para compensar el *drift*, llamados los vectores de compensación del *drift* y expresados en nm/s. Se suele lograr una buena compensación del *drift* en mediciones de topografías a una velocidad de escaneo constante después de más de dos horas ya que la velocidad del *drift* varía con el tiempo. Este método de compensación del *drift* funciona si la velocidad de desplazamiento de la punta con respecto a la muestra debido al *drift* térmico es constante en el tiempo, pero si la misma es variable hay que corregir la velocidad de *drift* en cada momento. Este proceso no puede realizarse en el medio de un mapa de espectroscopía ya que el *software* no lo permite. En este tipo de mediciones, este método de compensación de drift deja muchas veces de ser adecuado por la variación en la velocidad de escaneo, debido a que en los píxeles en que se mide un espectro la velocidad es mucho menor que en aquellos en los que no se mide un espectro. Por lo tanto, las topografías medidas simultáneamente con los mapas espectroscópicos pueden verse severamente distorsionadas por el *drift*, al grado

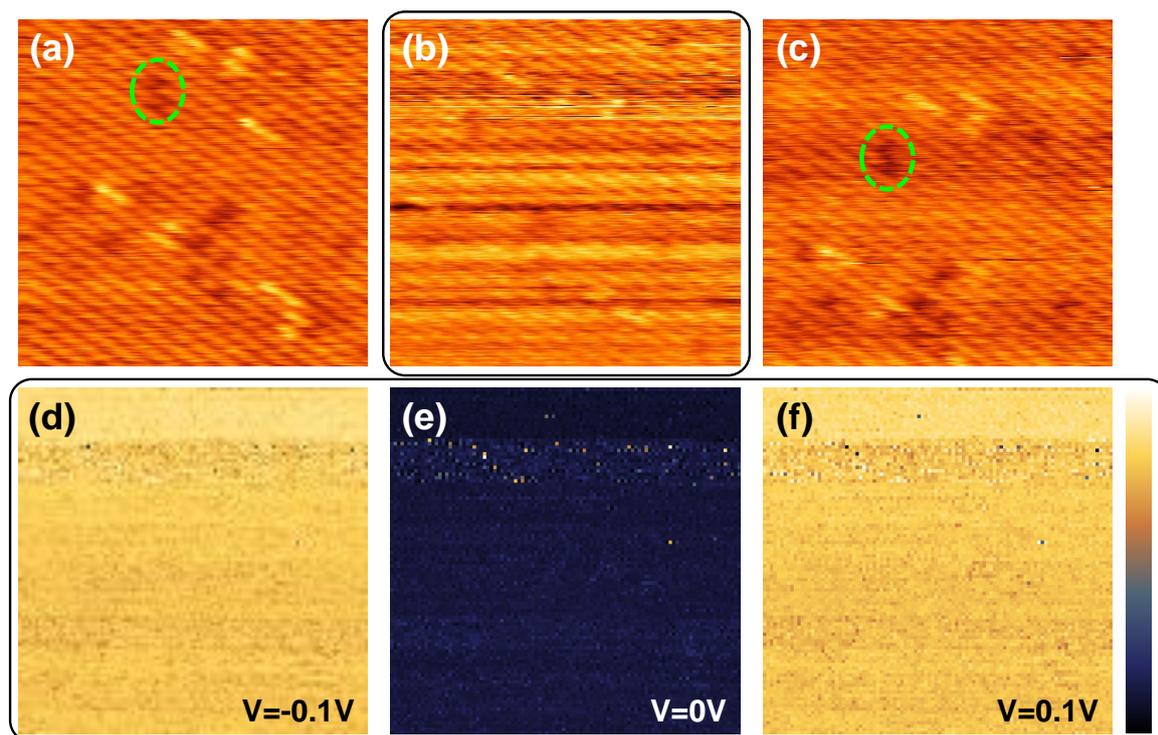


**Figura 3.9:** Mediciones de topografías (a) antes y (b) durante la medición de un mapa de espectroscopía en una muestra de FeSe a 300 K, en la misma área. Las condiciones de regulación fueron 0.2 V y 1 nA a una velocidad de escaneo de 39 nm/s. El mapa de espectroscopía fue medido con una grilla de  $171 \times 171$  píxeles<sup>2</sup>. La barra negra corresponde a 2 nm.

de perder la resolución atómica.

En la Fig. 3.9 (a) se presenta una topografía medida en la superficie de un cristal de FeSe a temperatura ambiente con una corriente túnel de 1 nA y un voltaje de 0.2 V. En esta imagen no se observan deformaciones debido al *drift* ya que se logró una buena compensación. Esta imagen pudo ser adquirida después de 2 horas de compensación de *drift*. Este tiempo incrementa considerablemente al disminuir la temperatura. Inmediatamente después de la medición de esta topografía, se realizó un mapa de espectroscopía con una grilla de  $171 \times 171$  píxeles<sup>2</sup> en el que se midió una curva  $I(V)$  cada tres píxeles de la topografía de  $512 \times 512$  píxeles<sup>2</sup>. En el primer píxel se mide una curva  $I(V)$ , después la punta pasa al siguiente píxel y mide sólo la topografía en dos píxeles más antes de detenerse y volver a medir otra curva  $I(V)$ . Una vez terminada la primera línea, la punta escanea dos líneas en modo topografía, y al iniciar la tercera línea se vuelve a detener para medir otra curva  $I(V)$ . El cambio de velocidad al medir píxeles en una línea de barrido o en las líneas contiguas genera una deformación que no puede ser corregida mediante la compensación del *drift*, tal como permite realizarlo el *software* del equipo y que fue explicado en el párrafo previo. Por ejemplo, la Fig. 3.9 (b) muestra un ejemplo de esto. Peor aún, en la gran mayoría de las mediciones este tipo de deformación no permitió distinguir la red atómica en la topografía. Por ello se optó por seguir el protocolo de medición no estándar que se describe a continuación para los mapas de espectroscopías.

Una manera de tratar de obtener algún tipo de indicio sobre la información topográfica con resolución atómica durante las mediciones de mapas de espectroscopías



**Figura 3.10:** Mediciones de topografías y espectroscopías en una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  en un área de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  a una temperatura de 153 K. Las condiciones de regulación fueron 0.2 eV y 1.2 nA a una velocidad de escaneo de 48 nm/s. Las topografías fueron adquiridas (a) antes, (b) durante y (c) después de una medición de un mapa de espectroscopía. Las imágenes de topografías fueron obtenidas en una grilla de  $512 \times 512$  píxeles<sup>2</sup>. Mapas de conductancia,  $dI/dV$ , adquiridos simultáneamente con la topografía mostrada en el panel (b) a un valor de voltaje de bias de (d) -0.1 V, (e) 0 V y (f) 0.1 V. Los mapas fueron medidos en una grilla de  $103 \times 103$  píxeles<sup>2</sup>. En los paneles (a) y (b) se resalta con un círculo de líneas punteadas verdes una característica particular en la topografía que se desplazó durante la adquisición del mapa de conductancia.

es comparar las topografías previa y posterior a la medición del mapa, y hacer alguna correlación del desplazamiento que tuvo la ventana de adquisición durante la medición del mapa. Por ello, se optó por obtener primero topografías con resolución atómica con el *drift* compensado, medir un mapa de espectroscopía durante horas, e inmediatamente después adquirir una topografía para realizar la comparación. Por supuesto, esta metodología no permite obtener información sobre la densidad de estados local con resolución atómica.

En las Figs. 3.10 (a), (b) y (c) se muestra un ejemplo de una secuencia de topografías medidas antes, durante y después de un mapa, respectivamente. En la topografía del panel (a) se distinguen algunos defectos tipo *dumbbell* (regiones más brillantes) y zonas oscuras asociadas al dopaje con S. Estas características parecen reproducirse en la topografía medida después del mapa, mostrada en el panel (c) de esta figura. Por ejemplo, en la topografía mostrada en (a) se resalta con un círculo de líneas punteadas verdes una característica compuesta por dos zonas oscuras que parece repetirse en el panel (c). El desplazamiento de la posición de esta característica en las topografías medidas antes y después de adquirir el mapa de conductancia, paneles (a) y (c), es

aproximadamente 2 nm, que equivale a  $\sim 5.2$  parámetros de red. Desplazamientos de la región estudiada de este tipo, debidos al *drift* térmico, se observaron siempre en las topografías medidas antes y después de adquirir un mapa de conductancia. Estos desplazamientos, del orden de nm, no se pudieron evitar a pesar de que el mapa de conductancia se midiese rápidamente (30 minutos).

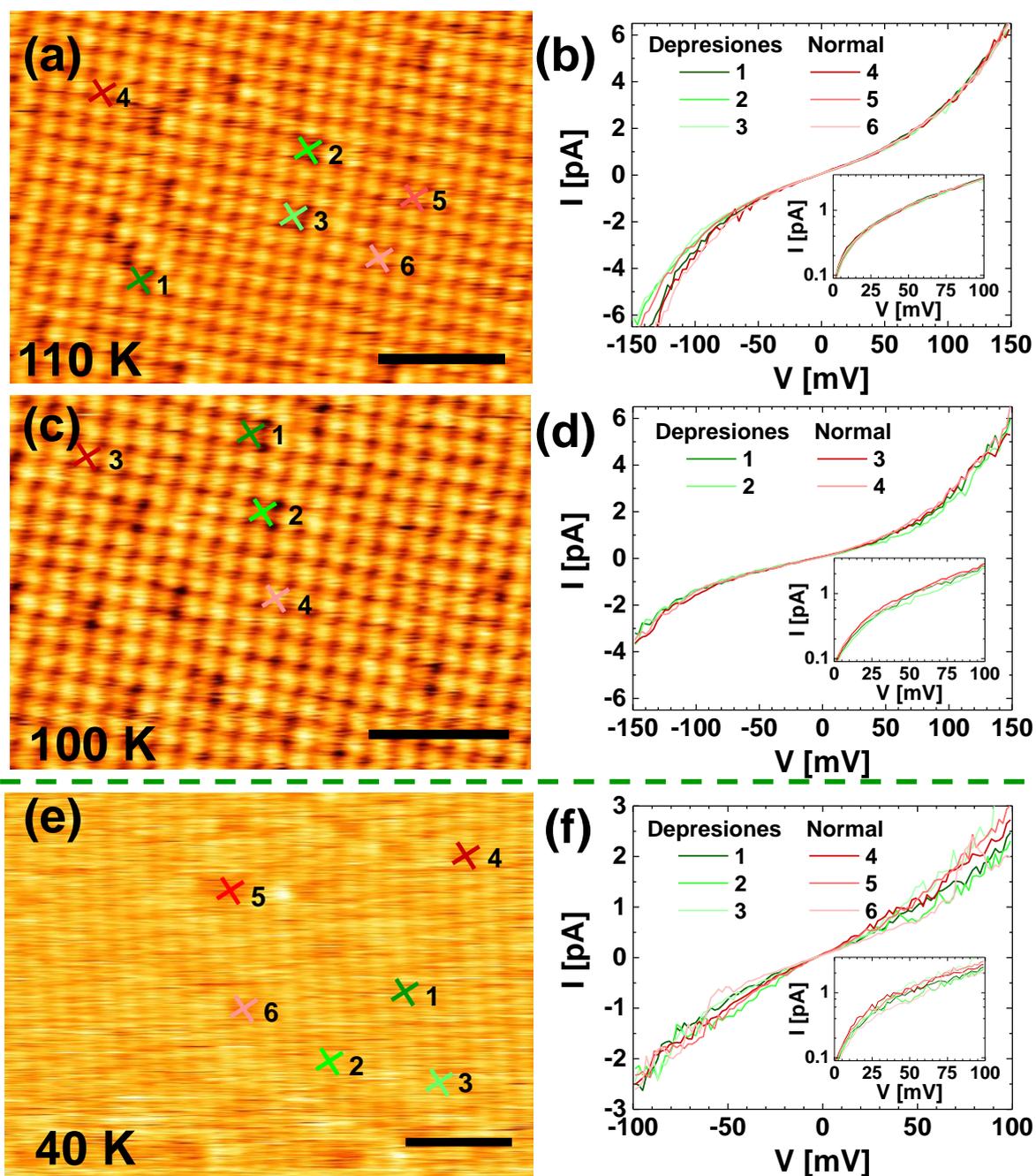
En la topografía adquirida simultáneamente con el mapa de conductancia, Fig. 3.10 (b), es posible distinguir algunas líneas de átomos y características en la región estudiada. Sin embargo, este es un ejemplo muy peculiar, ya que en la mayoría de las mediciones no fue posible distinguir características de la superficie en las topografías medidas en simultáneo con los mapas. Posiblemente esta buena resolución en la topografía se deba a que este mapa fue obtenido con una grilla de píxeles poco densa ( $103 \times 103$  píxeles<sup>2</sup>) y con pocos puntos en las curvas  $I(V)$  (31 puntos por curva en un rango de -0.15 a 0.15 V). En estas condiciones el mapa fue medido en aproximadamente 30 minutos, correspondiente a un valor de barrido promedio de 0.056 nm/s, que es mucho menor a la velocidad de barrido de la topografía, 48 nm/s. Al medir mapas de conductancia con estas condiciones se aumenta la probabilidad de que en las topografías adquiridas simultáneamente se logre tener resolución atómica, pero esto no se puede garantizar, ya que en estas mediciones influye mucho el nivel de ruido, especialmente mecánico, en las inmediaciones del equipo.

En la Figs. 3.10 (d), (e) y (f) se muestran los mapas de conductancia,  $dI/dV$ , para valores de voltaje de bias de -0.1, 0 y 0.1 V. Estos mapas de colores se obtuvieron al derivar numéricamente las curvas  $I(V)$  en cada píxel. No se observaron variaciones de la conductancia túnel tanto en el entorno de los defectos tipo *dumbbell* (zonas brillantes en la topografía) ni en el de las regiones más oscuras asociadas al dopaje con S. Esto probablemente se deba a la poca resolución en energía de las curvas  $I(V)$  utilizadas para calcular la derivada. En esta medición las curvas se adquirieron con un paso de 0.05 V en un rango de -0.15 a 0.15 V. Tanto el paso como el rango de voltaje son valores muy grandes para observar variaciones a nivel local. Usualmente, para observar variaciones de la densidad electrónica local en superconductores con *gaps* en el rango de algunos meV, como es el FeSe con  $\Delta = 1.5 - 4$  meV [117], se miden curvas  $I(V)$  con pasos dos o tres ordenes de magnitud más pequeños y cubriendo un rango de sólo algunas decenas de meV. Para observar variaciones de la densidad electrónica a nivel local se deberían realizar mediciones de curvas  $I(V)$  con un mayor número de puntos (pasos de voltaje del orden de  $10^{-2}$  mV), y para poder relacionar estas variaciones con las características de la superficie sería conveniente que tanto el mapa de espectroscopía como la topografía medida simultáneamente se adquirieran con la misma grilla o, en el caso de tener grillas diferentes, que por lo menos se pudiesen distinguir estas características en la topografía. Las limitaciones que impidieron este último requerimiento fueron previamente discutidas. A continuación mencionaremos las limitaciones expe-

rimentales por las cuales no fue posible adquirir mapas de espectroscopía con curvas  $I(V)$  más densas en un rango más pequeño de voltaje con el equipo utilizado durante esta tesis.

Antes que nada, es importante recordar y mantener presente que cualquier aumento en el tiempo de adquisición de los mapas es contraproducente por el *drift* térmico, ya que se generan deformaciones en las topografías que generalmente impiden distinguir las características de la superficie medida, como se mencionó anteriormente. El aumento del número de puntos en las curvas  $I(V)$  conlleva a un crecimiento significativo del tiempo necesario para la adquisición del mapa de espectroscopía. Por ejemplo, un mapa con una grilla de  $171 \times 171$  píxeles<sup>2</sup> y curvas  $I(V)$  con 31 puntos en el rango de -150 a 150 V se adquiere en aproximadamente 75 minutos. Si medimos mapas en esa misma grilla pero tomando 51 puntos en cada curva  $I(V)$ , el tiempo de adquisición aumenta a 110 minutos. Una manera de acortar este aumento significativo del tiempo de adquisición sería medir curvas  $I(V)$  con una densidad de puntos baja, por ejemplo 31 puntos por curva, y acortar el rango en el que se miden. Para lograr una resolución del orden de  $10^{-2}$  mV con este número de puntos las curvas  $I(V)$  deberían ser medidas en un rango de no más de 3 mV. En este caso hipotético el primer punto de la curva se mediría a 1.5 mV. Esto implicaría que para medir cada curva  $I(V)$  el equipo tendría que pasar del voltaje de regulación  $V_R$ , que en el microscopio utilizado en esta tesis no debe ser menor a 100 mV ya que se corre el riesgo de que la punta choque contra la muestra, a 1.5 mV sin desestabilizarse. Para lograr esto se requeriría una rampa *slew-rate* muy larga que inevitablemente aumentaría el tiempo de adquisición del mapa, que es lo que desde el inicio se busca evitar. Otra limitación en las mediciones de espectroscopía realizadas en este equipo es que el paso en voltaje en las curvas  $I(V)$  no puede ser menor a 1 mV por una falta de precisión en la electrónica del microscopio. Las mediciones mostradas en esta tesis son los mejores resultados que pudimos obtener después de muchos intentos y deben ser tomados como un antecedente de los límites experimentales encontrados en este equipo.

A pesar de estas limitaciones técnicas, tratamos de caracterizar las propiedades electrónicas a nivel local de los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Se optó por medir curvas  $I(V)$  en lugares específicos de la superficie con una densidad de puntos en tensión mayor a las utilizadas en las mediciones de mapas de espectroscopía. Las curvas fueron adquiridas a diferentes temperaturas para tratar de observar cambios electrónicos a nivel local tanto en las fases tetragonal y ortorrómbica, como así también a una temperatura cercana a la temperatura de transición estructural,  $T_s \sim 90$  K. En las Figs. 3.11 (b), (d) y (f) se muestran curvas  $I(V)$  medidas a 110, 100 y 40 K, respectivamente, en regiones asociadas a defectos observados en la superficie de la muestra, curvas en diferentes tonos de rojo etiquetadas como depresiones, y en regiones alejadas de los defectos, curvas verdes etiquetadas como normales. A la derecha de cada set de curvas se muestra la topogra-



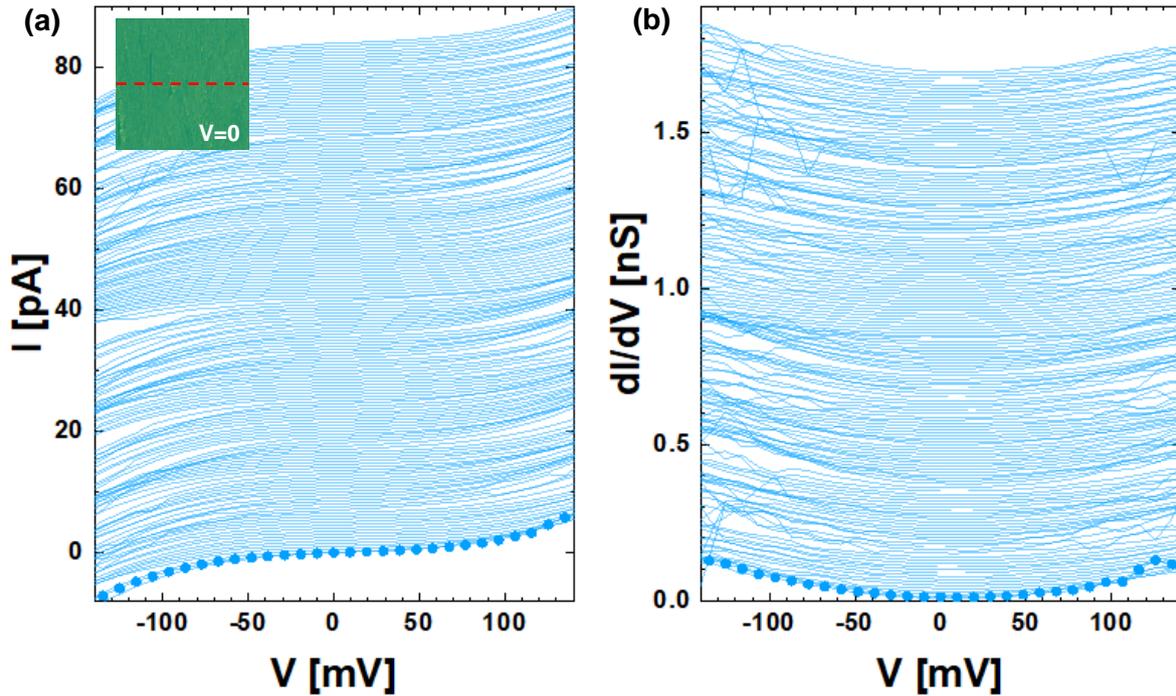
**Figura 3.11:** Topografías de STM de la superficie de cristales de FeSe dopado con S medidas a (a) 110, (c) 100 y (e) 40 K. Las condiciones de regulación fueron 0.2 V y 1.2 nA. La velocidad de barrido para las imágenes medidas a 110 y 100 K fue de 48 nm/s, y para la adquirida a 40 K fue 27 nm/s. La barra negra corresponde a 2 nm. Las curvas  $I(V)$  mostradas en los paneles (b) y (d) corresponden al promedio de cinco curvas adquiridas en los sitios indicados con “x” y números en (a) y (c), respectivamente. Estas curvas fueron obtenidas con 101 puntos en el rango de -150 a 150 mV. Las curvas presentadas en (f) corresponden a una sola curva medida en las posiciones indicadas en el panel (e). Estas curvas fueron medidas con 100 puntos en un rango de -100 y 100 mV. Las curvas medidas en regiones oscuras, denominadas como depresiones en la leyenda, se muestran en la gama de rojos, y las adquiridas en sitios sin un cambio aparente de altura respecto a los átomos adyacentes, llamadas normales, se presentan en la gama de verdes. La línea verde punteada que divide los cuatro paneles superiores de los dos inferiores, resalta que las mediciones mostradas en los paneles (e) y (f) se realizaron en la fase ortorrómbica,  $T < T_s$ , y las otras en la fase tetragonal,  $T > T_s$ .

fía de la superficie y los sitios donde fueron medidas estas curvas  $I(V)$ . Estos últimos se indican con una “x” del mismo color en las topografías mostradas en las Figs. 3.11 (a) (c) y (e) para 110, 100 y 40 K, respectivamente. A la derecha de cada cruz se indica un número que se corresponde con los mostrados en la leyenda de las Figs. 3.11 (b), (d) y (f) para cada temperatura. Las curvas presentadas en las Figs. 3.11 (b), (d) corresponden a un promedio de 5 curvas medidas en el mismo sitio, en un rango de -150 a 150 mV con un paso en voltaje de 3 mV. Por otro lado, las curvas presentadas en la Fig. 3.11 (f), corresponden a una sola curva  $I(V)$  medida en cada sitio, en un rango de -100 a 100 mV con un paso de voltaje de 2 mV.

Las curvas  $I(V)$  mostradas en la Fig. 3.11 tienen un paso en voltaje tres veces menor a las medidas en mapas de espectroscopía. Pese a esta disminución, no se detectaron diferencias significativas que superasen el nivel de ruido de la medición entre las curvas medidas sobre y fuera de los defectos. Para detectar diferencias sutiles que pudiesen pasar desapercibidas en la escala a la que se presentan las curvas  $I(V)$  graficamos estos mismos datos en una escala log-lineal, como se muestra en los detalles de las Figs. 3.11 (b), (d) y (f). Sin embargo, aún en esta escala las curvas medidas en diferentes regiones de la superficie presentan la misma forma funcional dentro del nivel de ruido. En el rango de -50 a 50 mV, todas las curvas  $I(V)$  siguen una dependencia lineal creciente con el voltaje, como se espera para un metal. Para valores de voltaje fuera de este rango, las curvas  $I(V)$  se alejan de este régimen lineal y se observa un aumento de la pendiente tanto a valores positivos como negativos.

A partir de las curvas  $I(V)$  mostradas en la Fig. 3.11 se puede concluir que, en las condiciones de medición accesibles con el microscopio utilizado en esta tesis, no se observa ningún cambio significativo en las propiedades electrónicas locales a escala atómica en el rango de 40 a 300 K: dentro del nivel de ruido de la medición las curvas  $I(V)$  son similares independientemente del sitio en el que sean adquiridas. Sin embargo, al comparar el comportamiento de las curvas obtenidas a diferentes temperaturas se observa un cambio en la pendiente de las curvas  $I(V)$  en el rango de -150 a 150 mV. Por lo tanto, optamos por estudiar las propiedades electrónicas mediante curvas de conductancia  $dI/dV$  en función de la temperatura. Además, como no se detectaron diferencias significativas entre curvas  $I(V)$  medidas sobre y fuera de los defectos de la superficie, tanto en las curvas presentadas en la Fig. 3.11 como en los mapas de espectroscopía, decidimos promediar todas las curvas  $I(V)$  adquiridas en los mapas y derivar numéricamente esta curva promedio. Las curvas medidas en mapas de espectroscopía para cada temperatura representan una gran cantidad de datos, ya que la grilla máxima utilizada para medir los mapas de espectroscopía fue de  $100 \times 100$  píxeles<sup>2</sup>, es decir, mínimamente se adquirieron 10000 curvas  $I(V)$  por cada mapa medido.

Un ejemplo del volumen de datos se muestra en la Fig. 3.12. En el detalle del panel (a) de esta figura se presenta un mapa de conductancia de  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup> medido a  $V_b = 0$



**Figura 3.12:** (a) Traza de curvas  $I(V)$  medidas en un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  a 85 K. Detalle: Mapa de conductancia a  $V = 0$  medido en un área de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  con una grilla de  $170 \times 170$  píxeles<sup>2</sup>. Se indica con una línea punteada roja el renglón central, a lo largo del cual se obtuvieron las curvas mostradas en el panel principal. Las condiciones de regulación durante la medición fueron 0.2 mV, 1.2 nA y una velocidad de barrido de 32 nm/s. Estas curvas  $I(V)$  fueron derivadas numéricamente para calcular las curvas de conductancia,  $dI/dV$ , mostradas en (b). La primera curva en cada panel se muestra con puntos para resaltar la resolución en voltaje de todas las curvas. Para mayor claridad las curvas  $I(V)$  y  $dI/dV$  fueron desplazadas verticalmente 0.5 pA y 0.01 nS, respectivamente.

en un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  a 85 K. Este mapa se calculó derivando numéricamente las curvas  $I(V)$  medidas en una grilla de  $170 \times 170$  píxeles<sup>2</sup> con 31 puntos en el rango de -150 a 150 mV. Sobre este mapa se superpuso una línea roja punteada que resalta el renglón central a lo largo del cual se midieron las 170 curvas  $I(V)$  mostradas en la Fig. 3.12 (a). En esta gráfica se muestra con puntos la primera curva  $I(V)$  medida en este renglón, con la finalidad de resaltar la cantidad de puntos (31) y el paso en voltaje ( $\sim 9.6 \text{ mV}$ ) en cada una de ellas. Cada una de estas curvas fue derivada numéricamente para obtener las curvas  $dI/dV$  mostradas en la Fig. 3.12 (b). Se observa que tanto las curvas  $I(V)$  como sus derivadas son muy similares en la región de voltajes muy cercanos a 0, y que empiezan a diferir para  $|V| > 50 \text{ mV}$ , en particular para voltajes negativos. Esto podría deberse a alguna inestabilidad en la electrónica del equipo al pasar del voltaje de regulación (200 mV) al primer voltaje de bias en las curvas  $I(V)$  (-150 mV).

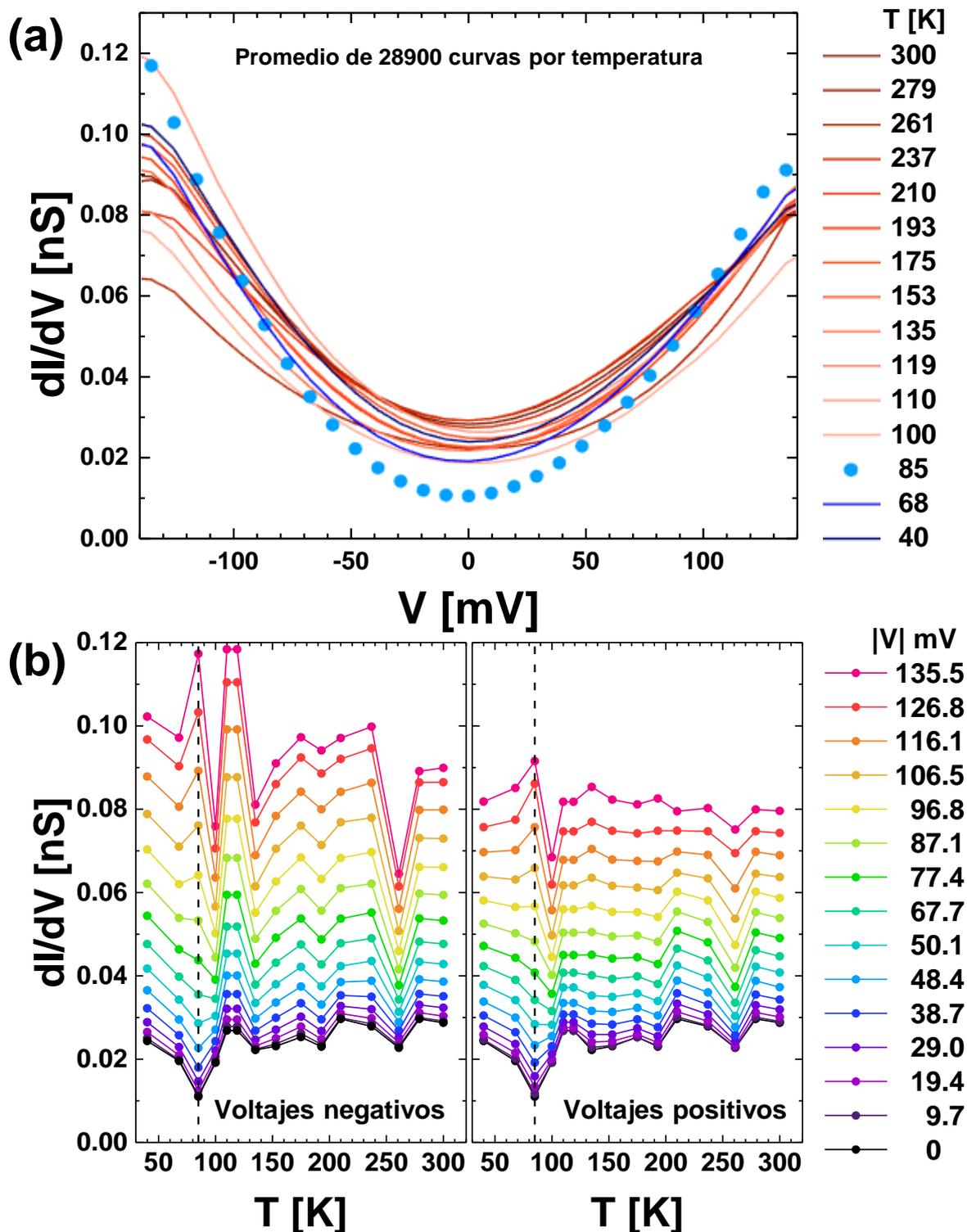
En la Fig. 3.13 (a) se muestran las curvas de conductancia,  $dI/dV$  obtenidas a diferentes temperaturas en el rango de 40 a 300 K. Se promediaron 28900 curvas  $I(V)$ , por temperatura, adquiridas en mapas de espectroscopía de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . Todas las curvas fueron adquiridas en el rango -150,150 mV con un paso de 9.7 mV. Para todas las

temperaturas las curvas  $dI/dV$  tiene un decaimiento monótono para  $V < 0$ , con un mínimo en  $V = 0$  y un comportamiento monótono creciente para  $V > 0$ . Además, algunas curvas presentan una ligera asimetría respecto a  $V = 0$ . Si bien no se detecta que las curvas  $dI/dV$  sigan una tendencia al aumentar la temperatura de 40 a 300 K, se observa que la curva a 85 K, cerca de la transición estructural ( $T_s \sim 85$  K) tiene un comportamiento distinto a las demás. Esta diferencia entre la evolución de la curva  $dI/dV$  a 85 K y las otras temperaturas se puede visualizar en la Fig. 3.13 (b). En esta figura se muestra el valor de la conductancia en función de la temperatura para valores fijos de voltaje negativos (panel izquierdo) y positivos (panel derecho). La forma de las curvas al cambiar el voltaje de bias es similar en todo el rango de temperaturas, excepto a 85 K. En el rango de voltajes  $|V| > 97$  mV, las curvas tienen un máximo local a 85 K, y para  $|V| < 58$  mV las curvas presentan un mínimo local a esta temperatura.

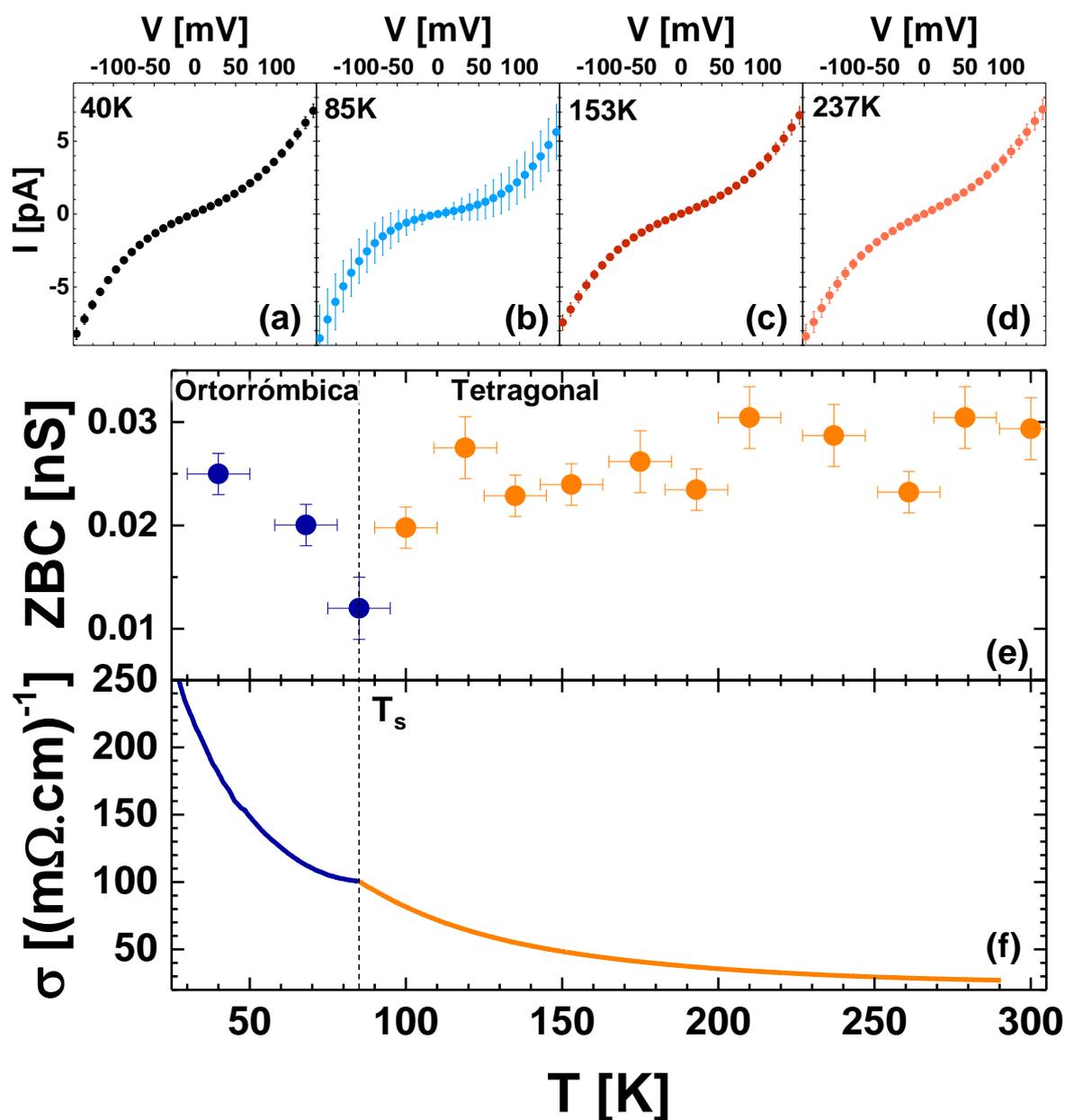
En las Figs. 3.14 (a)-(d) se muestran las curvas  $I(V)$  promedio (puntos) y su desviación estándar (barras de error), calculadas a diferentes temperaturas tanto en la fase tetragonal como en la ortorrómbica. Una forma de tener en cuenta la dispersión de las curvas  $I(V)$  en el cálculo de la conductancia a voltaje  $V = 0$ , ZBC por sus siglas en inglés *zero-bias conductance*, es realizar un ajuste de la curva  $I(V)$  promedio en torno a  $V = 0$  por una recta, considerando la desviación estándar, en un rango donde la curva describa un comportamiento lineal. El valor de la pendiente de la recta ajustada corresponde entonces a la ZBC.

En la Fig. 3.14 (e) se muestra la evolución de la ZBC en función de la temperatura obtenida a partir de los ajustes de las curvas  $I(V)$  promedio en el rango de  $|V| < 40$  mV. A temperatura ambiente,  $ZBC = 0.0294 \pm 0.003$  nS. Al enfriar, este valor se mantiene constante dentro del error hasta  $T = 110$  K. En las cercanías de la transición estructural el valor de la conductancia disminuye y a  $T_s = 85$  K alcanza un valor mínimo de  $0.012 \pm 0.003$  nS. En la fase ortorrómbica la ZBC aumenta monótonamente al disminuir la temperatura y a 40 K alcanza un valor de  $0.025 \pm 0.002$  nS. La temperatura a la que se registra un mínimo en la ZBC,  $T \sim 85$  K es aproximadamente la misma a la que la conductividad medida en el *bulk*,  $\sigma = 1/\rho$  presenta un quiebre, ver Fig. 3.14 (f). Esta curva fue calculada a partir de los datos de resistencia mostrados en la Fig. 3.1 (a).

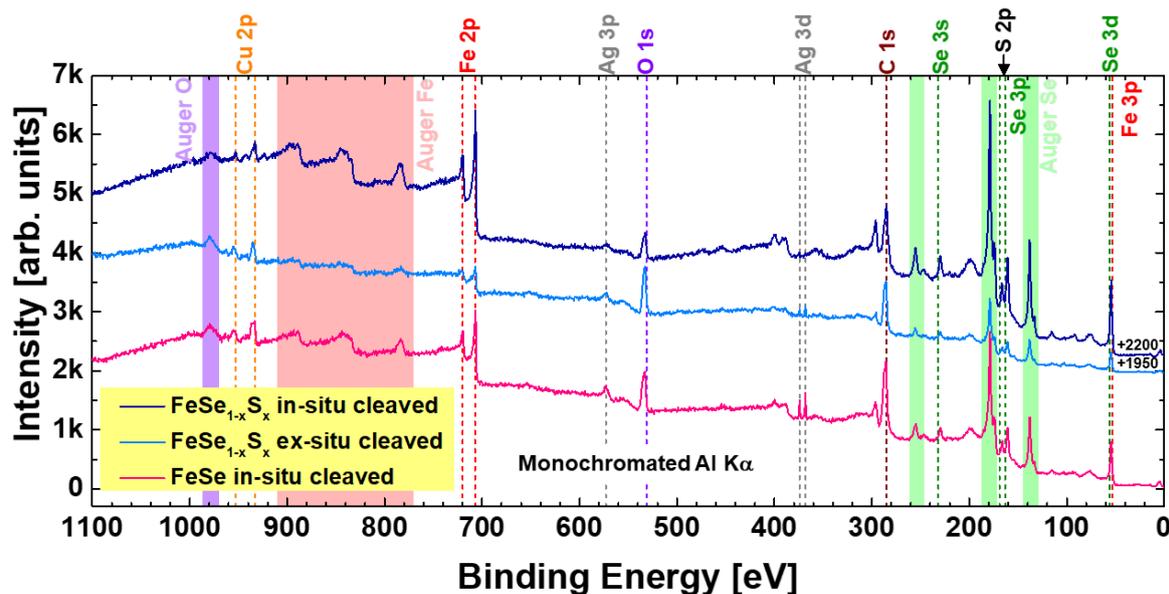
La ZBC es proporcional a la densidad de estados en el nivel de Fermi de la muestra y la punta. Considerando que esta última es constante en el rango de temperatura de 40 a 300 K, la dependencia de la ZBC con la temperatura se puede relacionar con cambios en la densidad de estados en el nivel de Fermi de la muestra. Resultados obtenidos mediante un modelo de dos bandas [79, 186] y experimentos de ARPES [187] indicaron que para temperaturas  $T \geq T_s$  los orbitales  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  se degeneran. Por lo tanto, el mínimo observado en la ZBC podría estar relacionado con el cambio en la estructura de bandas de los orbitales  $3d$  del Fe a  $T_s$ . Para corroborar esta afirmación es necesario hacer cálculos teóricos que exceden al objetivo de esta tesis.



**Figura 3.13:** (a) Curvas de conductancia,  $dI/dV$ , en el rango de 40 a 300 K, en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Cada curva fue calculada a partir de la derivada numérica del promedio de 28900 curvas  $I(V)$ , medidas en mapas de espectroscopías de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . (b) Evolución de la dependencia de las curvas  $dI/dV$  en función de la temperatura,  $T$ , para diferentes voltajes de bias negativos (izquierda) y positivos (derecha), en el rango de  $|V| \leq 135 \text{ mV}$ . La línea negra punteada indica la temperatura de transición estructural,  $T_s$ , en ambos paneles.



**Figura 3.14:** Curvas  $I(V)$  promedio medidas a (a) 40, (b) 85, (c) 153 y (d) 237 K en un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la curva promedio. (e) Evolución de la ZBC con la temperatura en un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  estudiado. Las barras de error en el eje  $x$  indican la incerteza en la medición de la temperatura. (f) Conductancia en función de la temperatura, calculada a partir de la curva de resistencia mostrada en la Fig. 3.1 (a). Se indica con una línea punteada la temperatura de transición estructural,  $T_s$ .

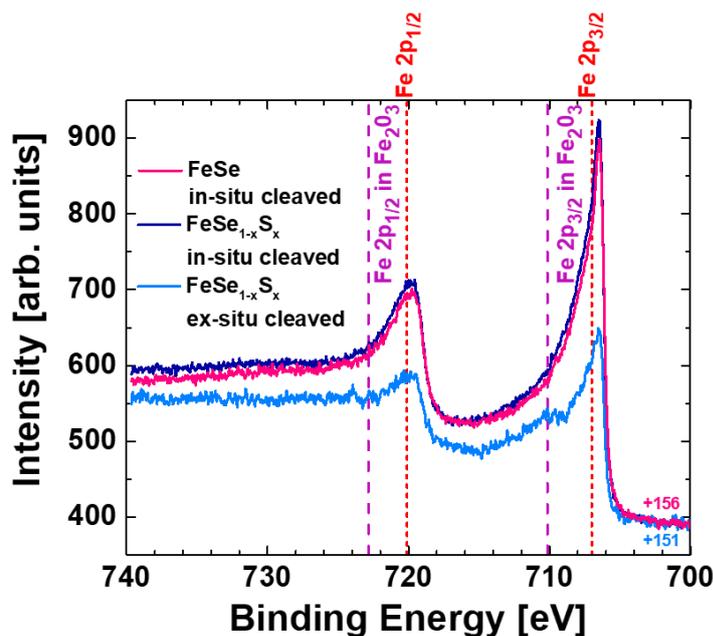


**Figura 3.15:** Espectro XPS en  $n$  rango extendido de energía de ligadura obtenido en cristales de FeSe clivado *in-situ* (línea rosa),  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  clivado *in-situ* y *ex-situ* (líneas azul y turquesa, respectivamente). Las mediciones fueron realizadas utilizando la línea  $K\text{-}\alpha$  del Al como haz incidente con una energía de 1486.6 eV. Los espectros de los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  se encuentran desplazados verticalmente para mejor claridad. Se indican con líneas punteadas los valores de la energía de ligadura reportados en materiales puros para los orbitales de los elementos detectados. Con rojo se indican los picos correspondientes a los niveles Fe 2p y 3p. En verde se indican los niveles 3s, 3p y 3d del Se. El valor esperado para la energía de ligadura del S 2p se señala con una flecha negra. También se indican las energías de ligadura para las contribuciones espurias provenientes del portamuestras (Cu 2p) y su contaminación (C 1s y O 1s), y el epoxy conductor utilizado para pegar las muestras (Ag 3d y 3p). Las regiones de energía donde se espera observar a las estructuras Auger del Fe, Se y O se resaltan en rojo, verde y violeta, respectivamente.

### 3.5. Propiedades electrónicas de los niveles inter-nos

Se estudiaron las propiedades electrónicas de cristales de FeSe puro, dopado con S e irradiado con K mediante la técnica de XPS descrita en la sección 2.2. Se utilizó como haz incidente la línea Al  $K\text{-}\alpha$  con una energía de 1486.6 eV. Esta técnica provee información de los niveles energéticos más internos de los diferentes elementos que componen un material. Si bien XPS es una técnica considerada de superficie, la información obtenida con esta técnica proviene de una profundidad  $<10$  nm que corresponde a algunas capas atómicas cercanas a la superficie.

La Fig. 3.15 muestra los espectros de XPS medidos a 300 K en cristales de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Los espectros fueron obtenidos con un paso de energía de 0.5 eV. La muestra etiquetada como *ex-situ cleaved* fue clivada justo antes de introducirla en la precámara del equipo, y las muestras etiquetadas como *in-situ cleaved* fueron introducidas a la precámara y clivadas en alto vacío. Los espectros fueron desplazados verticalmente para mayor claridad. En el caso de la muestra de FeSe puro, previo a esta tesis no



**Figura 3.16:** Detalle de los picos del Fe 2p en los espectros XPS obtenidos en las muestras de FeSe clivada *in-situ* (línea rosa) y FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> clivadas *in-situ* y *ex-situ*, líneas azul y turquesa, respectivamente. En las muestras clivadas *in-situ* los picos de Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub> se detectan a 706.5 y 719.7 eV, respectivamente. Estas energías se encuentra desplazadas ~ 500 meV del valor esperado para estos niveles en elementos puros. En la muestra clivada *ex-situ* se observan dos réplicas de los picos principales localizadas a energías de ligadura mayores, ver líneas punteadas púrpuras.

se habían reportado datos obtenidos en una muestra cristalina de muy buena calidad sin intercrecidos de fases espurias clivada *in-situ*, y abarcando una amplia región en energía. Además, en estos espectros la resolución en energía y la relación señal-ruido fue mejorada respecto a los datos disponibles en la literatura [188–195].

En todos los espectros de la Fig. 3.15 los picos de las contribuciones de los niveles de *core* para el Fe y el Se se detectaron a energías cercanas a las reportadas para los elementos puros [196], ver líneas punteadas en esta figura. Sin embargo, los picos del S no se observaron claramente debido a que se encuentran superpuestos sobre los picos de los niveles de Se 3p. Se detectaron picos espurios en los espectros adquiridos porque el tamaño del *spot* en este equipo es mucho mayor al tamaño de las muestras. Por lo tanto, se detectaron señales provenientes del portamuestras de Cu y del epoxy conductor utilizado para pegar las muestras en el portamuestras. En la Tabla 3.1 se muestra una comparación entre las energías de los niveles de *core* del Fe y del Se obtenidas en este trabajo y las reportadas en la literatura, tanto para elementos puros como en otras muestras y películas delgadas de FeSe.

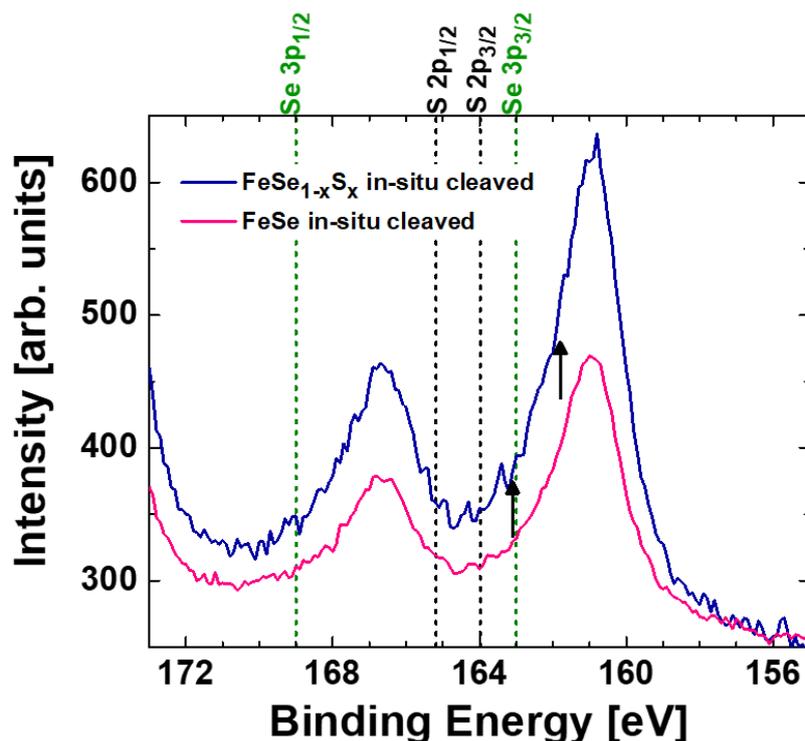
Las diferencias entre los espectros adquiridos en las muestras clivadas *in-situ* y *ex-situ* son más evidentes en la Fig. 3.16. Esta figura muestra el rango de energía que abarca a los picos de los niveles 2p del Fe. En la muestra de FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> clivada *ex-situ*, se observa un hombro a la izquierda del pico de Fe 2p<sub>3/2</sub> y otro pequeño hombro es

| Niveles             | Binding Energy [eV]   |                              |  |                       |                          |                              |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|--|-----------------------|--------------------------|------------------------------|
|                     | Elementos puros [196] | Cristal de FeSe este trabajo | Cristal de FeSe <sub>0.97</sub> S <sub>0.03</sub> este trabajo | Cristal de FeSe [197] | Film de FeSe (MBE) [191] | Film de FeSe con (PLD) [195] |
| Fe2p <sub>3/2</sub> | 707                   | 706.5                        | 706.5  | 706.9                 | 706.8                    | 707.2                        |
| Fe2p <sub>1/2</sub> | 720.1                 | 719.8                        | 719.8  | 719.6                 | 720.1                    | 720.7                        |
| Fe3p <sub>3/2</sub> | 53                    | 52.6                         | 52.61  |                       | 52.4                     | 54.9                         |
| Fe3p <sub>1/2</sub> | 53.67                 | 53.25                        | 53.23  |                       |                          | 56.6                         |
| Se3p <sub>3/2</sub> | 163                   | 160.9                        | 160.95   |                       |                          |                              |
| Se3p <sub>1/2</sub> | 169                   | 166.6                        | 166.7  |                       |                          |                              |
| Se3d <sub>5/2</sub> | 55.6                  | 54.15                        | 54.15  | 54                    | 54                       | 54.48                        |
| Se3d <sub>3/2</sub> | 56.46                 | 55.05                        | 55.05  | 54.9                  | 55                       | 55.65                        |

**Tabla 3.1:** Energías de ligadura para los niveles internos del Fe y el Se. En la primera columna se muestran los valores reportados para elementos puros [196] excepto para el Fe3p<sub>1/2</sub>. Para este último nivel el valor fue calculado considerando la energía de ligadura del Fe3p<sub>3/2</sub> y el acoplamiento espín-orbita. Las segunda y tercera columnas indican las energías en las que se detectaron los picos en las mediciones realizadas en este trabajo en cristales de alta calidad. La incerteza en estos datos es de 0.05 eV. También se incluye la estimación de las energías para dichos niveles en cristales de FeSe [197] y películas delgadas de FeSe depositadas por el método de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés, *molecular beam epitaxy*) [191]. Estas estimaciones fueron realizadas a partir de las figuras presentadas en las correspondientes publicaciones. En la última columna se muestran las energías de estos niveles energéticos reportadas para películas delgadas crecidas por deposición de láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés *Pulse laser deposition*) [195].

visible a la izquierda del pico de Fe 2p<sub>1/2</sub>. Estos hombros se encuentran centrados en las energías correspondientes a los niveles del Fe 2p medidos en un compuesto oxidado, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [196], indicadas con líneas punteadas color púrpura en la figura. Esto indica que los picos extra detectados en la muestra clivada *ex-situ*, en comparación con los picos observados en la muestra clivada *in-situ*, resultan de la oxidación de la superficie de la muestra.

Para las muestras puras y dopadas con S clivadas *in-situ* se observan picos asimétricos y puntiagudos con máximos locales en 706.5 y 720 eV. Estos valores de energía son 500 meV más pequeños que los valores reportados para los niveles 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> en el Fe metálico. Este pequeño corrimiento en energía es una manifestación de la hibridización entre los niveles de conductancia del Fe y del Se que fue sugerida primero por cálculos de DFT [198, 199], y posteriormente medida con UPS en cristales de FeSe puro [192]. Por un lado, la forma de los picos del Fe 2p y la energía a la que fueron detectados en las mediciones para las muestras clivadas *in-situ* realizadas durante este trabajo

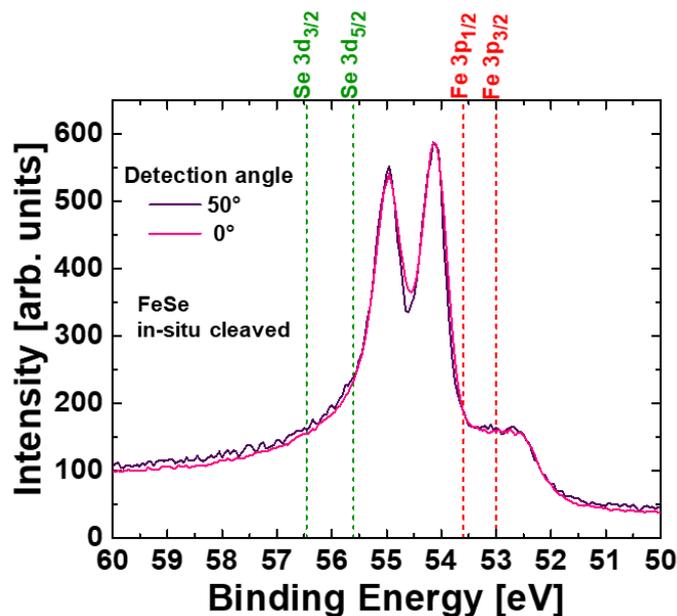


**Figura 3.17:** Espectros XPS obtenidos en las muestras de FeSe (línea rosa) y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  (línea azul) clivadas *in-situ* en el rango de los niveles de energía del Se 3p y el S 2p. Las líneas punteadas indican los valores esperados para los niveles de Se  $3p_{1/2}$ , Se  $3p_{3/2}$ , S  $2p_{1/2}$  y S  $2p_{3/2}$  en elementos puros. Las flechas negras indican la energía a la que fueron observados los picos de S 2p de acuerdo a los datos reportados en un cristal de FeS por los autores de la Ref. [62].

son muy similares a las reportadas tanto en películas delgadas crecidas *in-situ* como superficies de cristales limpiados mediante procesos de *sputtering* de Ar [189, 191–195]. Por otro lado, los picos del Fe 2p de la muestra clivada *ex-situ* son más redondeados en comparación con los observados en las muestras clivadas *in-situ*.

La forma redondeada de estos picos es similar a la medida en películas delgadas de FeSe crecidas *ex-situ* [188, 189, 191, 193]. En estos últimos casos el pico de Fe  $2p_{3/2}$  es generalmente detectado cerca de 710 eV, que es la energía esperada para ese nivel en el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxidado [188, 189, 191]. Por lo tanto, la forma de las líneas observadas en el espectro para los niveles de Fe 2p y su corrimiento en energía de  $\sim 3$  eV están fuertemente afectadas por la preparación de la superficie de la muestra. El corrimiento de los picos de XPS debido a efectos espurios de la superficie es un problema importante que debe ser evitado para obtener información confiable sobre los estados electrónicos de una muestra. Es importante resaltar que no se observaron corrimientos extra en la energía de los picos de Fe 2p producidos por el dopaje de FeSe con S con  $x = 0.03(0.01)$ .

En la Fig. 3.17 se muestran los espectros XPS medidos en la región de los niveles del Se 3p para las muestras de FeSe puro y dopada con S clivadas *in-situ*. Para ambas muestras se observan dos picos anchos centrados a 160.9 y 166.6 eV, lo que corresponde a una separación en energía  $\Delta E \sim 6$  eV. Este valor de  $\Delta E$  es el observado para los



**Figura 3.18:** Espectros XPS adquiridos en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para una muestra de FeSe clivada *in-situ*. Las mediciones fueron realizadas a dos ángulos de detección de los electrones fotoemitidos, 0 y 50°. Las líneas punteadas verticales corresponden a los valores de los niveles de energía medidos en elementos puros.

niveles de Se 3p en elementos puros [196]. Por lo tanto, estos picos pueden ser asociados a los niveles de Se 3p<sub>3/2</sub> y Se 3p<sub>1/2</sub> y se encuentran corridos a valores de energía de ligadura menores respecto a los valores esperados para elementos puros [196]. Este corrimiento es de 2.1 eV para el pico de Se 3p<sub>3/2</sub> y 2.4 eV en el pico de Se 3p<sub>1/2</sub>. Al igual que en el caso de los picos de Fe 2p, los valores de la energía a los que se localizan los picos de Se 3p no se ven afectados por el dopaje con S dentro de la resolución de estas mediciones. Las líneas punteadas negras en la Fig. 3.17 están localizadas a la energía esperada para el doblete de los niveles de S 2p para el elemento puro. No se detectan picos locales por arriba del nivel de ruido a estos valores de energía ni a los valores reportados para estos niveles en cristales de FeS [62]. Estos últimos valores se encuentran indicados con flechas negras en la Fig. 3.17. Los picos de S 2p pueden ser difíciles de detectar principalmente por dos razones. Por un lado, estos picos están superpuestos en un flanco entre los picos de Se 3p. Esto dificulta el desarrollo de cualquier pico débil producido por la pequeña cantidad de S con que se dopó a la muestra. Por otro lado, la sección eficaz de fotoemisión del S 2p, es tres veces más chica que la del Se 3p (0.22 Mbarn contra 0.06 Mbarn [200]), y la intensidad de los picos de XPS es tanto proporcional a la cantidad del elemento presente en las muestras como a la sección eficaz del orbital observado.

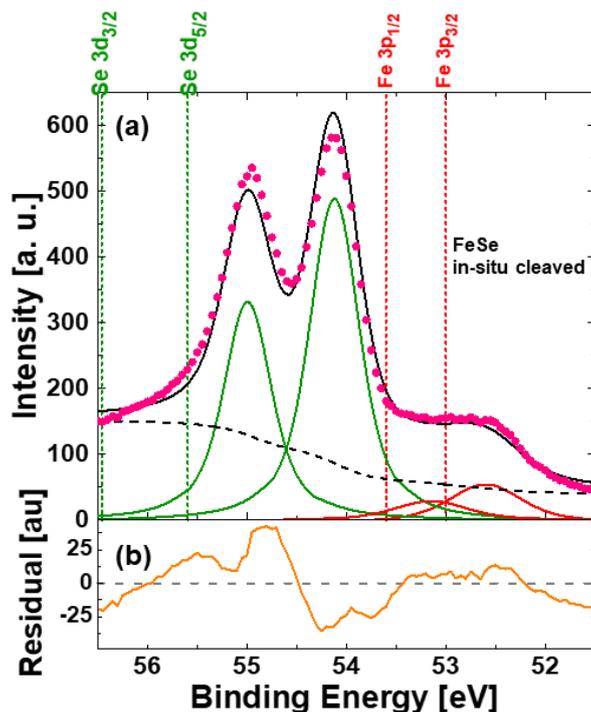
La Fig. 3.18 presenta los espectros XPS obtenidos en la muestra de FeSe puro y la dopada con S en el intervalo de energías de 50-60 eV. Este rango de energía comprende la ubicación de los picos de Se 3d, que son los picos más intensos de los niveles internos

de este elemento. Por ello se estudiaron los espectros en este rango de energía para determinar si hay una contribución superficial y para describir los estados electrónicos por medio de ajustes de los datos experimentales. En la Fig. 3.18 se presentan dos espectros XPS adquiridos en una muestra de FeSe para dos ángulos de detección de electrones fotoemitidos diferentes. La forma de ambos espectros es casi independiente del ángulo de detección dentro del nivel de ruido. Esta información es muy importante ya que implica que los picos medidos con XPS en este trabajo no se ven significativamente afectados por algún efecto proveniente de la última capa atómica.

En las Figs. 3.19 y 3.20 (a) se muestran los espectros medidos a emisión normal para una muestra de FeSe puro y en la Fig. 3.20 (d) se muestra un espectro adquirido en la muestra dopada con S. La forma de los espectros en este rango de energía es similar para ambas muestras y no presenta diferencias cuantitativas detectables. Se observan dos picos agudos correspondientes a los niveles de Se  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  y un pico ancho a energías de ligadura menores asociado a los niveles de Fe  $3p_{3/2}$  y  $3p_{1/2}$ .

En los ajustes encontrados en la literatura para datos de XPS en muestras de FeSe puro para este rango de energía no se discute claramente la contribución de los picos de Fe 3p. [191, 194, 195, 197]. Considerando la buena calidad de los datos de XPS obtenidos en este trabajo, se ajustaron los espectros medidos en las muestras de FeSe puro y dopada con S clivadas *in-situ* considerando pares de picos tipo Voigt superpuestos sobre un fondo Shirley [201]. Este último describe a los fotoelectrones generados en procesos secundarios de fotoemisión que resultan de irradiar con rayos X a la muestra pero que no provienen de un nivel de energía interno específico. Además, se consideró que cada pico está descrito por una curva tipo Voigt por dos razones. Por un lado, el proceso de extraer un electrón de un nivel interno da un espectro Lorentziano, debido al tiempo de vida del electrón que depende de la temperatura a la que se realiza el experimento. Por otro lado, la resolución experimental del equipo genera un ensanchamiento tipo Gaussiano en los picos. Para cada doblete se consideraron las relaciones de áreas y la separación en energía de ligadura esperadas por el desdoblamiento espín-orbita del elemento puro. Los parámetros de ajuste fueron la energía de ligadura a la que están centrados los picos y los anchos a altura mitad de cada uno.

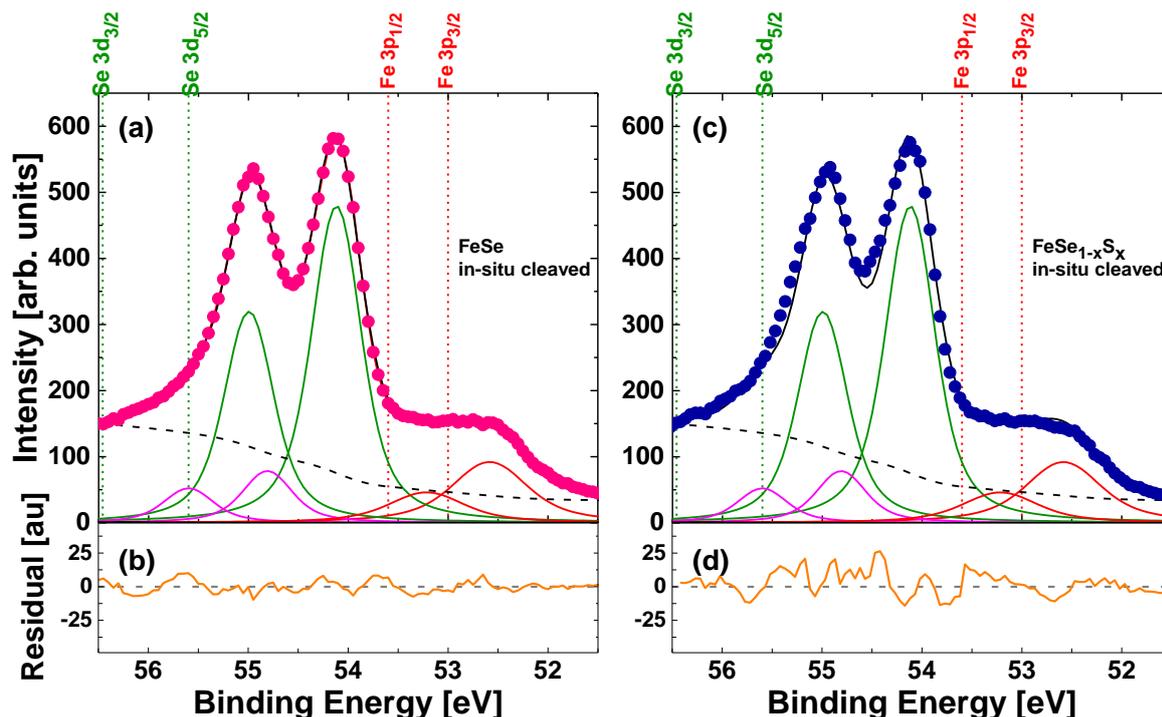
La Fig. 3.19 (a) muestra el ajuste obtenido considerando un doblete para los niveles de Fe 3p y otro para los de Se 3d en los datos de la muestra de FeSe puro clivada *in-situ*. El primer doblete corresponde a los niveles del Fe  $3p_{3/2}$  y  $3p_{1/2}$  con picos centrados en 52.3 y 53.2 eV, respectivamente. La relación entre el área del primer pico y el segundo es 2:1. El segundo doblete considerado corresponde a los niveles de Se  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , centrados en 54.1 y 54.9 eV, respectivamente, con una relación de altura 3:2. En la Fig. 3.19 (b) se presenta la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste realizado considerando estos dos dobletes. Se observa que esta diferencia es mayor cerca de los máximos locales correspondientes a los picos del Se 3d. En la región del pico



**Figura 3.19:** Espectro XPS adquirido en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para la muestra de FeSe puro clivada *in-situ* (puntos rosas). Se presenta el ajuste (línea continua negra) de los experimentales realizado considerando dos dobletes de picos tipo Voigt sobre un fondo tipo Shirley (línea punteada negra). El doblete asociado a los niveles de Fe 3p se muestra en líneas continuas rojas y el doblete de los niveles de Se 3d se indica con líneas continuas verdes. Las líneas punteadas verticales corresponden a los valores de los niveles de energía medidos en elementos puros. (b) Diferencia entre los valores obtenidos para el ajuste realizado y los datos experimentales.

de Se 3d<sub>5/2</sub> el ajuste sobrepasa a los datos experimentales, mientras que en la región del pico de Se 3d<sub>3/2</sub> sucede lo contrario. Es importante recordar que al realizar los ajustes se debe respetar la relación de intensidades entre los picos asociados al mismo doblete espín-orbita. Si se aumentase el área del pico de Se 3d<sub>3/2</sub> para lograr un mejor acuerdo entre el ajuste y los datos experimentales en esta región, el área del pico de Se 3d<sub>5/2</sub> también aumentaría. Esto ocasionaría que el ajuste difiriera aun más de los datos experimentales en la zona del pico de Se 3d<sub>5/2</sub>. Por esa misma razón, el acuerdo entre el ajuste y los datos no mejoraría al disminuir el área del pico de Se 3d<sub>5/2</sub>. Por lo tanto, para mejorar la calidad del ajuste de los datos experimentales se realizó un ajuste con más contribuciones asociadas al Se.

Los niveles del Se 3d se ajustan correctamente sólo si se consideran dos dobletes, como se observa en las diferencias entre los datos experimentales y el ajuste mostradas en las Figs. 3.20 (b) y (d). Las curvas del doblete de la contribución principal, mostradas con líneas continuas verdes, están centradas al mismo valor de energía donde se detectaron los picos en los espectros experimentales. Esta componente representa el 86 % (85 %) del área bajo la curva del ajuste de los picos de Se 3d en las muestras puras (dopadas con S). La segunda contribución se encuentra corrida 0.64 eV a energías de

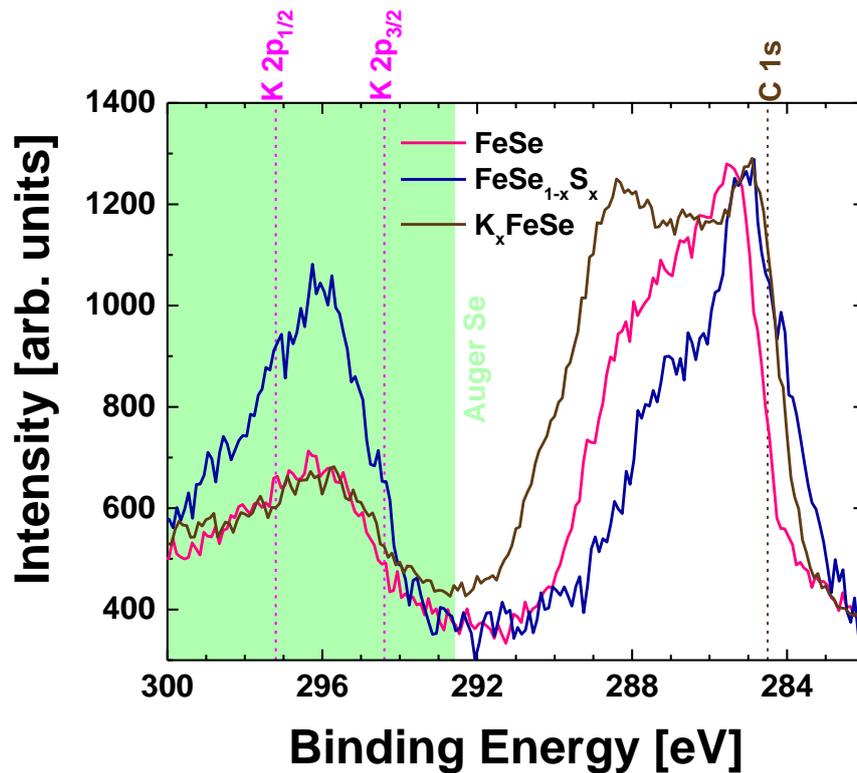


**Figura 3.20:** Espectros XPS adquiridos en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para (a) una muestra de FeSe puro (puntos rosas) y (c) dopada con S (puntos azules) clivadas *in-situ*. Se muestran los ajustes de los datos experimentales (líneas sólidas negras) con una convolución de tres dobletes de picos tipo Voigt superpuestos sobre un fondo tipo Shirley (líneas punteadas negras). El doblete asociado a los niveles de Fe 3p se muestra con líneas continuas rojas. Dos pares de dobletes mostrados con líneas verdes y magentas provienen de una contribución principal y una minoritaria asociadas a los niveles de Se 3d, respectivamente. Las líneas punteadas verticales corresponden a los valores de los niveles de energía medidos en elementos puros. (b) y (d) Diferencia entre los valores obtenidos para los ajustes realizados y los datos experimentales en las muestras de FeSe puro y dopada con S, respectivamente.

ligadura más altas respecto a las energías de los picos de la contribución principal, ver líneas magentas. La consideración de estas contribuciones menores con un área bajo la curva de 14 % y 15 % es necesaria para ajustar correctamente los datos en muestras de FeSe tanto puro como dopado con S, respectivamente.

Para detectar la presencia de K en la muestra de FeSe irradiada, se realizaron mediciones de XPS en la región de los niveles más intensos de este elemento, K 2p<sub>3/2</sub> y K 2p<sub>1/2</sub>. Este espectro se presenta en la Fig. 3.21 (a). En este panel se muestran también los espectros medidos en esta región para las muestras de FeSe puro y dopado con S. En las tres curvas se puede apreciar que los niveles de K 2p están en un rango de energía abarcado por una estructura Auger del Se, resaltada en verde en esta figura. Por lo tanto, de haber K en la muestra irradiada, el doblete esperado para los niveles de K 2p estaría embebido dentro de esta estructura, y sería difícil de detectar por la cantidad de K implantado.

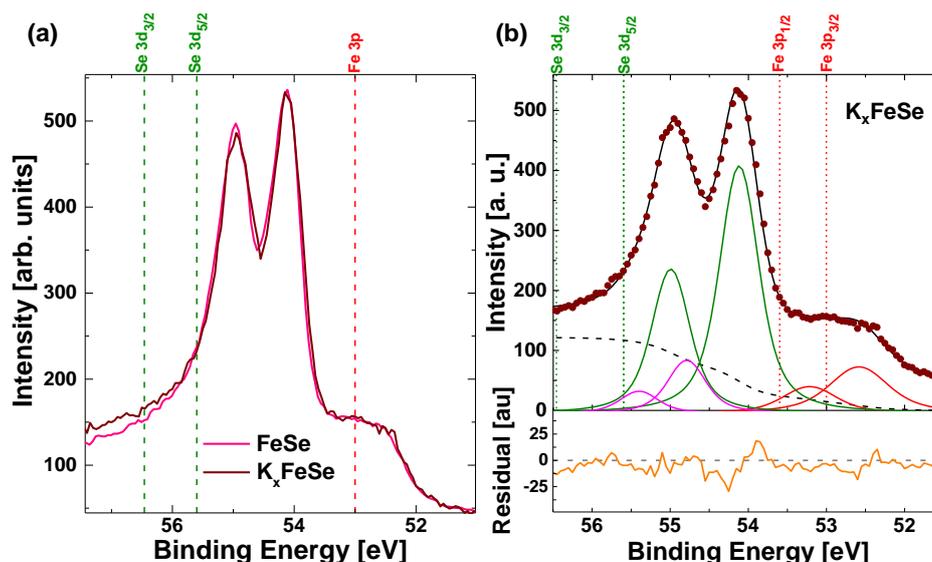
El análisis de los niveles de Se 3d también se realizó en el espectro medido en la muestra de FeSe irradiada con K, para caracterizar el impacto de la implantación en



**Figura 3.21:** Espectros XPS obtenidos en la región de los niveles K 2p en cristales de FeSe puro (línea rosa), dopado con S (línea azul) e irradiado con K (línea vino). Las líneas punteadas indican la posición de los niveles de energía obtenidos en elementos puros, y la región resaltada en verde indica una estructura Auger del Se.

la muestra. En la Fig. 3.22 (a) se presentan los espectros obtenidos para la muestra de FeSe puro e irradiada con K en el rango de energía que comprende los niveles de Se 3d y Fe 3p. A primera vista no se observan diferencias significativas en la forma de los espectros de ambas muestras, dentro del nivel de ruido de la medición. Por lo tanto, realizamos el ajuste del espectro medido en la muestra  $K_x\text{FeSe}$  para poder dilucidar diferencias sutiles que pudiesen existir entre ambos espectros. Este ajuste se presenta en la Fig. 3.22 (b). Al igual que en los ajustes mostrados en la Fig. 3.20 para las muestras de FeSe puro y dopado con S, para lograr un buen acuerdo entre el ajuste y los datos experimentales obtenidos en la muestra irradiada con K, necesitamos considerar que la curva total ajustada se compone de tres dobletes, uno para los niveles de Fe 3p y dos para los de Se 3d. El ajuste de los niveles de Se 3d se compone de dos contribuciones, cada una de ellas corresponde a un doblete de los niveles de Se 3d. La contribución mayoritaria, líneas verdes centradas en 54.118 y 54.994 eV, abarca el 86 % del área total de los niveles de Se 3d. Mientras que, la contribución minoritaria, representada con curvas magenta centradas en 54.79 y 55.4, corresponde al 14 % del área total.

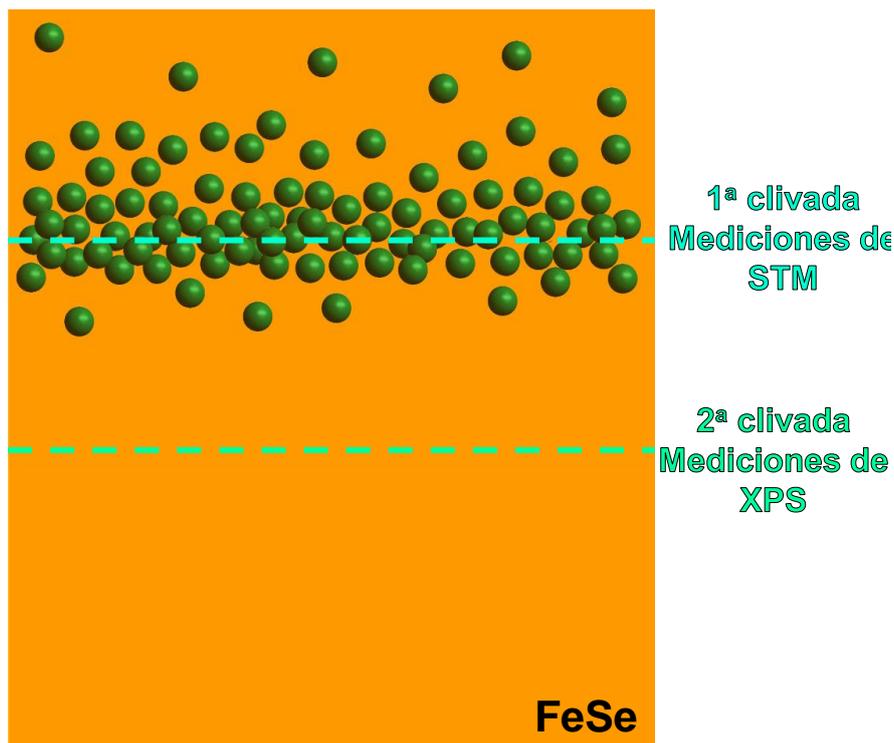
Este resultado es llamativo ya que mediante mediciones de ARPES se observó que al adsorber átomos de K en la superficie de una película delgada de FeSe existe una transferencia de carga de los átomos de K a los planos de FeSe [107]. Esto conlleva a un



**Figura 3.22:** Arriba: Espectro XPS adquirido en la región de energía de los picos de Se 3d y Fe 3p para la muestra de FeSe irradiada con K, clivada *in-situ* (puntos vino). La línea continua negra corresponde al ajuste de los datos experimentales realizado considerando tres dobletes de picos tipo Voigt sobre un fondo tipo Shirley (línea punteada negra). El doblete asociado a los niveles de Fe 3p se muestra en líneas continuas rojas. Se muestran en líneas continuas verdes y magenta los dos dobletes considerados para los niveles de Se 3d. Las líneas punteadas verticales corresponden a los valores de los niveles de energía medidos en elementos puros. Abajo: Diferencia entre los valores obtenidos para el ajuste realizado y los datos experimentales.

dopaje con electrones de los planos de FeSe, que debería verse reflejado en los espectros de XPS como un corrimiento de los niveles internos hacia energía de ligaduras menores para la muestra irradiada, respecto a las energías de estos niveles en el FeSe puro. La falta del corrimiento en las energías de los niveles de Se 3d y Fe 3p obtenidas en los ajustes en la muestra irradiada podría deberse a la ausencia de K implantado en la muestra irradiada.

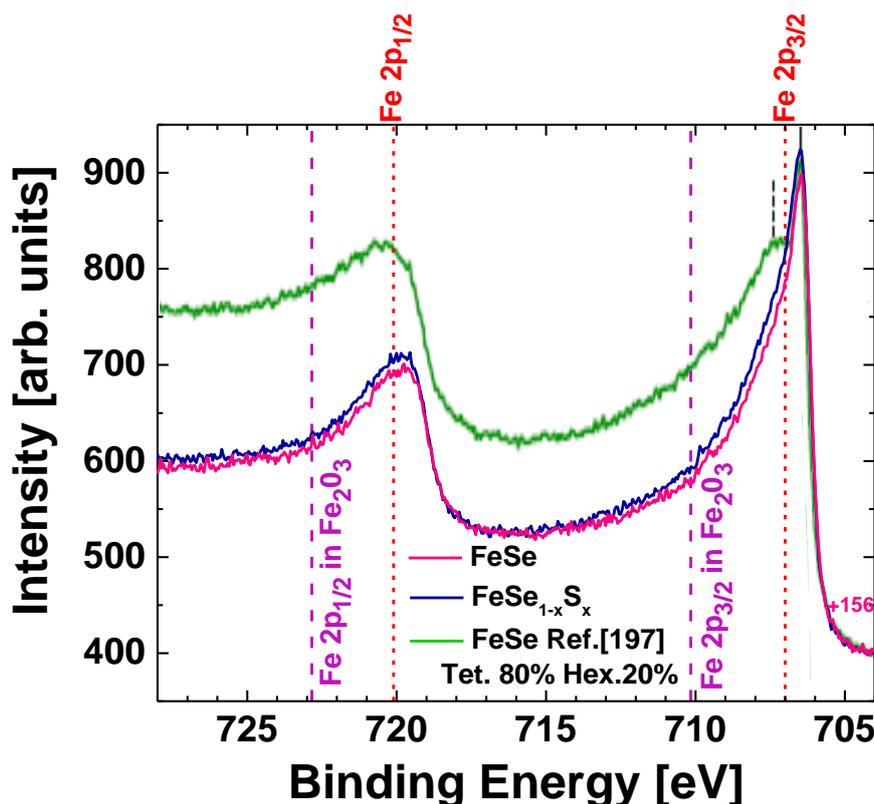
A partir de los espectros XPS medidos en la muestra de FeSe irradiada no es posible detectar la presencia de K. Más aún, el ajuste obtenido para los niveles de Se 3d y Fe 3p es consistente con el obtenido en la muestra de FeSe. Esto implica que no se detecta algún cambio electrónico global ocasionado por la irradiación en los espectros XPS. Estas observaciones se contraponen con los diferentes tipos de defectos observados en las topografías STM medidas en la muestra irradiada, que no fueron detectados en las muestras puras. Sin embargo, es importante aclarar que las mediciones de STM y XPS se realizaron en superficies expuestas en dos procesos de clivado sucesivos, como se esquematiza en la Fig. 3.23. En el perfil de la implantación de iones de K simulado, mostrado en la Fig. 3.7, se estimó una profundidad máxima de implantación  $\sim 1.6 \mu\text{m}$ , con un máximo a  $1.2 \mu\text{m}$  de profundidad. Si bien no se sabe con exactitud el espesor de la muestra que se remueve con cada proceso de clivado, se estima que es del orden de cientos de nm. Esto implica que es muy probable que en dos procesos de clivado sucesivos, como los que se realizaron para las mediciones de XPS, se retirase por



**Figura 3.23:** Esquema de la muestra de FeSe irradiada con K en donde se ilustran las superficies expuestas mediante dos procesos de clivado de la muestra.

completo la región afectada por la irradiación. En ese caso, los espectros son medidos en una zona alejada de los daños generados por la irradiación y corresponden a los adquiridos en una muestra de FeSe puro. Por lo tanto, es importante recalcar que no se pueden relacionar directamente los resultados obtenidos en las topografías de STM y los espectros XPS en la muestra irradiada con K porque las superficies expuestas no son las mismas ya que corresponden a clivados sucesivos.

La detección de las segundas contribuciones cualitativamente similares en los ajustes de los picos de Se 3d en las muestras de FeSe puro y las dopadas con S indica que una cantidad significativa de átomos de Se tiene un entorno electrónico diferente al resto. Se descarta que estas contribuciones provengan de algún proceso ocurrido en la superficie de los cristales, debido a que los espectros XPS adquiridos a diferentes ángulos de incidencia son bastante similares dentro del nivel de ruido. Puesto que las muestras que estudiamos son cristales, no se espera que esta segunda componente provenga de efectos introducidos por algún tipo de interfaz, como sí se ha reportado en mediciones de XPS en películas amorfas de superconductores basados en W [202]. Por lo tanto, la detección de la segunda componente en las mediciones realizadas en este trabajo debe estar necesariamente asociada a variaciones locales del entorno electrónico de los átomos, ocurridas a una profundidad no mayor a 1 nm de la superficie de la muestra. Como el espesor de las muestras es mucho mayor que esta profundidad, la segunda componente no puede venir tampoco de tensiones creadas en la parte inferior de



**Figura 3.24:** Espectros XPS adquiridos en la región de energía de los picos de Fe 2p para una muestra de FeSe puro (línea rosa) y dopada con S (línea azul) clivadas *in-situ*. Se muestra con fines comparativos un espectro (línea verde) obtenido de la Ref. [197] que fue medido en un cristal de FeSe con intercrecidos de la fase hexagonal. Se reportó que este cristal estaba compuesto 80 % por la fase tetragonal y 20 % por la fase hexagonal. Las líneas punteadas verticales corresponden a los valores de los niveles de energía medidos en elementos puros.

las muestras que hayan sido introducidas al pegarlas al portamuestras. Las variaciones locales del entorno electrónico de los átomos están relacionadas con la transferencia de carga entre ellos. Debido a que ni mediante rayos X, STM y transporte se detectaron trazas de fases espurias en los cristales estudiados, estas segundas componentes tampoco pueden asociarse a inhomogeneidades químicas o estructurales generadas por fases espurias.

No sólo las mediciones de difracción de rayos X y resistividad dan cuenta de la buena calidad de las muestras, también se puede verificar esta calidad en los espectros medidos con XPS. Se reportó en cristales de FeSe caracterizados con XPS que la presencia de la fase hexagonal no superconductora genera contribuciones a energías de ligadura mayores tanto en los picos de Fe 2p como en los de Se 3d [197]. Por un lado, en los espectros medidos la Ref. [197] en las muestras con intercrecidos de la fase hexagonal no superconductora los niveles de Se 3d se corren aproximadamente 300 meV a energías de ligadura menores con respecto a la posición de estos niveles en la fase tetragonal superconductora. Por el contrario, la segunda componente de los picos de Se 3d en nuestras mediciones están centradas a energías de ligadura mayo-

res respecto a las contribuciones principales que coinciden con los máximos locales en los datos experimentales. Por otro lado, en los cristales clivados *in-situ* estudiados en este trabajo, los picos de Fe 2p son muy agudos y no muestran ninguna contribución a energías de ligadura mayores. Esto contrasta con la forma redondeada de los picos detectados para estos niveles en las muestras con intercrecidos de la fase hexagonal que además presentan un hombro a energías de ligadura mayores separado 1 eV de la contribución principal, como se muestra en la Fig. 3.24. Por todo esto, es muy poco probable que la segunda componente necesaria para ajustar adecuadamente a los picos de Se 3d en nuestras muestras esté asociada a inhomogeneidades químicas producidas por fases espurias, ya que no tenemos indicaciones de que nuestras muestras posean tales inclusiones.

Poniendo los resultados de los ajustes de los espectros de XPS en contexto con las imágenes de STM con resolución atómica de los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  como las mostradas en las Figs. 3.3 y 3.4, es importante recalcar que el desorden cristalino a escalas atómicas es más importante en las muestras dopadas con S que en las puras, ya que las primeras presentan defectos en los que se observan algunos átomos ubicados a una altura aparente menor, además de los defectos tipo *dumbbell*. No obstante, la segunda contribución en los ajustes de los picos de Se 3d tiene aproximadamente la misma intensidad en ambas muestras. Por lo tanto, la transferencia de carga local asociada a la segunda contribución en los espectros de XPS no tiene su origen en los defectos atómicos asociados al dopaje con S. Es decir, los defectos atómicos inducidos en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  por el dopaje con S para un nivel de  $x \sim 0.03$  no afectan significativamente las propiedades electrónicas de los niveles internos del Se 3d.

Una característica que se observó tanto en las muestras de FeSe puro como en las dopadas con S fue la presencia de defectos tipo *dumbbell* generados por vacancias de Fe en las imágenes de STM. La concentración de estos defectos es similar en muestras puras, dopadas con S. De acuerdo con las simulaciones de DFT en una monocapa de FeSe [1], cada defecto modifica el entorno electrónico de los 4 átomos de Se adyacentes a la vacancia de Fe. Esos 4 átomos de Se presentan una nube electrónica más extendida respecto a la de los átomos de Se más alejados de la vacancia. Por lo tanto, este tipo particular de defecto tiene un impacto notable en la estructura electrónica de los cristales estudiados durante esta tesis. Nosotros proponemos que la segunda componente detectada en los niveles de Se 3d tiene como origen la modificación de la nube electrónica de los átomos de Se adyacentes a los defectos *dumbbell* observados en las topografías STM. La segunda componente se encuentra a energías de ligadura mayores respecto a las contribuciones principales. Este corrimiento de la energía de ligadura implica que los electrones de la segunda contribución provienen de átomos de Se que tienen un entorno electrónico con menor carga respecto a los de la contribución principal. Este corrimiento es compatible con que en los defectos *dumbbell* haya una vacancia

**Tabla 3.2:** Porcentaje de: átomos de Se observados en defectos tipo *dumbbell* (puntos más brillantes) en las topografías STM medidas en esta tesis, átomos de Se con nube electrónica modificada debido a la presencia de defectos tipo *dumbbell* de acuerdo con los resultados teóricos de la Ref. [1], área bajo la curva para cada doblete de Se considerado en los ajustes de los espectros XPS obtenidos en el rango de energía correspondiente al Se 3d. El valor del área mostrada para el primer doblete de Se 3d corresponde a la suma del área bajo las curvas mostradas con líneas verdes en las Figs. 3.20 y 3.22.

|  | FeSe     | FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> | K <sub>x</sub> FeSe* |
|--|----------|------------------------------------|----------------------|
| Átomos de Se observados en defectos tipo <i>dumbbell</i> [%] (STM) | 2.1(0.3) | 1.9(0.9)                           | 1.7(0.4)             |
| Átomos de Se con nube electrónica modificada [%] (DFT [1])         | 4.2(0.6) | 3.8(0.6)                           | 3.4(0.8)             |
| Área bajo la curva 1er doblete de Se 3d [%] (XPS)                  | 86       | 85                                 | 86                   |
| Área bajo la curva 2do doblete de Se 3d [%] (XPS)                  | 14       | 15                                 | 14                   |

de Fe [1], lo que conlleva una menor transferencia de carga de electrones del Fe al Se a escala local.

Como se observa en la tabla 3.2, la diferencia entre la densidad de átomos de Se cuya nube electrónica se encuentra afectada ( $\sim 4$  % de acuerdo con las mediciones de STM y cálculos de DFT previos a esta tesis [1]) y el área bajo la curva de la segunda componente del ajuste de los datos de XPS (14-15 %) podría deberse a dos razones. La primera está relacionada con que la densidad de átomos de Se involucrados en defectos tipo *dumbbell* observada en las topografías de STM se obtiene en áreas de decenas de nm<sup>2</sup>, mientras que con XPS se recolecta información de toda el área de la muestra. Por lo tanto puede haber regiones de la muestra con una concentración mayor de defectos tipo *dumbbell* que no estén siendo observadas con el STM. La segunda posibilidad es que la vacancia de Fe afecte a más átomos de Se a su alrededor que a los cuatro reportados en la Ref. [1]. Para clarificar esto, en esta tesis realizamos cálculos de DFT que consideran adecuadamente la interacción de van der Waals y el estado magnético de los átomos de Fe, dos aspectos que no fueron tomados en cuenta en los cálculos de la Ref. [1]. Los resultados de estas simulaciones y las implicancias respecto a la relación entre la ocurrencia de los defectos tipo *dumbbell* y el área bajo la curva de la segunda componente en los ajustes de XPS se presentan en el siguiente capítulo.

### 3.6. Conclusiones

En este capítulo se mostró que el impacto de los defectos a nivel atómico en las propiedades electrónicas en cristales de FeSe,  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{K}_x\text{FeSe}$  se puede caracterizar con los resultados de mediciones de STM y XPS. Las variaciones locales de altura aparente detectadas en las topografías STM indican la presencia de diferentes tipos de defectos en la superficie de las muestras estudiadas: defectos tipo *dumbbell* detectados como un par de átomos más brillantes, depresiones de altura en sitios atómicos en muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{K}_x\text{FeSe}$ , y racimos de átomos más brillantes en las muestras de  $\text{K}_x\text{FeSe}$ .

La detección de los defectos tipo *dumbbell* en las topografías STM medidas en las muestras de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  indica que estos se encuentran de manera natural en los cristales medidos en esta tesis. Más aún, considerando que las mediciones de STM se realizaron después de diferentes procesos de clivado para cada muestra, el hecho de que la densidad de estos defectos siempre es  $\sim 4\%$  podría sugerir que las vacancias de Fe se encuentran distribuidas en todos los planos de Se-Fe-Se de los cristales. La segunda componente necesaria para ajustar adecuadamente los espectros de los niveles de Se 3d en los espectros de XPS medidos en todas las muestras indica que hay átomos de Se con un entorno electrónico diferente al resto en los planos de FeSe cercanos a la superficie. El hecho de que los defectos tipo *dumbbell* implican una modificación de las nubes electrónicas de los átomos de Se en el último plano de la estructura cristalina sugiere que esta segunda componente necesaria en el ajuste de los niveles de Se podría deberse a los átomos involucrados en estos defectos, ya que son el único tipo de defecto ubicuo detectado en las topografías STM medidas en las muestras de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ .

Los espectros de XPS medidos en muestras de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  indican que el dopaje de átomo de Se con átomos de S es una sustitución isovalente, ya que no se observan corrimientos o ensanchamientos en los picos de Se y Fe en los espectros de XPS medidos en muestras de ambos compuestos. La detección de depresiones de altura aparente en sitios atómicos aleatorios de las topografías STM medidas en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  con una densidad similar al nivel de dopaje de las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  estimado en mediciones de EDX, RBS y rayos X sugiere que estos defectos podrían estar asociados a átomos de S que sustituyen a átomos de Se en el plano de Se.

Las características de los diferentes tipos de defectos detectados en las topografías de STM medidas en las muestras de FeSe irradiadas con iones de K, tales como aglomeraciones de átomos más brillantes y depresiones de altura aparente con un mínimo de altura absoluto en sitios atómicos de la superficie, sugieren que estos defectos podrían haberse generado por el proceso de irradiación. La detección de estos defectos en las topografías de STM indica cambios significativos de las propiedades electrónicas a nivel local en la superficie de la muestra. Sin embargo, con la información obtenida con

las técnicas experimentales utilizadas en esta tesis no se puede revelar cuáles son los cambios estructurales a nivel atómico que originan a cada uno de estos defectos.

Todos estos resultados resaltan la sutil interacción entre defectos en la estructura cristalina y los estados electrónicos en los superconductores basados en Fe. Además, ponen de manifiesto la relación entre la información obtenida por las diferentes técnicas experimentales y la importancia de complementar esta información con otras técnicas para dilucidar los escenarios que conllevan a estos resultados.



## Capítulo 4

# Caracterización de los defectos atómicos mediante DFT en la familia de superconductores FeSe

### 4.1. Simulaciones de DFT en FeSe: trabajos previos y nuevas aproximaciones realizadas en esta tesis

La presencia de defectos cristalinos a nivel atómico modifica la estructura electrónica de los átomos que los rodean. Algunas características de estas modificaciones pueden ser detectadas con técnicas sensibles a variaciones de la densidad electrónica, tales como STM y XPS. Estas técnicas permiten obtener información del impacto electrónico de los defectos cristalinos proveniente de diferentes espesores de la muestra. La técnica STM permite acceder a la información de la densidad de estados de los átomos únicamente en la última capa expuesta. Sin embargo, los defectos estructurales pueden conllevar a la modificación de las nubes electrónicas de los átomos más internos que no es detectada por esta técnica. La técnica de XPS accede a la información de los niveles energéticos y la cantidad de los átomos que componen un material en un espesor no mayor a 10 nm. La información obtenida con ambas técnicas puede ser utilizada de manera complementaria para caracterizar el impacto electrónico de los defectos estructurales a nivel atómico. En el capítulo 3 se caracterizaron mediante topografías STM diferentes tipos de defectos a nivel atómico en la superficie de materiales pertenecientes a la familia de superconductores basados en FeSe. La estructura cristalina de estos materiales se compone de apilamientos de planos de Se-Fe-Se y por lo tanto la superficie está conformada por la mitad de los átomos de Se de la celda unidad. Los defectos observados en las topografías STM indican que existen átomos de Se con una densidad

de estados diferente a la de los demás. Los resultados obtenidos con XPS indican que existen algunos átomos de Se cuyos niveles energéticos se encuentran modificados. Sin embargo, la densidad de átomos de Se con una densidad de estados modificada observada con STM es tres veces menor a la obtenida mediante el ajuste de los espectros de XPS. Para aclarar el posible origen de estas discrepancias, es indispensable dilucidar cuáles son los tipos de defectos presentes en los cristales y cuál es el impacto que tienen en las propiedades electrónicas a una escala local en los átomos que los rodean tanto en la superficie como en las capas inmediatas en el interior.

Una técnica que puede ser utilizada con estos propósitos es la simulación de estructuras cristalinas mediante cálculos de DFT. En la Ref. [1] se presenta un estudio de diferentes tipos de defectos en la estructura cristalina de monocapas y bicapas del compuesto FeSe con esta técnica. Las estructuras simuladas incluyen adsorciones de un átomo o dímeros de Se en la superficie, y vacancias e intersticiales de Fe y Se en diferentes planos de la estructura cristalina. Este trabajo muestra el estudio de la energía de formación para cada estructura y determina que, tanto en una monocapa como en la bicapa, el tipo de defecto más estable es una vacancia de Fe. Además, en ese trabajo se presentan simulaciones de topografías STM de una monocapa de FeSe con este defecto a partir de las isosuperficies de densidad de carga calculadas. En las topografías simuladas se observan dos máximos locales de altura en los sitios correspondientes a los átomos de Se adyacentes a la vacancia de Fe, los defectos tipo *dumbbell*. Este tipo de defectos han sido detectados en topografías STM medidas tanto en monocapas [1, 118] como en cristales de FeSe [203], y se observaron en las topografías medidas durante esta tesis en cristales de FeSe,  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{K}_x\text{FeSe}$ .

En la Ref. [1] se propuso que la detección de los pares de máximos de altura en las topografías STM son en realidad una protuberancia de las nubes electrónicas de los átomos de Se adyacentes a la vacancia de Fe. A partir del estudio de las isosuperficies de densidad de carga para una monocapa, los autores de ese trabajo propone que las isosuperficies de los 4 átomos de Se y los 4 átomos de Fe adyacentes al defecto se distorsionan, ya que presentan una asimetría no observada en el resto de los átomos. En este capítulo de la tesis presentamos simulaciones considerando aproximaciones que describen mejor la física del compuesto y brindamos información más completa sobre la modificación de las nubes electrónicas de los átomos vecinos a un defecto.

El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los superconductores basados en Fe mediante simulaciones de DFT ha sido abordado por diferentes grupos en la última década [1, 78, 86, 204–207]. Para el caso del FeSe, se ha demostrado que es necesario considerar correcciones en los cálculos de DFT para mejorar la descripción de las propiedades físicas medidas experimentalmente. Una de estas correcciones es la inclusión de las interacciones de van der Waals (vdW). En la Ref. [205] se presenta el primer reporte sobre la inclusión de esta interacción en el FeSe *bulk*. En esta referencia

se demostró que esta corrección mejora el acuerdo entre los parámetros de red obtenidos en las simulaciones y los medidos experimentalmente. Esta mejoría también se reportó en cálculos realizados en monocapas de FeSe [78]. En particular, la distancia entre los planos de Se y el plano de átomos de Fe adyacente,  $z_{Se}$ , se ve afectada por incluir la interacción vdW [78] y es altamente sensible a modificaciones estructurales [206].

Los cristales de FeSe no presentan un orden magnético de largo alcance a presión ambiente [73, 75, 208]. Sin embargo, en la Ref. [78] se muestra que para modelar con mayor precisión las propiedades del FeSe es necesario incluir la interacción magnética de los átomos de Fe en la estructura cristalina. Las estructuras de FeSe modeladas con DFT presentan un orden antiferromagnético tipo  $C$  como estado fundamental [207], también llamado *stripe-type* antiferromagnético (sAFM). Esta fase se observa experimentalmente sólo a presiones mayores a la presión ambiente [209]. En la Ref. [78] se propuso un modelo para reproducir la fase paramagnética en la estructura del FeSe. En este modelo se construyen estructuras con configuraciones magnéticas casuales especiales SQSs (*special quasirandom structures*) que maximizan el desorden magnético de los átomos de Fe en las estructuras simuladas. En esta referencia se compara el efecto de los órdenes magnéticos SQSs y sAFM en los parámetros de red, la distancia  $z_{Se}$ , y la estructura de bandas en sistemas tipo *bulk* y monocapas de FeSe. Para ambas configuraciones se comparan los parámetros de red y la distancia  $z_{Se}$  obtenidos en cálculos con y sin interacciones de vdW.

El estudio sistemático presentado en la Ref. [78] demuestra que el efecto del orden magnético sobre los parámetros de red del sistema FeSe es mucho menor que el observado para las interacciones de vdW. La diferencia entre los parámetros de red obtenidos en las estructuras SQSs y sAFM son menores al 2 %. Al incluir las interacciones de vdW en ambas estructuras el valor del parámetro de red  $c$  disminuye más del 10 % y los parámetros de red en el plano  $ab$  disminuyen menos del 2 %. Los autores entonces interpretan que las interacciones de vdW son más relevantes que las interacciones magnéticas Fe-Fe. Además se demuestra que para describir con mayor precisión el valor de la distancia  $z_{Se}$  es necesario considerar tanto las interacciones de vdW como los momentos magnéticos locales de los átomos de Fe. La corrección de  $z_{Se}$  al considerar las interacciones de vdW es del orden del 6 % para las estructuras SQSs y sAFM. La diferencia entre el valor de  $z_{Se}$  en la estructuras SQSs y sAFM es menor al 1 %. Los resultados mostrados en esta referencia son importantes porque demuestran que la consideración de una configuración SQSs en los cálculos de DFT para el FeSe no mejora la descripción de los parámetros estructurales medidos. Por lo tanto, los cálculos de DFT en la fase sAFM considerando la interacción de vdW son suficientemente buenos para describir la estructura cristalina del FeSe, a pesar de no ser el estado fundamental observado experimentalmente.

Los cálculos de DFT para monocapas de FeSe con distintos tipos de defectos atómi-

cos realizados en la Ref. [1] no consideran los momentos magnéticos de los átomos de Fe ni la interacción de vdW. A la luz de los resultados obtenidos para el caso de una estructura perfecta de FeSe en la Ref. [78], en esta tesis realizamos cálculos de DFT considerando ambas correcciones para evaluar el impacto de los efectos atómicos en las propiedades electrónicas locales. Los cálculos realizados en esta tesis fueron discutidos en colaboración con Emanuel Martínez y Juan Ignacio Beltrán Fínez del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid. En la primera sección de este capítulo se presentan los resultados de los cálculos de DFT realizados en la fase sAFM del FeSe *bulk* considerando las interacciones de vdW. En primer lugar se discute la optimización de los parámetros necesarios para la convergencia electrónica. Posteriormente se describen los cálculos realizados para obtener los parámetros de red de la estructura *bulk* optimizada. En la segunda sección se presentan los resultados obtenidos mediante cálculos en *slabs* de FeSe puro y con diferentes tipos de defectos. Se describen las características estructurales de *slabs* con una vacancia de Fe, de Se y un átomo de S sustitucional. Para cada estructura se muestran las isóneas de densidad de estados local integrada, como así también la topografía de la superficie resultante de estos cálculos.

## 4.2. Simulaciones de DFT para FeSe *bulk* sin defectos considerando interacciones de vdW y el orden sAFM

Los cálculos de DFT de esta tesis utilizan el paquete computacional Quantum Espresso [169], funcionales del tipo PBE [161] y pseudopotenciales tipo PAW obtenidos de la base de datos PSLibrary [174]. La novedad de los cálculos realizados en esta tesis respecto a trabajos previos [1, 78] es el uso del método DFT-D3 para considerar la interacción de vdW [175]. En un trabajo previo, [78] se comparan los resultados obtenidos al utilizar las aproximaciones DFT-D2 [176] y DFT-TS [177] para incluir la interacción de vdW. En estos dos casos se obtienen valores de los parámetros de red menores a los medidos experimentalmente, lo que sugiere una sobrestimación de las interacciones intracapa con ambos métodos. DFT-TS y DFT-D2 calculan la interacción entre pares de átomos en la estructura e incluyen un término multipolar de sexto orden [210]. En el método DFT-D2 se considera que los átomos interactuantes están aislados y la interacción de vdW depende solamente del tipo de átomos y la distancia entre ellos. En el método DFT-TS se considera además que cada átomo se ve afectado por sus primeros vecinos. Este tipo de aproximaciones que consideran el número de coordinación de cada átomo son conocidas como dependientes de la geometría o del

entorno químico.

Por lo tanto, en busca de mejorar el acuerdo entre los valores de los parámetros de red experimentales y simulados, en esta tesis se utiliza por primera vez el método DFT-D3[175] en el sistema FeSe. Este método también es dependiente de la geometría pero considera un término multipolar de octavo orden [210], además del término de sexto orden considerado en el método DFT-TS.

En general, las interacciones de vdW se introducen en los cálculos de DFT añadiendo una corrección de dispersión semiempírica,  $E_{\text{vdW}}$ , a la energía estándar de DFT obtenida en las ecuaciones de Kohn-Sham

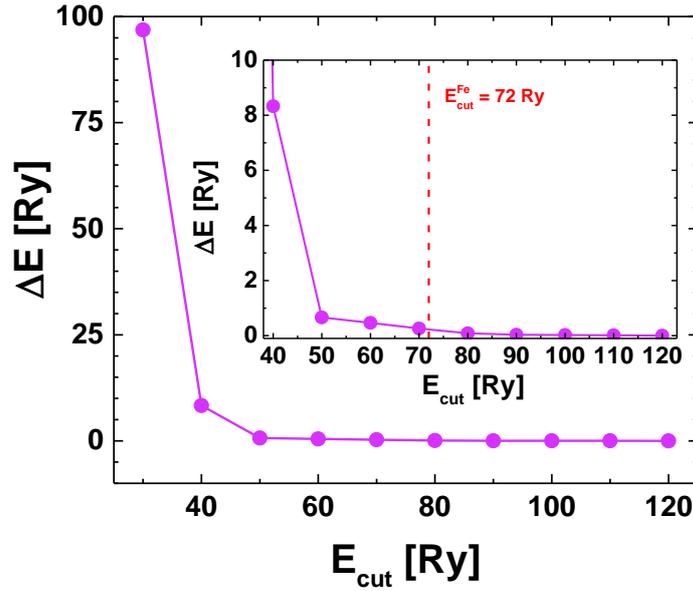
$$E_{\text{KS}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{vdW}}. \quad (4.1)$$

Para el método DFT-D3 [175] aplicado en sistemas periódicos compuestos por  $N_{\text{at}}$  átomos, la energía de dispersión se calcula de acuerdo a la siguiente suma en el espacio real:

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{1}{2} \sum_A^{N_{\text{at}}} \sum_B^{N_{\text{at}}} \sum_{\mathbf{T}} ' \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{|r_{AB} + \mathbf{T}|^2}, \quad (4.2)$$

donde  $s_n$  es un factor de escala global para el término multipolar de orden  $n$  que depende del funcional elegido,  $C_n^{AB}$  el coeficiente de dispersión de orden  $n$  para cada par de átomos  $A$  y  $B$ ,  $r_{AB}$  es la distancia entre los átomos, y  $\mathbf{T}$  es un vector de traslación de la celda unidad. El apóstrofo (') indica que para  $\mathbf{T} = 0$  el término  $A = B$  queda excluido. Como un sistema periódico tiene un número infinito de pares de átomos, se introduce un valor de corte,  $r_{\text{max}}$ , y en las sumatorias sólo se consideran las interacciones tales que  $|r_{AB} + \mathbf{T}| < r_{\text{max}}$ . En el paquete Quantum Espresso se establece como límite  $r_{\text{max}} = 95$  au por defecto. También se elige un valor de corte para el cálculo del número de coordinación que usualmente es menor que 40 au.

En primer lugar, para la optimización de la energía  $E_{\text{cut}}$  y la grilla de puntos  $\mathbf{k}$ , realizamos un estudio de ciclos autoconsistentes en FeSe *bulk* en la fase sAFM considerando la interacción vdW. La descripción del algoritmo seguido en estos cálculos autoconsistentes se presenta en el Cap. 2, ver Sec.2.4. Como se menciona en esta sección, el límite  $E_{\text{cut}}$  acota el valor máximo de los vectores recíprocos utilizados en la expansión de la base de ondas planas y la grilla de puntos  $\mathbf{k}$  es el muestreo de puntos en la primera zona de Brillouin. En un caso ideal, las simulaciones se realizarían con  $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$  y una grilla,  $\mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{k}$ , con  $\mathbf{k} \rightarrow \infty$ , pero esto no sería computacionalmente viable. Por lo tanto, para determinar el valor mínimo de  $E_{\text{cut}}$  y  $\mathbf{k}$  a utilizar en los cálculos de DFT se realizan estudios de la convergencia de la energía total del sistema para ambos parámetros. En este trabajo se evaluaron las variaciones de la energía total,

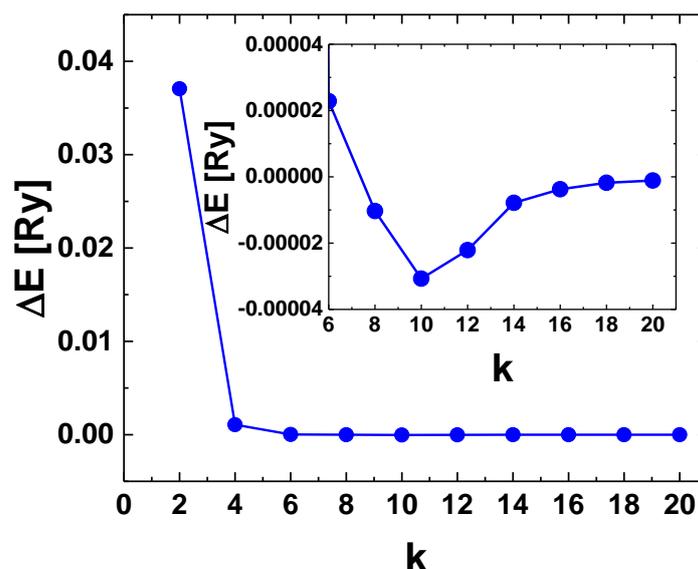


**Figura 4.1:** Diferencia,  $\Delta E = E(E_{cut}) - E(120 \text{ Ry})$ , de la energía total de la estructura de FeSe *bulk* para diferentes valores de energía de corte,  $E_{cut}$ , y el valor de la energía total de referencia,  $E_{cut} = 120 \text{ Ry}$ . En el detalle se muestra un rango de energía más acotado y se indica con una línea roja punteada el valor de corte  $E_{cut}^{Fe}$  sugerido para el Fe en el pseudopotencial utilizado. Estos cálculos fueron realizados utilizando una grilla de  $12 \times 12 \times 12$  puntos  $\mathbf{k}$ .

$\Delta E$ , respecto al valor obtenido en un cálculo autoconsistente con una grilla muy densa de  $20 \times 20 \times 20$  puntos  $\mathbf{k}$  y un valor alto de  $E_{cut} = 120 \text{ Ry}$ .

De manera general, los desarrolladores de pseudopotenciales proporcionan un valor sugerido de  $E_{cut}$  para cada elemento. Este valor se calcula para las estructuras cristalinas de los elementos puros. En un sistema compuesto por más de un elemento, se considera usualmente como energía de corte sugerida al máximo de los valores de  $E_{cut}$  de los elementos que conforman al sistema. En el caso del FeSe,  $E_{cut}^{Fe} > E_{cut}^{Se}$  y entonces consideramos como valor sugerido  $E_{cut}^{Fe} = 72 \text{ Ry}$ . La Fig. 4.1 muestra las variaciones de energía total,  $\Delta E = E(E_{cut}) - E(120 \text{ Ry})$ , para diferentes ciclos autoconsistentes con energías de corte  $E_{cut}$  en un rango entre 20 y 120 Ry. En esta curva se observa que al aumentar el valor de  $E_{cut}$  entre 20 y 50 eV  $\Delta E$  disminuye bruscamente, mientras que para valores de  $E_{cut} > 50 \text{ Ry}$  el valor de  $\Delta E$  converge a valores del orden de cientos de Ry. En el detalle de esta figura se puede observar que  $\Delta E$  sigue disminuyendo para  $E_{cut} > 50 \text{ Ry}$  y que para  $E_{cut} > 80 \text{ Ry}$  las variaciones de  $\Delta E$  son del orden de decenas de mRy. Si bien se observa que para  $E_{cut} = 72 \text{ Ry}$  aún hay ligeras variaciones en  $\Delta E$ , son sólo del orden de cientos de mRy. Por lo tanto, consideramos que la energía del sistema se encuentra convergida a este valor debido a que las variaciones obtenidas son despreciables.

En la Fig. 4.2 se muestra la variación de la diferencia,  $\Delta E = E(\mathbf{k}) - E(20)$ , entre la energía total del sistema para diferentes grillas de puntos  $\mathbf{k}$  y el valor de referencia obtenido para una grilla de  $20 \times 20 \times 20$ ,  $E(20)$ . Se observa en esta curva que para



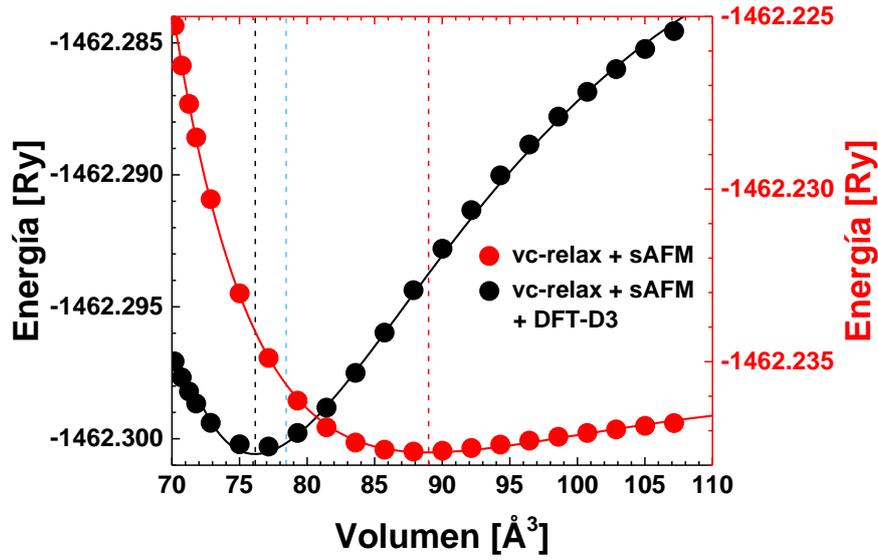
**Figura 4.2:** Diferencia,  $\Delta E = E(\mathbf{k}) - E(20)$ , de la energía total de la estructura de FeSe *bulk* para grillas de puntos  $\mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{k}$  y el valor obtenido para una grilla  $20 \times 20 \times 20$  en función del número de puntos  $\mathbf{k}$  del espacio recíproco. Los cálculos fueron obtenidos utilizando  $E_{cut} = 72$  Ry. En el detalle se muestra un rango de energía más acotado para  $\Delta E$ .

grillas con  $\mathbf{k} > 2$  las variaciones del  $\Delta E$  disminuyen un orden de magnitud, pasando de 0.37 a 0.001 Ry, al aumentar  $\mathbf{k}$  entre 2 y 4. En el detalle de esta figura se observa que para  $\mathbf{k} > 6$  las variaciones de  $\Delta E$  son del orden de decenas de  $\mu$ Ry. Por lo tanto, para los cálculos mostrados a continuación se consideran grillas de  $12 \times 12 \times 12$  puntos  $\mathbf{k}$ .

Para estos valores óptimos de  $E_{cut} = 72$  Ry y una grilla de  $12 \times 12 \times 12$  puntos  $\mathbf{k}$ , estudiamos el impacto de las interacciones de vdW en las propiedades estructurales en el FeSe *bulk* sin defectos en la fase sAFM, por medio de la dependencia de la energía total del sistema en función del volumen de la celda unidad. La Fig. 4.3 muestra dos curvas que corresponden a esta dependencia para cálculos realizados con y sin considerar la interacción vdW (puntos negros y rojos, respectivamente). Cada uno de los puntos de esta gráfica corresponde a un cálculo de relajación de la estructura cristalina mediante el método *vc-relax* de Quantum Espresso descrito en la Sec. 2.4.2, realizado a un valor de volumen de la celda unidad fijo. Como criterio de convergencia, para cada relajación se utilizaron los siguientes parámetros:  $10^{-4}$  Ry para la energía total del sistema,  $10^{-3}$  Ry/Bohr para la fuerza de los iones, y 0.5 kbar para la presión. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para cálculos de DFT para el sistema FeSe [78].

Las líneas sólidas en la Fig. 4.3 corresponden al ajuste de las curvas de energía en función del volumen con la ecuación de estado para sólidos de Rose-Vinet [211]

$$E = E_0 + \frac{BV_0}{C^2} (1 - (1 + C(\nu^{1/3} - 1)) \exp(-C(\nu^{1/3} - 1))), \quad (4.3)$$



**Figura 4.3:** Energía total de la estructura de FeSe *bulk* en función del volumen de la celda unidad para relajaciones a volumen constante en la fase sAFM sin considerar la interacción vdW (puntos rojos) y considerando el método DFT-D3 (puntos negros). Las líneas sólidas corresponden al ajuste de los datos, del mismo color, con la función de estado de Vinet [211]. Las líneas punteadas negra y roja indican al valor del volumen mínimo obtenido de la ecuación de estado de Rose-Vinet ajustada con y sin considerar la interacción vdW, respectivamente. La línea punteada celeste indica el valor del volumen de la celda unidad calculado a partir de los valores experimentales obtenidos con rayos X en las muestras estudiadas en este trabajo.

donde  $\nu = V/V_0$  es el volumen específico,  $V_0$  el volumen a presión y temperatura nulas,  $E_0 = E(\nu = 1)$  la energía característica a  $V = V_0$ ,  $B = 9B_0$ ,  $B_0$  el módulo de *bulk*,  $C = 3(B'_0 - 1)/2C$ ,  $B'_0$  derivada del módulo de *bulk* respecto a la presión. Las ecuaciones termodinámicas de estado para sólidos cristalinos describen el comportamiento de los materiales bajo cambios en la presión, volumen, entropía y temperatura. En el caso de sólidos cristalinos, se demostró en la Ref. [212] que la ecuación de Rose-Vinet es una de las que mejor calidad brinda en el ajuste de las curvas de energía en función de volumen. Los valores obtenidos a partir del ajuste en cada curva se muestran en la Tabla 4.1.

En la Fig. 4.3 se observa que la curva correspondiente a los cálculos sin considerar la interacción vdW (puntos rojos) presenta un ancho poco profundo centrado en  $V_0^{no-vdW} = (89.0 \pm 0.1) \text{ \AA}^3$ , ver línea punteada roja. En cambio, la curva obtenida para los cálculos que incluyen la interacción vdW presenta un mínimo pronunciado a un valor de  $V_0^{D3} = (76.17 \pm 0.04) \text{ \AA}^3$ , ver línea negra punteada en esta figura. Estos son los valores del volumen de la celda unidad óptima para cada método. En el caso en el que no se consideran las interacciones de vdW, los planos de Fe de los bloques de Se-Fe-Se se separan mucho más que en los cálculos considerando estas interacciones. Esto tiene como consecuencia un aumento significativo en el valor del parámetro de red  $c$  para la celda optimizada sin interacciones de vdW respecto al valor obtenido para cálculos con

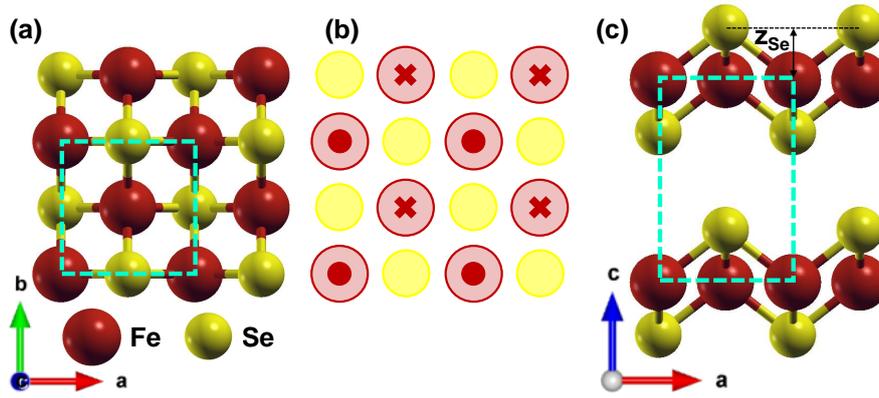
**Tabla 4.1:** Parámetros obtenidos mediante el ajuste de las curvas de energía en función del volumen con la ecuación de Vinet [211], en FeSe *bulk* en la fase sAFM con y sin interacción vdW (tercera y segunda columna, respectivamente).

|                          | vc-relax+sAFM             | vc-relax+sAFM+DFT-D3      |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $E_0$ [Ry]               | $-1462.23767 \pm 0.00002$ | $-1462.30033 \pm 0.00002$ |
| $V_0$ [ $\text{\AA}^3$ ] | $89.0 \pm 0.1$            | $76.17 \pm 0.04$          |
| $B_0$ [GPa]              | $3.2 \pm 0.2$             | $30 \pm 2$                |
| $B'_0$                   | $17.0 \pm 0.3$            | $14.4 \pm 0.6$            |

interacciones de vdW. En el caso de considerar la interacción de vdW, el parámetro de red  $c$  obtenido en las simulaciones es más cercano al valor medido experimentalmente. Los valores del parámetro de red  $a$  no varían significativamente al considerar o no a la interacción vdW [78]. Por lo tanto, el aumento del valor de  $V_0^{no-vdW}$  respecto al valor  $V_0^{D3}$  se debe a una sobrestimación del cociente  $c/a$  ocasionado por la ausencia de la interacción entre capas. También se indica con una línea punteada celeste el valor del volumen de la celda unidad,  $V^{exp} = (78.46 \pm 0.04) \text{\AA}^3$ , calculado a partir de los valores de  $a$  y  $c$  en la fase tetragonal de las muestras estudiadas en este trabajo. De los datos presentados en la tabla 4.1 se observa que, al incluir las interacciones de vdW en los cálculos de DFT, el valor del volumen de la estructura obtenido se acerca más al valor medido experimentalmente, siendo  $V_0^{D3}$  3% menor que  $V^{exp}$ .

El valor obtenido para el módulo de *bulk* para el cálculo sin interacción vdW,  $B_0^{no-vdW} = (3.2 \pm 0.2)$  GPa es un orden de magnitud más chico que el valor experimental,  $B_0^{exp} = 30.7$  GPa [100]. Al incluir la interacción vdW el acuerdo en los valores del módulo de *bulk* experimental y teórico es muy bueno, ya que  $B_0^{D3} = (30 \pm 2)$  GPa. Estos efectos también fueron observados en la Ref. [78] para cálculos realizados considerando los métodos DFT-D2 y DFT-TS para la interacción vdW. En esa referencia se obtuvieron valores de  $V_0 \simeq 73 \text{\AA}^3$  con ambos métodos y valores del módulo de *bulk*  $B_0^{D2} = 30.12$  GPa y  $B_0^{TS} = 33.12$  GPa para los métodos DFT-D2 y DFT-TS, respectivamente. Comparando estos valores para el volumen de la celda unidad con los obtenidos con el método DFT-D3 para las interacciones de vdW, podemos afirmar que el método DFT-D3 es el que mejor acuerdo brinda con el volumen de la celda unidad medido experimentalmente.

Una vez conocido el valor del volumen para una celda de FeSe en la fase sAFM con interacciones de vdW,  $V_0^{D3}$ , se realizó una relajación de la estructura manteniendo el valor del volumen fijo con el método *vc-relax* con el fin de obtener el valor de los parámetros de red de la estructura relajada. La estructura optimizada obtenida de esta relajación se muestra en la Fig 4.4. Los parámetros de red obtenidos fueron  $a = 3.6874 \text{\AA}$



**Figura 4.4:** Estructura de FeSe *bulk* en la fase tetragonal sAFM optimizada para el volumen  $V_0^{D3}$ . Proyección en el plano (a)  $ab$  y (c)  $ac$ . Esta estructura fue obtenida mediante una relajación con el método *vc-relax* considerando interacciones de vdW con el método DFT-D3. Las esferas rojas corresponden a los átomos de Fe y las amarillas a los átomos de Se. Las líneas verde cian indican la celda unidad y las flechas grises los ejes cristalinos. (b) Configuraciones de la orientación de los espines de Fe en la fase sAFM del FeSe. En los átomos con puntos,  $\bullet$ , los espines saldrían del plano de la pantalla/papel hacia el lector y en los sitios con cruces,  $\times$ , los momentos magnéticos apuntarían desde el lector hacia la pantalla. La flecha negra en el panel (c) indica la altura del último plano de Se respecto al plano de Fe,  $z_{\text{Se}}$ .

y  $c = 5.6019 \text{ \AA}$ , con una distancia  $z_{\text{Se}} = 1.4444 \text{ \AA}$ . El momento magnético de los átomos de Fe para esta celda fue de  $M_{\text{opt}}^{\text{sAFM}} = 1.8\mu_B$ , el mismo valor reportado en la Ref. [78] para el FeSe en la fase sAFM.

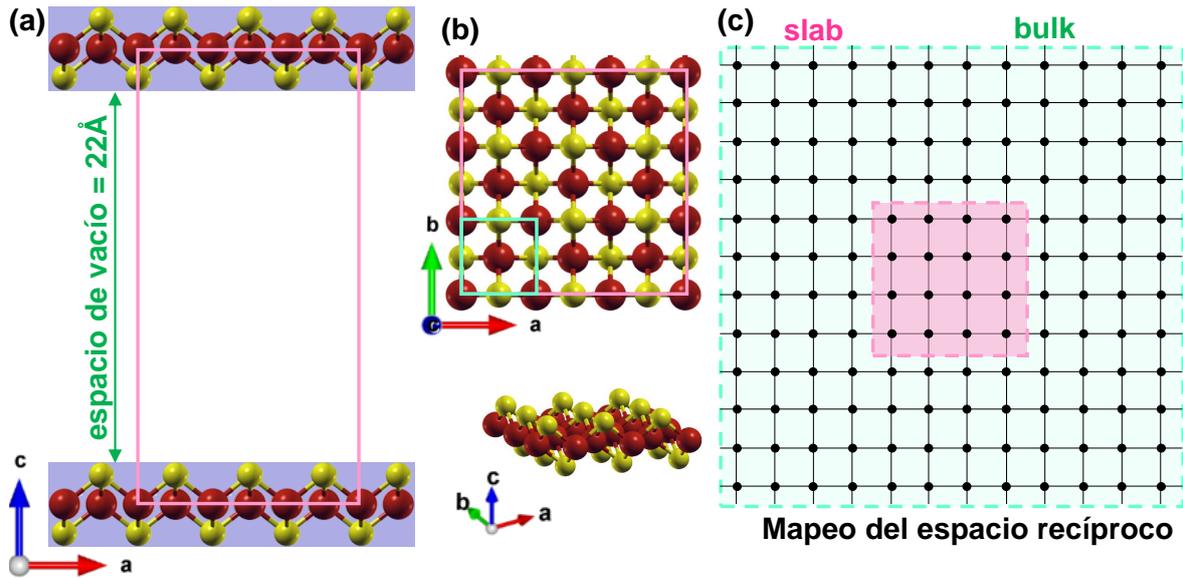
En la tabla 4.2 se muestra una comparación entre los valores de los parámetros estructurales medidos experimentalmente, y los obtenidos mediante cálculos de DFT en la fase sAFM del FeSe considerando diferentes métodos para describir la interacción de vdW. Los valores mostrados para los cálculos con los métodos DFT-D2 y DFT-TS fueron obtenidos en la Ref. [78]. Por un lado, se puede observar que el parámetro de red  $a$  y la altura  $z_{\text{Se}}$  obtenidos en los cálculos de DFT son menores que los valores experimentales, usando cualquiera de los tres métodos para la interacción vdW. Esto quiere decir que hay una leve sobrestimación de las interacciones intracapas. Por otro lado, respecto al valor encontrado experimentalmente, el valor de  $c$  es mayor para los cálculos realizados con el método DFT-D3 y es menor o igual para los cálculos con el método DFT-D2 y DFT-TS, respectivamente. Por lo que, la interacción entre capas está levemente subestimada con el método DFT-D3 y levemente sobrestimada con los otros dos métodos. Sin embargo, el valor del cociente  $c/a$  es similar para los tres métodos y es mayor que el valor obtenido experimentalmente. Esto implica que los efectos de las interacciones de vdW entre capas e intracapas son comparables con los tres métodos.

**Tabla 4.2:** Parámetros estructurales obtenidos en la celda optimizada de FeSe *bulk* en la fase sAFM considerando la interacción vdW con diferentes métodos y los valores experimentales medidos en cristales de FeSe. Se muestran los valores de  $a$  y  $c$  para la celda tetragonal y la altura  $z_{\text{Se}}$ . Los valores para los cálculos de DFT considerando el método DFT-D3 para las interacciones de vdW fueron obtenidos en esta tesis, y los valores mostrados para los métodos DFT-D2 y DFT-TS se obtuvieron de la Ref. [78]. Los valores experimentales de  $a$  y  $c$  corresponden a los medidos mediante difracción de rayos X en las muestras estudiadas durante esta tesis. La altura  $z_{\text{Se}}$  experimental se obtuvo de la Ref. [100]

|                     | Experimental         | sAFM+DFT-D3<br>[Esta tesis] | sAFM+DFT-<br>D2 [78] | sAFM+DFT-<br>TS [78] |
|---------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| $a$ [Å]             | $3.77 \pm 0.01$ [77] | 3.6874                      | 3.635                | 3.666                |
| $c$ [Å]             | $5.52 \pm 0.01$ [77] | 5.6019                      | 5.527                | 5.436                |
| $c/a$               | $1.46 \pm 0.01$ [77] | 1.5192                      | 1.521                | 1.483                |
| $z_{\text{Se}}$ [Å] | 1.475 [100]          | 1.4444                      | 1.459                | 1.457                |

### 4.3. Simulaciones de DFT de la superficie de la familia de superconductores FeSe

Con el fin de caracterizar cualitativamente el impacto de los tipos de defectos que podrían dar lugar a las características observadas en las topografías STM medidas tanto en FeSe como en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{K}_x\text{FeSe}$ , realizamos simulaciones de la superficie de estos compuestos mediante el método *slab*. Este método se considera una celda unidad compuesta por bloques con la estructura del sistema simulado, *slab*, separados por un espacio de vacío para simular la falta de periodicidad en la dirección normal a la superficie. Primero relajamos un *slab* de FeSe sin ningún tipo de defecto para obtener las posiciones optimizadas de los átomos en esta configuración. A partir de esta estructura optimizada, realizamos relajaciones de estructuras con diferentes tipos de defectos y evaluamos las diferencias estructurales y electrónicas observadas para cada una. La simulación de *slabs* con defectos estructurales implica un aumento del costo computacional en las simulaciones. Por lo tanto, elegimos un modelo mínimo con dimensiones apropiadas que garantice la presencia de las interacciones necesarias para la descripción del sistema, como se describe en la siguiente subsección. Además, se describen los programas y pasos seguidos para obtener tanto la densidad de estados local integrada, ILDOS por sus siglas en inglés *integrated local density of states*, como las topografías STM para todas las estructuras. En esta tesis se optó por utilizar la ILDOS para describir de manera cuantitativa los cambios en la distribución electrónica local de los átomos circundantes a los defectos.



**Figura 4.5:** (a) Estructura relajada mediante el método *vc-relax* de la superficie de FeSe en la fase tetragonal sAFM proyectada en el plano *ac*. La celda unidad en este método (rectángulo rosa) comprende un *slab* (región azul) y el espacio de vacío de 22 Å (flecha verde). (b) Proyección en el plano *ab* de la supercelda  $3 \times 3 \times 1$  considerada como celda unidad del *slab*. Esta última corresponde a la monocapa de FeSe relajada. Se resalta en rosa la celda unidad del *slab* y en cian la celda unidad para el *bulk* en el plano *ab*. (c) Esquema del mapeo del espacio recíproco (puntos negros) de la primera zona de Brillouin del *bulk* (región verde) y del *slab* (región rosa).

### 4.3.1. *Slab* $3 \times 3 \times 1$ de FeSe sin defectos

En las Figs. 4.5 (a) y (b) se muestra la estructura relajada para el FeSe sin defectos con el método *slab*. La celda unidad de esta estructura está compuesta por el *slab* de FeSe y un espacio de vacío de 22 Å, como se resalta en rosa en estas figuras. El *slab* considerado es una superestructura de FeSe  $3 \times 3 \times 1$ . En la Fig. 4.5 (b), se resalta en cian la celda unidad considerada para el FeSe *bulk* en el plano *ab*. En esta figura se observa que la celda unidad del *slab* es más grande y tiene 9 veces más átomos que la celda unidad del *bulk*. Por esta razón, el costo computacional requerido para estas relajaciones aumenta significativamente. Una forma de disminuir el tiempo de cálculo requerido para relajar esta estructura es disminuir el valor de la energía de corte y la grilla de puntos *k* considerada. En la Fig. 4.1 se muestra que para valores de  $E_{cut} > 50$  Ry, la energía del sistema se encuentra prácticamente convergida con  $\Delta < 500$  mRy. Por lo tanto, las relajaciones realizadas con el método *slab* con valores de  $E_{cut}$  mayores a 40 Ry no se encuentran mayormente afectadas por efectos del pseudopotencial.

En las relajaciones para el método *slab* es posible utilizar una grilla menos densa que la utilizada en la relajación del FeSe *bulk*, como se ilustra en la Fig. 4.5 (c). En esta figura se esquematiza el mapeo del espacio recíproco de la primera zona de Brillouin en el plano *a'b'* del FeSe *bulk* y del *slab* (verde y rosa, respectivamente). Los puntos negros en esta figura representan la grilla utilizada para el mapeo de esta zona para el *bulk*. Al considerar un *slab* con una celda unidad tres veces más grande en el plano *ab* que

el *bulk*, la primera zona de Brillouin del *slab* es tres veces más pequeña que la del *bulk*, como se resalta con un cuadrado rosa en la Fig. 4.5 (c). Por lo tanto, para mapear la primera zona de Brillouin del *slab* con la misma densidad de puntos  $\mathbf{k}$  que el *bulk*, basta con considerar una grilla tres veces más chica, es decir, una grilla de  $4 \times 4 \times 1$  puntos  $\mathbf{k}$ . La distancia de corte para las interacciones de vdW se fijó a  $20 \text{ \AA}$ . Este valor es menor al espacio de vacío para evitar las interacciones espurias de largo alcance entre *slabs* adyacentes y considerar únicamente las interacciones intracapas.

Para la monocapa de FeSe relajada se obtuvo un parámetro de red  $a = 3.6874 \text{ \AA}$ , igual al valor obtenido en la estructura de FeSe *bulk* optimizada. Esto indica que la subestimación del parámetro de red en el plano cristalino *ab* respecto al valor experimental ( $3.77 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) está fuertemente relacionada con las interacciones intracapas. El parámetro  $z_{Se}$  obtenido en la monocapa es mayor al observado en el *bulk*,  $1.4584 \text{ \AA}$  contra  $1.4444 \text{ \AA}$ . Sin embargo, este sigue siendo menor al reportado experimentalmente ( $1.475 \text{ \AA}$  [100]). Por lo tanto, la subestimación de este valor está relacionada tanto con las interacciones intracapas como intercapas.

Una vez obtenidas las estructuras relajadas, se calculó la densidad de estados local, LDOS (*local density of states*), mediante la siguiente secuencia de pasos:

1. cálculo de la densidad electrónica de la estructura relajada mediante un ciclo autoconsistente, SCF, con una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4 \times 1$ ;
2. cálculo de la densidad electrónica mediante un ciclo no-autoconsistente, NSCF (*non-self-consistent field*) con una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $12 \times 12 \times 1$  y  $E_{cut} = 72 \text{ Ry}$ ;
3. cálculo de la LDOS integrada desde el nivel de Fermi hasta la energía correspondiente al voltaje de regulación de las topografías STM, también llamada ILDOS.

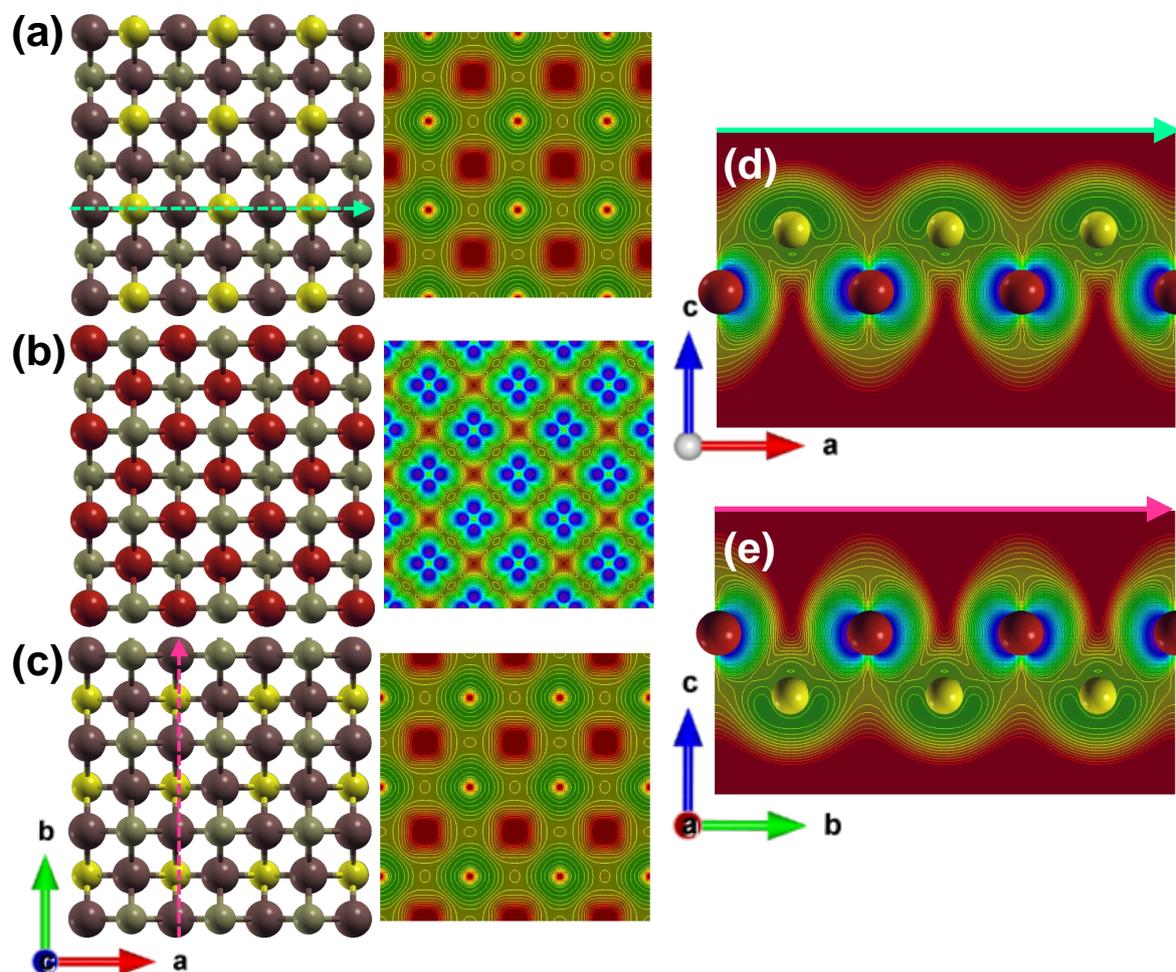
Los cálculos SCF y NSCF se realizaron con el programa **pw.x** de Quantum Espresso. El ciclo SCF inicial se realiza para calcular las soluciones de las ecuaciones de Khon-Sham para la estructura ya relajada. Por esta razón, este ciclo se realiza utilizando la misma grilla poco densa de puntos  $\mathbf{k}$  y el valor de  $E_{cut}$  utilizados en el proceso de relajación. Una vez obtenidas estas soluciones, se realiza un cálculo NSCF para mejorar la resolución espacial de los estados de Khon-Sham. Para ello, este ciclo se realiza considerando un valor  $E_{cut}$  y una densidad de puntos  $\mathbf{k}$  mayores a los utilizados en el proceso de relajación. Esto permite obtener una densidad electrónica suavizada más realista, sobre todo cerca del nivel de Fermi.

El cálculo de la ILDOS se realizó con el programa **pp.x** de Quantum Espresso. La ILDOS es una función escalar  $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ , y puede visualizarse principalmente mediante isosuperficies o isolíneas. En la primera se observan las superficies con un valor de ILDOS constante, y en la segunda se muestra el valor de la intersección de una o varias

isosuperficies de ILDOS con un plano de corte, paralelo a alguno de los planos cartesianos. Esta intersección origina las llamadas isolíneas de ILDOS y permite visualizar simultáneamente un conjunto de valores de ILDOS en un plano.

En la Fig. 4.6 (a) se muestra a la izquierda la celda unidad de la estructura cristalina de la monocapa de FeSe optimizada, proyectada en el plano cristalino  $ab$ . En este panel se resaltan en amarillo los átomos de Se ubicados en el último plano de la monocapa. En este plano, se hizo un corte de la ILDOS calculada y se obtuvieron las isolíneas mostradas a la derecha de la estructura. El cálculo de las ILDOS se realizó considerando  $V = 0.2$  V. Similarmente, se realizaron cortes de la ILDOS en los planos de Fe y Se inferior, ver Figs. 4.6 (b) y (c). En la estructura mostrada en cada panel se resaltan en amarillo (rojo) los átomos Se (Fe) ubicados en cada plano de corte y los átomos en los otros planos se indican en gris. En las Figs. 4.6 (d) y (e) se presentan los planos de isolíneas obtenidas a lo largo de las flechas indicadas en la Figs. 4.6 (a) y (c), respectivamente. El primer plano corta la estructura cristalina a lo largo de una fila de átomos de Se en el plano superior de la muestra y el segundo una en el plano inferior. En ambos planos hay átomos de Fe que se ubican en el plano intermedio de la estructura cristalina. Para mayor claridad, en esta figura se muestran los átomos ubicados en estos planos. Las ILDOS son objetos tridimensionales que pueden representarse como un conjunto de superficies con diferentes valores de densidad de estados integrada. Al realizar un corte de las superficies a lo largo de un plano se observan mapas de colores como los mostrados en la Fig. 4.6. En estos mapas, el color indica el valor de la ILDOS en cada punto. Los puntos con un mismo valor de ILDOS suelen formar las isolíneas de ILDOS. En esta representación, la escala de colores tiene el valor mínimo en el rojo y máximo en el violeta. La forma descrita por las isolíneas puede relacionarse con la distribución de carga a lo largo del plano observado [1].

A partir de las ILDOS calculadas a valores de voltaje  $V$  se realizaron simulaciones de topografías STM utilizando el programa Critic2 [178] en el modo de corriente constante. En este programa, las imágenes de STM son calculadas utilizando la aproximación de Tersoff-Hamann [136, 137]. En esta aproximación, la corriente túnel es proporcional a la ILDOS integrada desde la energía de Fermi hasta  $E_F + eV$  y depende de la posición de la punta en el plano y el voltaje  $V$  de regulación entre la punta y la muestra. Experimentalmente la corriente túnel depende de la densidad de estados de la punta y de la muestra, el elemento de matriz o probabilidad de transmisión, y la función trabajo de la juntura. Las topografías simuladas con el programa Critic2 se calculan para un valor de corriente  $I_T^{sim}$  que es proporcional a la densidad de estados de la superficie simulada. Es decir, no se considera ningún tipo de información sobre la punta, la matriz túnel o la juntura túnel que ésta forma con la muestra. Por lo tanto, el valor de  $I_T^{sim}$  no corresponde al valor de regulación utilizado experimentalmente.



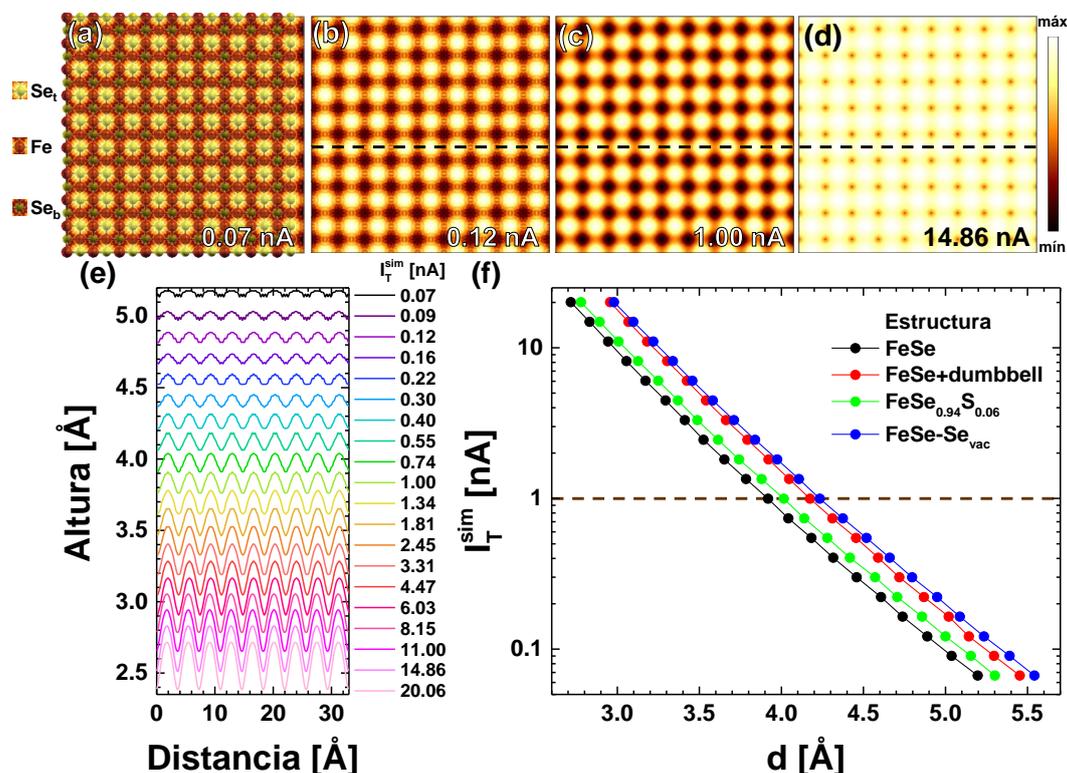
**Figura 4.6:** Isolíneas de densidad de estados integrada desde el nivel de Fermi hasta  $V = 0.2$  V para una monocapa de FeSe  $3 \times 3 \times 1$  en la fase tetragonal sAFM. Para la relajación se considera el método *vc-relax* e interacciones de vdW con el método DFT-D3 en el plano cristalino  $ab$ . (a) Izquierda: celda unidad de la estructura proyectada en el plano  $ab$ . Derecha: Isolíneas de ILDOS en el plano superior de los átomos de Se de la estructura. En la estructura cristalina se resaltan en amarillo los átomos de Se en el plano de corte para el que se muestran las isóneas ILDOS y se pintan de gris los demás átomos de la estructura. Similarmente se presentan en (b) y (c) las isóneas de ILDOS en el plano de átomos de Fe y el plano inferior de átomos de Se, respectivamente. A la izquierda de cada panel se presenta la estructura cristalina donde se resaltan los átomos en el plano de corte para el que se muestran las isóneas. Los átomos de Fe se resaltan en rojo y los átomos de Se en amarillo. (d) Isóneas de ILDOS en el plano indicado con una flecha verde en la estructura mostrada en (a). En este panel se muestran superpuestos los átomos de Se y Fe que se encuentran en el plano cristalino para el que se muestran las isóneas. Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos de Se del plano superior y átomos de Fe del plano intermedio. Análogamente se presenta en (e) las isóneas de ILDOS obtenidas en el plano indicado con una flecha rosa en la estructura mostrada en (c). Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos en el plano de Se inferior y átomos de Fe del plano intermedio.

Para poder realizar una mejor correlación entre las simulaciones y los experimentos usualmente se consideran valores de  $I_T^{sim}$  tales que los perfiles de altura de la superficie en las simulaciones se asemejen a los observados experimentalmente [213].

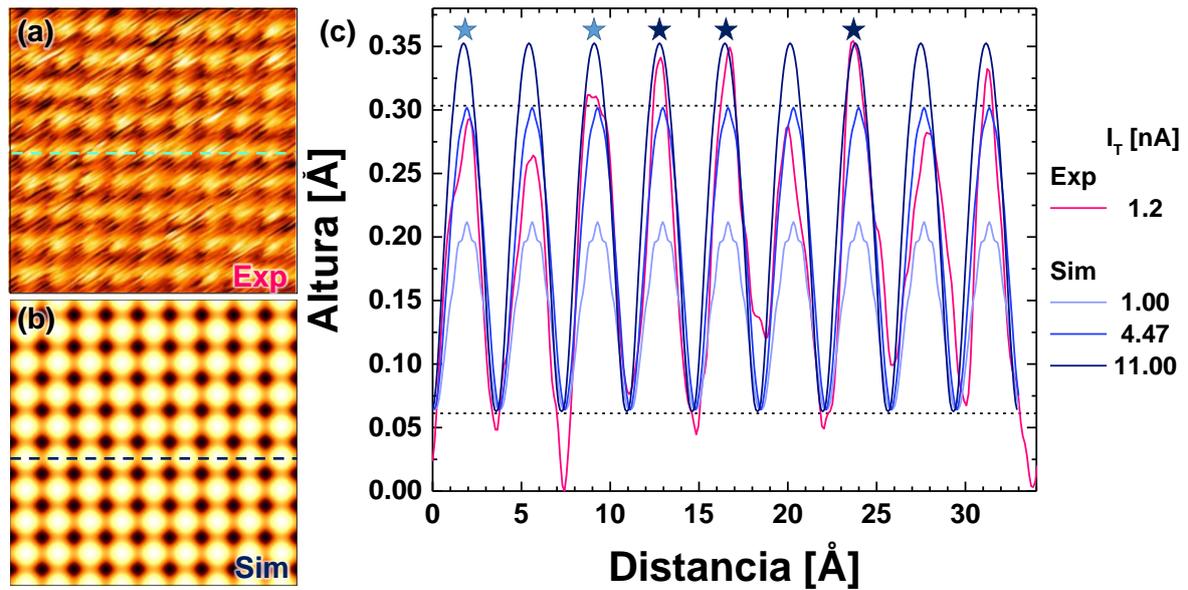
En las Figs. 4.7 (a)-(d) se muestran las topografías simuladas considerando las ILDOS calculadas a  $V = 0.2$  V y valores de corriente  $I_T^{sim}$  en el rango de 0.07 a 14.86 nA. Este valor de voltaje corresponde al utilizado en la mayoría de los experimentos de STM realizados durante esta tesis. En este rango, que cubre 2 órdenes de magnitud, el valor de la corriente túnel no afecta cualitativamente las características de la topografía simulada. En todas ellas se observan patrones compuestos por *spots* que conforman un arreglo con simetría cuadrada. En la Fig. 4.7 (a) se muestra la topografía obtenida a una corriente  $I_T^{sim} = 0.07$  nA, superpuesta sobre la superestructura  $3 \times 3 \times 1$  del *slab* considerado en el cálculo de relajación. En esta figura se observa que los máximos de altura se encuentran en los sitios correspondientes a los átomos del último plano de Se del *slab*. En la Fig. 4.7 (b) se presenta la topografía calculada para  $I_T^{sim} = 0.12$  nA. Tanto en esta última topografía como en la mostrada en (a) para  $I_T^{sim} = 0.07$ , se observan efectos generados por la discretización del espacio y la corrugación de las topografías en los máximos de intensidad. Estos efectos tienden a suavizarse al aumentar el valor de la corriente, como se visualiza en las Figs. 4.7 (c) y (d) para  $I_T^{sim} = 1.00$  y 14.86 nA.

Los efectos de la discretización observados en los máximos de altura de las topografías calculadas se reflejan en los perfiles de altura presentados en la Fig. 4.7 (e). En esta figura se presenta la evolución del perfil de altura adquirido a lo largo de la misma línea en topografías simuladas a distintos valores de  $I_T^{sim}$ , en el rango de 0.07 a 20.06 nA, ver línea punteada negra en las Figs. 4.7 (b)-(d). Los perfiles presentan máximos locales periódicos con una amplitud que aumenta al incrementar el valor de la corriente. Se suele llamar corrugación al doble del valor de la amplitud [213], es decir, la diferencia entre el valor de la altura en las crestas y los valles del perfil. Mientras que la corrugación aumenta al incrementar el valor de  $I_T^{sim}$ , la discretización del espacio se mantiene constante. Esto genera el efecto de suavizado observado en las topografías simuladas.

En los perfiles mostrados en la Fig. 4.7 (e) se observa que, además del aumento de la corrugación, la altura de los átomos (máximos locales en las curvas) decrece al aumentar el valor de la corriente aplicada. En el cálculo de las topografías, la corriente  $I_T^{sim}(r, V)$  en una posición  $r$  a un voltaje  $V$  es proporcional a la ILDOS de la estructura en el nivel de Fermi evaluada en el ápice de la punta [178, 179]. El valor de  $I_T^{sim}(r, V)$  se relaciona con la distancia entre el ápice de la punta y la superficie simulada,  $d$ . Por lo tanto, el cambio en la altura máxima observado en los perfiles mostrados en la Fig. 4.7 (e) al aumentar la corriente se puede relacionar con  $d$  [1]. En la Fig. 4.7 (f) se muestra el valor de  $I_T^{sim}$  en función de  $d$  detectada en las topografías y se observa el típico decaimiento exponencial de la corriente con  $d$  que caracteriza al régimen túnel.



**Figura 4.7:** (a) Topografía de STM simulada para un voltaje de regulación  $V = 0.2$  V y una corriente  $I_T^{sim} = 0.07$  nA superpuesta sobre la monocapa de FeSe  $9 \times 9 \times 1$  relajada en la fase tetragonal sAFM considerando interacciones de vdW. A la izquierda se presenta una guía para identificar a los átomos de la estructura. Los átomos etiquetados como  $Se_t$  y  $Se_b$  corresponden a los átomos en los planos de Se superior e inferior, respectivamente. El valor de  $V$  considerado en esta simulación corresponde al utilizado en las mediciones de STM realizadas durante esta tesis. Las topografías se simularon a un voltaje de regulación  $V^{sim} = 0.2$  V, y valores de corriente túnel,  $I_T^{sim}$ , de (b) 0.12, (c) 1.00 y (d) 14.86 nA. (e) Perfiles de altura obtenidos en topografías simuladas a diferentes valores de corriente  $I_T^{sim}$ . Los perfiles fueron medidos en todas las topografías a lo largo de la misma línea, como se indica con una línea punteada negra en los paneles (b)-(d), y no fueron desplazados verticalmente. La altura obtenida en los máximos locales de estos perfiles, llamada altura máxima, disminuye a medida que aumenta la corriente  $I_T^{sim}$ . (f) Corriente túnel en función de la altura máxima para los *slabs* de FeSe simulados en esta tesis: FeSe sin defectos (negro), FeSe con una vacancia de Fe que forma un defecto tipo *dumbbell* (rojo), FeSe con un átomo de S sustitucional (verde), y FeSe con una vacancia de Se (azul). Se indica con una línea punteada negra la corriente  $I_T^{sim} = 1.0$  nA.



**Figura 4.8:** (a) Topografía de STM medida en un cristal de FeSe a 300 K con condiciones de regulación  $I_T = 1.2$  nA y  $V = 0.2$  V. (b) Topografía STM simulada para una monocapa de FeSe  $9 \times 9 \times 1$  en la fase tetragonal sAFM, relajada con el método *vc-relax* considerando interacciones de vdW con el método DFT-D3, con  $I_T^{sim} = 4.47$  nA y  $V = 0.2$  V. Se muestran áreas similares de la topografía experimental y simulada con fines comparativos. El área total de la topografía experimental es de  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>. (c) Perfiles de altura aparente adquiridos a lo largo de la línea punteada indicada en (a) y (b) en la topografía experimental (línea rosa) y simulada (línea azul), respectivamente. Se muestran los perfiles adquiridos en topografías simuladas a  $I_T^{sim} = 1.00$  (línea celeste) y 11.00 nA (línea azul oscuro). A partir de los perfiles de altura obtenidos en el área total de la topografía medida,  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>, se calcularon los valores promedio de altura máxima (0.301 Å) y mínima (0.056 Å), indicados con líneas punteadas negras horizontales. La diferencia entre estos valores es del orden de  $\sim 0.24$  Å y corresponde a la rugosidad promedio de la imagen. Las estrellas indican los sitios en los que se observa un buen acuerdo entre el perfil experimental y los simulados a diferentes corrientes. El color de la estrella corresponde al color de la curva que presenta el mejor acuerdo en cada sitio.

En esta figura se presentan las curvas calculadas para todas las estructuras estudiadas en esta tesis: FeSe sin defectos (puntos negros), FeSe con una vacancia de Fe que genera un defecto tipo *dumbbell* (puntos rojos), FeSe con un átomo de S sustitucional (puntos verdes), y FeSe con una vacancia de Se (puntos azules). Los datos mostrados en la Fig. 4.7 (f) corroboran que todas las topografías simuladas en esta tesis se calcularon en el régimen túnel.

Como se mencionó anteriormente,  $I_T^{sim}$  no siempre corresponde al valor de la corriente experimental  $I_T$ . Se ha propuesto que es posible correlacionar los valores de  $I_T^{sim}$  con los experimentales si la corrugación obtenida para las topografías en ambos casos es similar [213]. Sin embargo, no siempre es posible realizar esta correlación. Si bien el valor de la corrugación es constante en las topografías simuladas, esto no siempre ocurre experimentalmente. En los experimentos de STM el barrido horizontal y vertical se realiza utilizando piezoeléctricos que pueden presentar efectos de *drift* o inestabilidades debido al ruido que puede afectar a una medición tan sensible. Por ejemplo, en la Fig. 4.8 (a) se muestra una topografía de STM medida en un cristal de

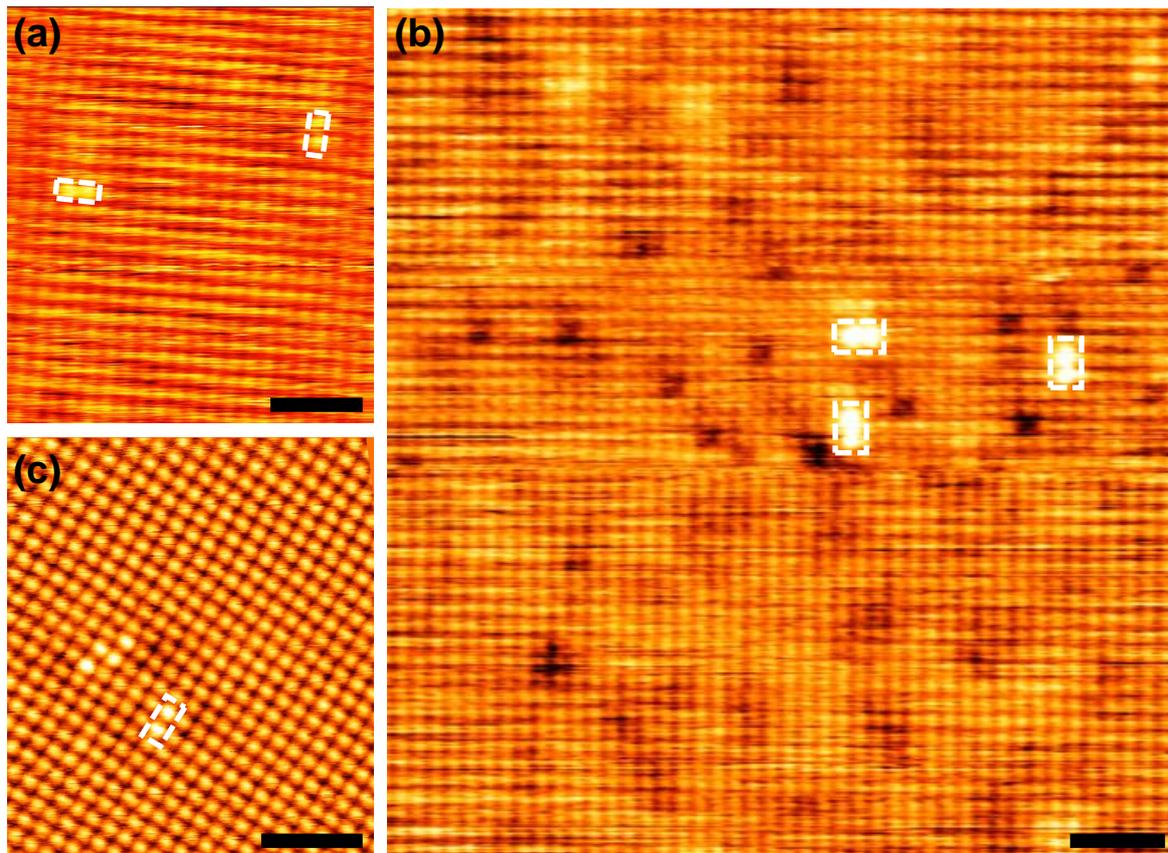
FeSe a 300 K con condiciones de regulación de 1.2 nA y 0.2 V. El área presentada en esta figura es parte de una topografía de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  en la que se midieron perfiles de altura como el mostrado con una línea rosa en la Fig. 4.8 (c). Este perfil se adquirió a lo largo de la línea punteada cian resaltada en la Fig. 4.8 (a). A partir de los perfiles de altura obtenidos en la topografía de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  se calculó una corrugación promedio de  $0.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$ .

En la Fig. 4.8 (c) se presentan los perfiles de altura adquiridos en topografías simuladas a  $I_T^{sim} = 1.00$  (línea violeta), 4.47 (línea azul) y 11.00 nA (línea azul oscuro). En la topografía simulada a  $I_T^{sim} = 1.2 \text{ nA}$  la corrugación es menor a la obtenida experimentalmente. Además, en los máximos de altura locales se observa el efecto de la discretización del espacio. La topografía simulada con una corrugación global igual a la observada experimentalmente es la calculada a  $I_T^{sim} = 4.47 \text{ nA}$ . Sin embargo, al comparar el perfil obtenido para esta topografía con el medido experimentalmente se observa que hay un buen acuerdo a escala local entre los datos experimentales y simulados en sólo dos de los nueve máximos locales observados en esta figura. Estos máximos locales no son adyacentes y se encuentran resaltados con una estrella azul clara. Al comparar el perfil experimental con el obtenido en una topografía simulada a  $I_T^{sim} = 11.00 \text{ nA}$  (línea azul oscuro), es posible describir adecuadamente la corrugación experimental a escala local en tres de los nueve máximos locales, como se resalta con estrellas azul oscuro.

Con este ejemplo queremos demostrar que la variación de la rugosidad observada en las topografías medidas en esta tesis puede ser descrita localmente por topografías simuladas a diferentes corrientes. Más aún, inclusive en átomos contiguos la rugosidad experimental puede ser descrita por topografías simuladas con valores de corriente que difieren entre sí en un factor  $\sim 2.5$ . Por lo tanto, debido a las variaciones locales de altura aparente inherentes a una medición experimental muy sensible al ruido como el STM, no es posible considerar a la corrugación global como un buen parámetro para comparar cuantitativamente las características de las topografías simuladas y medidas. Por ello, nos limitaremos a realizar comparaciones cualitativas entre estas características. Para elegir el valor de corriente  $I_T^{sim}$  para dicha comparación, optamos por considerar las topografías simuladas que no presenten efectos provenientes de la discretización que estén calculadas dentro del régimen túnel y que tengan un valor de corrugación global similar al experimento.

### 4.3.2. Monocapa de FeSe con una vacancia de Fe (defecto tipo *dumbbell*)

En la Fig. 4.9 se presentan topografías STM medidas pero no mostradas previamente en los compuestos pertenecientes a la familia de FeSe estudiados en esta tesis, (a) FeSe,

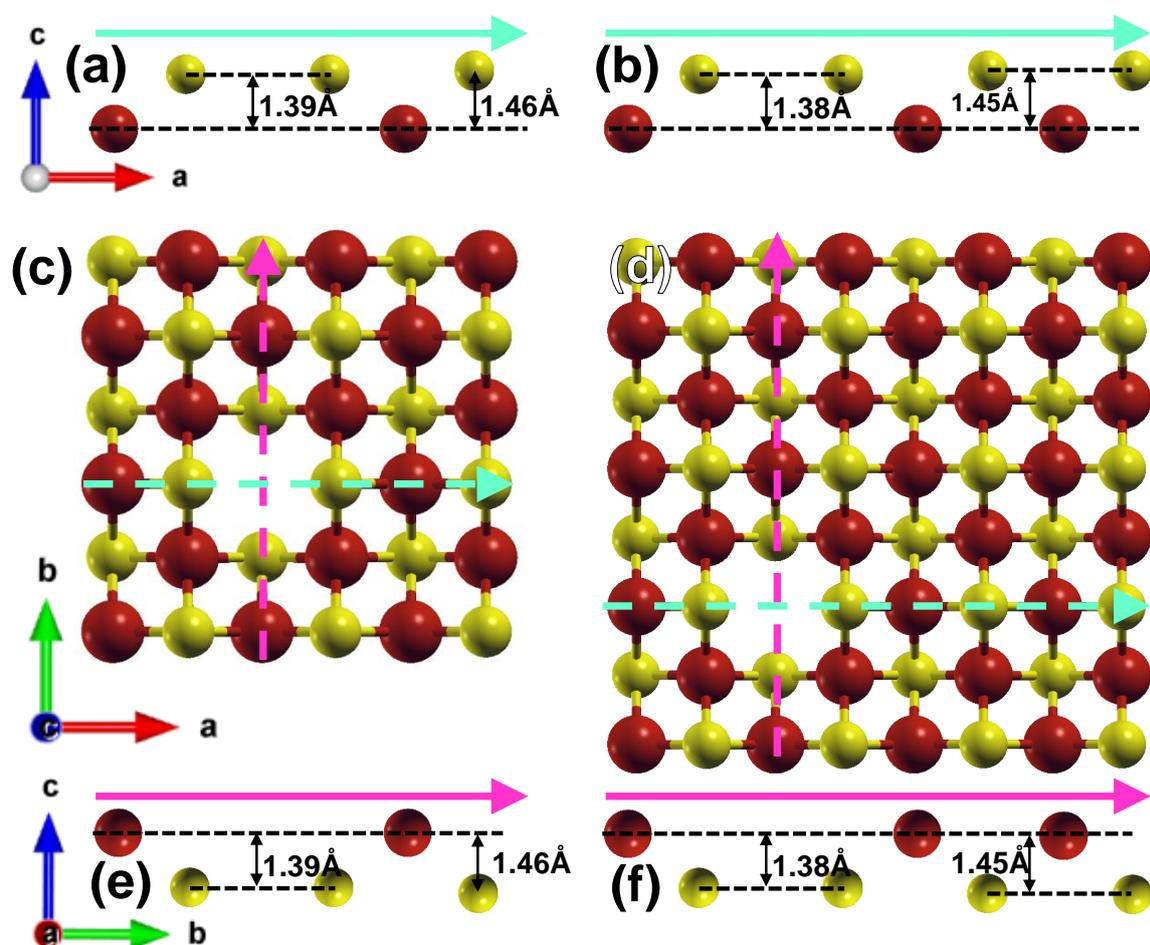


**Figura 4.9:** Topografías STM medidas a 300 K en cristales de (a) FeSe, (b)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y (c)  $\text{K}_x\text{FeSe}$ . Las condiciones de regulación fueron 0.2 V y 1.2 nA. La barra negra corresponde a 2 nm. Se resaltan con rectángulos de líneas punteadas blancas los defectos tipo *dumbbell* detectados en cada topografía.

(b)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y (c)  $\text{K}_x\text{FeSe}$ . En estas topografías se detectan pares de átomos de Se adyacentes más brillantes que conforman los denominados defectos tipo *dumbbell*. Estos defectos se encuentran resaltados con rectángulos blancos en cada topografía y fueron detectados con una densidad  $\sim 4\%$  en todos los compuestos, en el rango de 40 a 300 K.

Los defectos tipo *dumbbell* se forman por la protuberancia de las nubes electrónicas de los átomos de Se adyacentes a una vacancia de Fe [108]. Para evaluar cuantitativamente la modificación de las nubes electrónicas de los átomos en el entorno de una vacancia de Fe, se realizaron simulaciones de DFT de *slabs* compuestos por una monocapa de FeSe con este tipo de defecto considerando la interacción vdW mediante el método DFT-D3 y los momentos magnéticos de los átomos de Fe.

Como se mencionó anteriormente, la relajación de *slabs* implica un aumento en el tiempo de cálculo respecto a relajaciones de sistemas tipo *bulk*. Otros factores que modifican este costo son el número y los diferentes tipos de átomos considerados en la celda unidad del *slab*.



**Figura 4.10:** Estructuras relajadas de *slabs*  $3 \times 3 \times 1$  y  $4 \times 4 \times 1$  de FeSe en la fase sAFM con una vacancia de Fe. Se considerando grillas de puntos  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4 \times 1$  con  $E_{cut} = 52$  Ry, y  $2 \times 2 \times 1$  con  $E_{cut} = 64$  Ry, respectivamente. Las estructuras fueron optimizadas mediante el método *vc-relax*, considerando la interacción vdW con el método DFT-D3. (a) Corte de la estructura cristalina para el plano resaltado con una flecha cian en el *slabs*  $3 \times 3 \times 1$  mostrado en (c). En este último se resalta con una flecha rosa el plano mostrado en (e). Similarmente se muestra la misma información para el *slabs*  $4 \times 4 \times 1$  en (b), (d) y (f). En cada caso se indican las distancias entre los átomos de Se adyacentes a la vacancia de Fe, y el resto de los átomos de Se en el plano. Las esferas rojas corresponden a los átomos de Fe y las amarillas a átomos de Se.

Al considerar celdas con una mayor cantidad de átomos se aumenta el costo computacional. Similarmente, al sustituir un átomo del *slab* por otro de un elemento diferente, como sucede en las sustituciones isovalentes, se incrementa el costo computacional. Adicionalmente, la relajación de *slabs* con algún tipo de defecto implica considerar celdas unidad con un tamaño mínimo para garantizar una descripción adecuada de las interacciones presentes en el material y deben ser lo suficientemente grandes para evitar efectos espurios provenientes de las condiciones periódicas de contorno. Por esta razón, para reducir el tiempo de cálculo los valores de  $E_{cut}$  y la densidad de la grilla de puntos  $\mathbf{k}$  son diferentes para cada *slab* y suelen ser menores a los utilizados en las relajaciones del *bulk*.

Los efectos de tamaño finito pueden no ser detectados en las estructuras relajadas, pero pueden observarse claramente en las topografías STM simuladas. En la Fig 4.10 se presenta la celda unidad de los *slabs* relajados  $3 \times 3 \times 1$  y  $4 \times 4 \times 1$  de FeSe con una vacancia de Fe. Ambos *slabs* fueron relajados en la fase sAFM, utilizando el método *vc-relax* y método DFT-D3 para las interacciones de vdW. Por lo tanto, ambos tienen el mismo parámetro de red  $a = b = 3.697 \text{ \AA}$ .

En la Fig. 4.10 (c) se presenta la celda unidad para el *slab*  $3 \times 3 \times 1$  proyectada en el plano  $ab$ . En esta figura se muestran dos flechas punteadas, una verde y una rosa que indican los cortes presentados en las Figs. 4.10 (a) y (e), respectivamente. Ambos cortes presentan los planos en los que se encuentran los átomos de Se que son primeros vecinos a la vacancia de Fe. Esta misma información se encuentra mostrada para el *slab*  $4 \times 4 \times 1$  en las Figs. 4.10 (b), (d) y (f). En ambos *slabs* se observa que los cuatro átomos de Se adyacentes a la vacancia de Fe se encuentran más cerca al plano de Fe que el resto de los átomos de Se. Esta característica estructural no se ve significativamente afectada por el aumento del tamaño del *slab*. En el *slab*  $3 \times 3 \times 1$  la distancia entre el plano de Fe y los átomos de Se adyacentes a la vacancia es  $z_{Se}^D = 1.39 \text{ \AA}$ , y la distancia entre el plano de Fe y el resto de los átomos de Se es  $z_{Se} = 1.46 \text{ \AA}$ . Al incrementar el tamaño del *slab* a  $4 \times 4 \times 1$ , estas distancias disminuyen a  $z_{Se}^D = 1.38 \text{ \AA}$  y  $z_{Se} = 1.45 \text{ \AA}$  respectivamente. Por lo tanto, es posible considerar que los parámetros estructurales en ambos *slabs* son los mismos. Es importante destacar que esta información estructural de las variaciones de  $z_{Se}$  en las inmediaciones de la vacancia no se reportan en el estudio mostrado en la Ref. [1].

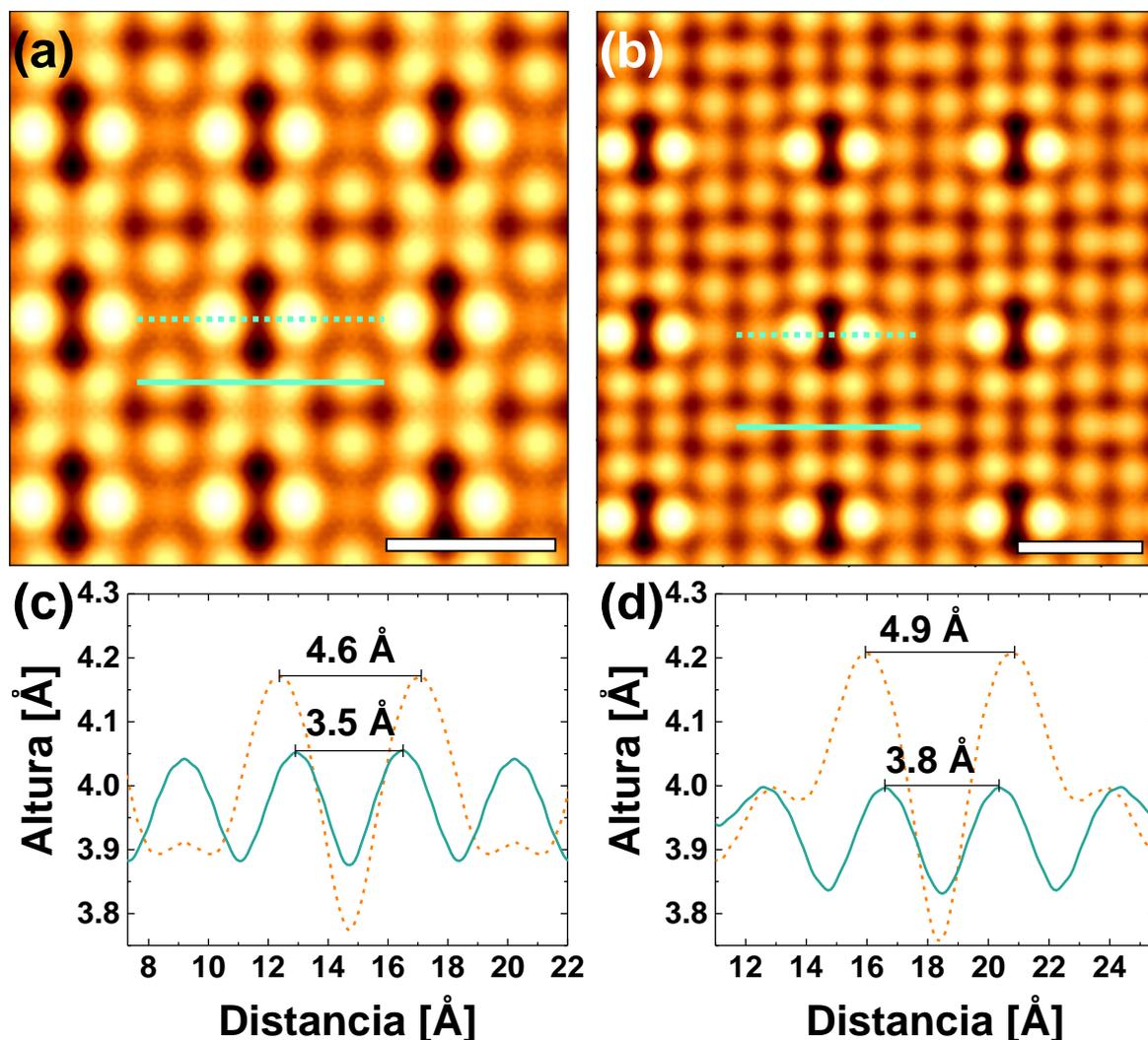
Se calcularon las ILDOS y las topografías STM para ambos *slabs* considerando  $V = 0.2 \text{ V}$ . En las Figs. 4.11 (a) y (b) se presentan las topografías calculadas en superestructuras  $3 \times 3 \times 1$  de los *slabs*  $3 \times 3 \times 1$  y  $4 \times 4 \times 1$ , respectivamente. Estas topografías fueron calculadas considerando  $I_T^{sim} = 1 \text{ nA}$ . En ambas topografías se observan pares de máximos más brillantes que el resto. Estos máximos corresponden a los defectos tipo *dumbbell*. Sin embargo, si bien ambos *slabs* son estructuralmente iguales, las topografías calculadas presentan diferencias entre sí que son inducidas por las condiciones

periódicas de contorno en el plano  $ab$ . En la Fig. 4.11 (a) se presenta la topografía calculada para el *slab*  $3 \times 3 \times 1$  y se observa que los *spots* entre defectos tipo *dumbbell* son menos intensos a lo largo de la dirección horizontal que a lo largo de la vertical. Este efecto se ve claramente disminuido al aumentar el tamaño de la celda unidad a  $4 \times 4 \times 1$ , ver Fig. 4.11 (b). Por ello, se considera que este es un efecto de tamaño finito que proviene de la interacción entre *slabs* consecutivos.

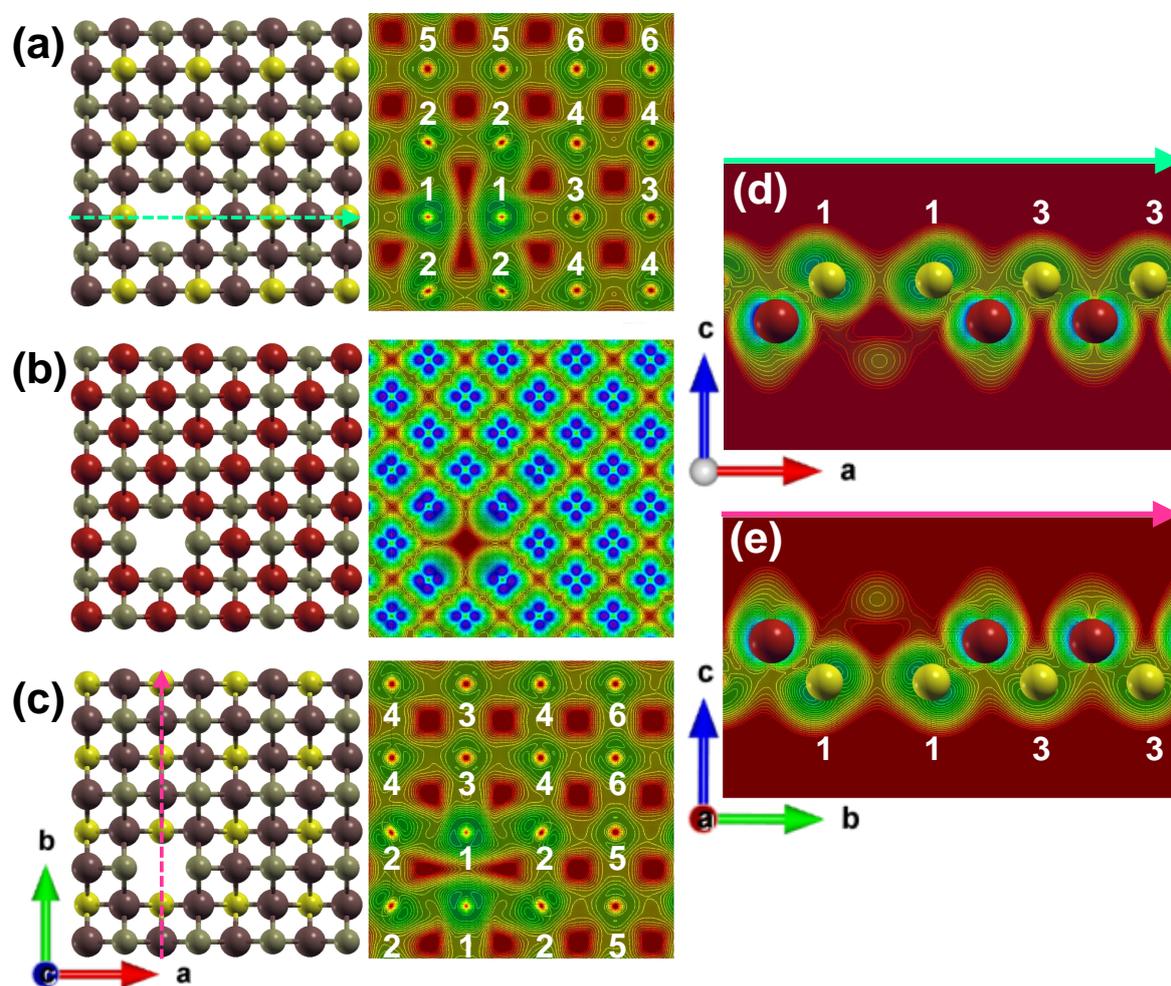
En las Figs. 4.11 (c) y (d) se presentan los perfiles de altura aparente medidos en las topografías presentadas en (a) y (b), respectivamente. Para cada caso se obtuvieron dos perfiles de altura en regiones diferentes de la topografías. Primero se obtuvo un perfil a lo largo de la línea de máximos alejados del defecto tipo *dumbbell*, ver línea continua verde en las topografías. En estos perfiles se calculó la distancia entre máximos adyacentes. Se observa que para el *slab*  $4 \times 4 \times 1$  este valor (3.8 Å) se acerca más al parámetro de red  $a = 3.697$  Å obtenido en la estructura relajada, que en el obtenido para el *slab*  $3 \times 3 \times 1$  (3.5 Å). En estas figuras se muestra el perfil de altura obtenido a lo largo de un defecto tipo *dumbbell* para los dos *slabs*. En ambos casos se observa que los máximos de altura correspondientes a los defectos tipo *dumbbell* se encuentran a una distancia 25 % mayor al parámetro de red  $c$ . Esta característica también se observa en las topografías medidas experimentalmente con un porcentaje de altura similar (20 %).

A partir de las características en las topografías simuladas y experimentales, se podría pensar que existe un cambio estructural en los átomos de Se del último plano debido a los defectos tipo *dumbbell*. Estos cambios estructurales serían  $z_{Se}^D > z_{Se}$  y un aumento local del 25 % del parámetro de red. Sin embargo, en los *slabs* presentados en la Fig. 4.10 no se observan estas características estructurales. Por el contrario,  $z_{Se}^D < z_{Se}$  y no se detecta un cambio en el parámetro de red  $a$  en los átomos adyacentes a la vacancia. Por lo tanto, las simulaciones de DFT para este tipo de defecto sugieren que las características observadas en las topografías tiene un origen meramente electrónico, como se mostró también en la Ref. [1].

A continuación cuantificaremos el impacto electrónico de la vacancia de Fe en los átomos en su entorno mediante el análisis de las isolíneas de ILDOS. Para evitar efectos de tamaño finito debido a la interacción entre *slabs* consecutivos, en el análisis que consideramos solo el caso del *slab*  $4 \times 4 \times 1$ .



**Figura 4.11:** Topografías STM calculadas para superestructuras optimizadas de los *slabs*: (a)  $3 \times 3 \times 1$  y (b)  $4 \times 4 \times 1$ . Las topografías fueron calculadas considerando  $I_T = 1 \text{ nA}$  a partir de ILDOS calculadas con  $V = 0.2 \text{ V}$ . Para el cálculo NSCF del *slab*  $3 \times 3 \times 1$  se tomó una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $12 \times 12 \times 1$ , y para el *slab*  $4 \times 4 \times 1$  se consideró una grilla de  $6 \times 6 \times 1$ . En ambos casos el cálculo se realizó con  $E_{cut} = 72 \text{ Ry}$ . La barra blanca corresponde a  $10 \text{ nm}$ . En ambas topografías se observan los defectos tipo *dumbbell* como *spots* más brillantes, con una altura aparente mayor al resto de átomos de Se en el plano superior cada *slab*. En cada topografía se resaltan dos líneas verdes, una punteada y una continua. A lo largo de las líneas punteadas que atraviesan a los átomos de Se se involucrados en un defecto tipo *dumbbell*, se obtuvieron los perfiles mostrados con una línea punteada anaranjada en (c) y (d) para las topografías calculadas para los *slabs*  $3 \times 3 \times 1$  y  $4 \times 4 \times 1$ , respectivamente. En ambos casos se indica la distancia entre los átomos en el defecto. El perfil mostrado en azul en ambos paneles fue adquirido a lo largo de las líneas continuas indicadas en las topografías para cada *slab*. En los perfiles se indica la distancia entre dos máximos no involucrados en los defectos tipo *dumbbell*.



**Figura 4.12:** Isolíneas de densidad de estados integrada desde el nivel de Fermi hasta  $V = 0.2$  V para una monocapa de FeSe  $4 \times 4 \times 1$  en la fase tetragonal sAFM con una vacancia de Fe. Para la relajación se considera el método *vc-relax* e interacciones de vdW con el método DFT-D3 en el plano cristalino *ab*. (a) Izquierda: celda unidad de la estructura proyectada en el plano *ab*. Derecha: Isolíneas de ILDOS en el plano superior de los átomos de Se de la estructura. En la estructura cristalina se resaltan en amarillo los átomos de Se en el plano de corte para el que se muestran las isolíneas ILDOS. Similarmente se presentan en (b) y (c) las isolíneas de ILDOS en el plano de átomos de Fe y el plano inferior de átomos de Se, respectivamente. A la izquierda de cada panel se presenta la estructura cristalina donde se resaltan los átomos en el plano de corte para el que se muestran las isolíneas. Los átomos de Fe se resaltan en rojo y lo átomos de Se en amarillo. (d) Isolíneas de ILDOS en el plano indicado con una flecha verde en la estructura mostrada en (a). En este panel se muestran superpuestos los átomos de Se y Fe que se encuentran en el plano cristalino para el que se muestran las isolíneas. Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos de Se del plano superior y el plano de átomos de Fe donde se encuentra la vacancia. Análogamente se presenta en (e) las isolíneas de ILDOS obtenidas en el plano indicado con una flecha rosa en la estructura mostrada en (c). Este plano corta a la estructura cristalina en un fila de átomos en el plano de Se inferior y el plano de átomos de Fe donde se encuentra la vacancia. Los números 1, 2, 3, 4, 5 y 6 en blanco en (a), (c), (d) y (e) indican si los átomos de Se son primeros, segundos, terceros o cuartos vecinos de la vacancia de Fe, respectivamente.

En la Fig. 4.12 se presentan las isolíneas de ILDOS calculadas con  $V = 0.2$  V en diferentes planos para el *slab* de FeSe  $4 \times 4 \times 1$  relajado, con una vacancia de Fe. En la Fig. 4.12 (a) se muestra la celda unidad del *slab* relajado proyectada en el plano *ab*. En esta figura se resaltan en amarillo los átomos de Se que se encuentran en el plano superior de la estructura. La información detectada en STM proviene de los átomos en esta capa. A la derecha de esta estructura se muestra el mapa de colores de las isolíneas de ILDOS para este plano. De manera complementaria, se muestran en las Figs. 4.12 (b) y (c) las isolíneas obtenidas en los planos de Fe y Se inferior, respectivamente. Para cada caso se muestra a la izquierda la estructura cristalina con los átomos ubicados en cada plano. En las Figs. 4.12 (d) y (e) se muestran las isolíneas obtenidas en los planos indicados con flechas punteadas en (a) y (c), respectivamente. En estos mapas se muestran superpuestos los átomos de Fe y Se correspondientes a cada sitio para mayor claridad.

En la Fig. 4.12 (d) se pone en evidencia que tanto el aumento en la intensidad de los pares de máximos como la separación entre ellos, observadas en las topografías simuladas y experimentales para este tipo de defectos, se debe a la protuberancia de las ILDOS de los átomos de Se adyacentes a la vacancia de Fe, como se observó también en la Ref. [1]. Para estos átomos, indicados con un número 1 en esta figura, se observan dos protuberancias de isolíneas con una forma diferente a las observadas en el resto de los átomos de Se. En las topografías STM se detectan las contribuciones electrónicas de los átomos de Se en el plano superior. Por esta razón, los defectos tipo *dumbbell* se detectan como pares de máximos de intensidad más brillantes. Además, se observa una asimetría en las isolíneas correspondientes a los átomos de Fe primeros vecinos de la vacancia. Para los átomos de Se que son terceros vecinos, indicados con un número 3, no se observan modificaciones significativas de las isolíneas en este plano. Por lo tanto, considerando la información mostrada en este panel se puede decir que la vacancia de Fe modifica significativamente las nubes electrónicas de 2 átomos de Se y 2 de Fe.

Considerando la estructura cristalina tetragonal del FeSe, la vacancia de Fe se encuentra rodeada por 4 primeros vecinos de Se y 4 primeros vecinos de Fe. Dos de los cuatro primeros vecinos de Se se encuentran en el plano superior de Se, y los otros dos en el plano inferior. En la Fig. 4.12 (e), se observa que las isolíneas de los átomos de Se en el plano inferior que también son primeros vecinos de la vacancia (ver los átomos indicados con 1) presentan la misma deformación observada para los átomos del plano superior. Por lo tanto, hasta ahora se contabilizan 4 átomos de Se y 4 átomos de Fe afectados por la vacancia de Fe. Sin embargo, para determinar el número de átomos que tienen una alteración significativa de su nube electrónica, es necesario visualizar las isolíneas en los planos de átomos de Se y Fe paralelos al plano cristalino *ab*.

En la Fig. 4.12 (b) se muestran las isolíneas obtenidas en el plano de los átomos de Fe. En ella se observa que sólo 4 átomos de Fe presentan deformaciones significativas.

En la Ref. [1] se presenta una figura en la que se muestran las isosuperficies de densidad de carga para los átomos de Fe. Esa figura también muestra que sólo 4 átomos de Fe se ven modificados por la vacancia. Por lo tanto, las simulaciones realizadas en esta tesis indican que la inclusión de los momentos magnéticos del Fe y la interacción de vdW en la relajación no modifica significativamente las nubes electrónicas de más de 4 átomos de Fe.

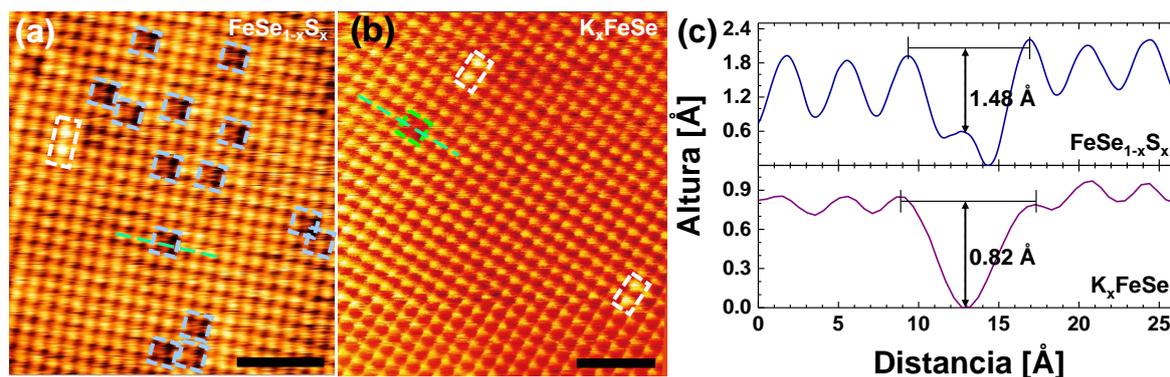
En las Figs. 4.12 (a) y (c) se presentan las isolíneas de ILDOS obtenidas para los planos de Se superior e inferior, respectivamente. Para mayor claridad se resalta en cada caso los átomos de Se en el plano de isolíneas presentado y se indican con números si el átomo corresponde a primeros, segundos, terceros, cuartos, quintos o sextos vecinos. En un *slab* infinito, cada vacancia de Fe se encuentra rodeada por 4 primeros vecinos, 8 segundos vecinos, 4 terceros vecinos, 8 cuartos vecinos, 8 quintos vecinos y 4 vecinos que son átomos de Se. La mitad de cada uno de estos conjuntos de vecinos de mismo orden se encuentran en el plano superior y la otra mitad en el plano inferior de los átomos de Se. Debido a las dimensiones del *slab* simulado y a las condiciones periódicas de contorno se observan solamente 4 átomos de Se que son vecinos de quinto orden, en lugar de 8. Además, dada la simetría de la estructura cristalina, las isolíneas mostradas en (c) son equivalentes de las presentadas en (a) aunque rotadas en 90°. Por lo tanto, para una descripción cuantitativa del impacto en las isolíneas de los átomos de Se en el entorno de la vacancia basta con analizar uno de los planos de isolíneas y duplicar el número de átomos afectados.

En la Fig. 4.12 (a) se observa que no sólo las isolíneas de los átomos de Se que son primeros vecinos se ven deformadas por la vacancia. Las isolíneas correspondientes a los segundos vecinos también se ven significativamente modificadas por la vacancia. Además, estrictamente se observa que todas las isolíneas en este plano presentan deformaciones y asimetrías respecto a las isolíneas presentadas en la Fig. 4.6 para el FeSe sin defectos. En este último, todas las isolíneas en este plano forman círculos centrados en los sitios de los átomos de Se. En el caso de tener una vacancia de Fe, todas las isolíneas se deforman. Esta deformación se observa más al alejarse de los sitios de los átomos de Se en isolíneas de ILDOS con un valor menor. Por esta razón se considera que estas deformaciones no son significativas. Por lo tanto, las simulaciones de DFT indican que la presencia de una vacancia de Fe modifica significativamente las isolíneas de 12 átomos de Se y 4 de Fe a su alrededor. La deformación observada en las isolíneas de ILDOS puede relacionarse con una redistribución de la carga en los átomos que rodean a la vacancia de Fe. Esto implicaría que por cada defecto tipo *dumbbell*, 12 átomos de Se y 4 de Fe presentan un entorno electrónico diferente al resto de los átomos de Se. Este número de átomos de Se afectados por la vacancia de Fe es tres veces mayor al reportado para una monocapa de FeSe en la Ref. [1] debido a las correcciones consideradas en los cálculos realizados en esta tesis.

En las topografías STM medidas en esta tesis en los diferentes compuestos de FeSe se estimó una densidad de átomos de Se involucrados en defectos tipo *dumbbell* del  $\sim 4\%$ . Esta densidad se calculó considerando que por cada defecto tipo *dumbbell* observado en una topografía STM se ven afectados los 2 átomos de Se observados más brillantes en la superficie y 2 átomos de Se que están en la capa inmediatamente inferior. Esta estimación fue realizada teniendo en cuenta los resultados de la Ref. [1] que indican que sólo 4 átomos de Se tiene una modificación de su nube electrónica debido al defecto tipo *dumbbell*. Sin embargo, las simulaciones de DFT discutidas en este capítulo indican que cuando se observa en una topografía de STM un par de átomos brillantes formando un defecto tipo *dumbbell*, en realidad se verían afectadas las nubes electrónicas de 12 átomos de Se vecinos al defecto. Si tenemos esto en cuenta, obtenemos que considerando la ocurrencia de los defectos *dumbbell* observadas topografías STM, el 12 % de los átomos de Se del último plano Se-Fe-Se de la muestra tiene una modificación significativa de su nube electrónica con una menor transferencia de carga debido a la vacancia de Fe asociada al *dumbbell*. Si consideramos que esta situación puede repetirse en todas las capas de Se-Fe-Se de la muestra, es muy probable que un 12 % de los átomos de Se del cristal presenten este entorno electrónico con deficiencia de carga. En el Cap. 3 se propuso que la segunda componente necesaria para el ajuste de los espectros de XPS medidos en los niveles de Se 3d está relacionada con la modificación de la nube electrónica de los átomos circundantes al defecto *dumbbell*. Esta segunda componente indica que hay átomos de Se con una energía de ligadura mayor es decir con una deficiencia de la transferencia de carga realizada por lo átomos de Fe. Esta segunda componente representa  $\sim 15\%$  del área total ajustada para estos niveles. Este valor es cercano al 12 % de los átomos de Se con sus nubes electrónicas afectadas debido a que son vecinos a un defecto tipo *dumbbell* en donde hay una vacancia de Fe. Por lo tanto, las simulaciones de DFT considerando la interacción de vdW y el estado magnético sAFM del Fe presentadas en esta tesis dan un sustento cuantitativo a la magnitud de la segunda componente detectada en mediciones XPS.

### 4.3.3. Defectos estructurales que podrían dar lugar a una depresión de la altura aparente en las topografías STM en $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{K}_x\text{FeSe}$

En las topografías STM medidas en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{K}_x\text{FeSe}$  se detectan, además de los defectos tipo *dumbbell* otro tipo de defectos que son depresiones locales de la altura aparente. Este tipo de defectos se observa en las Figs. 4.13 (a) y (b) y consiste en una depresión en un único sitio atómico. Las depresiones observadas en los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  se detectan en un 3 % de los sitios atómicos en la superficie. Esta densidad es del orden del nivel de dopaje de S estimado con otras técnicas sensibles



**Figura 4.13:** Topografías STM medidas en cristales de (a)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  a 100 K, y (b)  $\text{K}_x\text{FeSe}$  a 300 K. Las condiciones de regulación fueron  $I_T = 1.2 \text{ nA}$  y  $V = 0.2 \text{ V}$ . Las barras negras corresponden a 2 nm. Se resaltan los defectos tipo *dumbbell* (rectángulos blancos), y las depresiones de altura detectadas en los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  (cuadrados celestes) y  $\text{K}_x\text{FeSe}$  (cuadrado verde) (c) Perfiles de altura medidos en las muestras de FeSe dopado con S (arriba), e irradiado con  $\text{K}^+$  (abajo) a lo largo de la línea punteada turquesa indicada en las topografías (a) y (b), respectivamente. En el perfil obtenido en la muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , se observa una depresión con un máximo local a  $1.48 \text{ \AA}$  respecto al valor promedio de la altura de los dos átomos adyacentes, como se indica con flechas negras. En el perfil medido en la muestra de  $\text{K}_x\text{FeSe}$ , se detecta una depresión con un mínimo local a  $0.82 \text{ \AA}$  respecto a la altura promedio de los dos átomos contiguos a ella, como se indica con flechas negras.

a la información de volumen de las muestras como RBS y EDX. Por otro lado, en las topografías medidas en  $\text{K}_x\text{FeSe}$  también se observaron depresiones de altura en un sitio atómico con una ocurrencia menor al 1 %.

Aunque estas depresiones se observan en ambos tipos de muestras, las características topográficas son diferentes en cada caso. La Fig. 4.13 (c) muestra el perfil de altura aparente en obtenido cada caso. En la parte superior de esta imagen se presenta el perfil obtenido a lo largo de la línea punteada turquesa indicada en la topografía de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  mostrada en el panel (a). En la región oscura se observa una depresión en el perfil de altura, aunque se registra un máximo local en el sitio atómico de la superficie. El máximo local detectado se encuentra a  $1.48 \text{ \AA}$  de profundidad de la altura promedio detectada en los sitios atómicos adyacentes, ver flechas negras. En la parte inferior de la Fig. 4.13 (c) se observa el perfil obtenido a lo largo de la línea punteada turquesa indicada en la topografía de  $\text{K}_x\text{FeSe}$  mostrada en el panel (b). En el sitio atómico de la depresión se observa un mínimo absoluto de altura aparente, en contraste con las depresiones locales observadas en las topografías  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . En este perfil se detectó un mínimo local a  $0.82 \text{ \AA}$  de la altura aparente promedio de los dos máximos locales adyacentes, ver flechas negras. Estas características topográficas diferentes se observaron sistemáticamente en todos los defectos atómicos asociados a depresiones de altura aparente en ambos tipos de muestras.

Las depresiones detectadas en las topografías medidas en ambas muestras han sido asociadas a diferentes tipo de defectos. En la Ref. [117] se presenta un estudio de las propiedades electrónicas a nivel local en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , con  $0 \leq x \leq 0.25$ ,

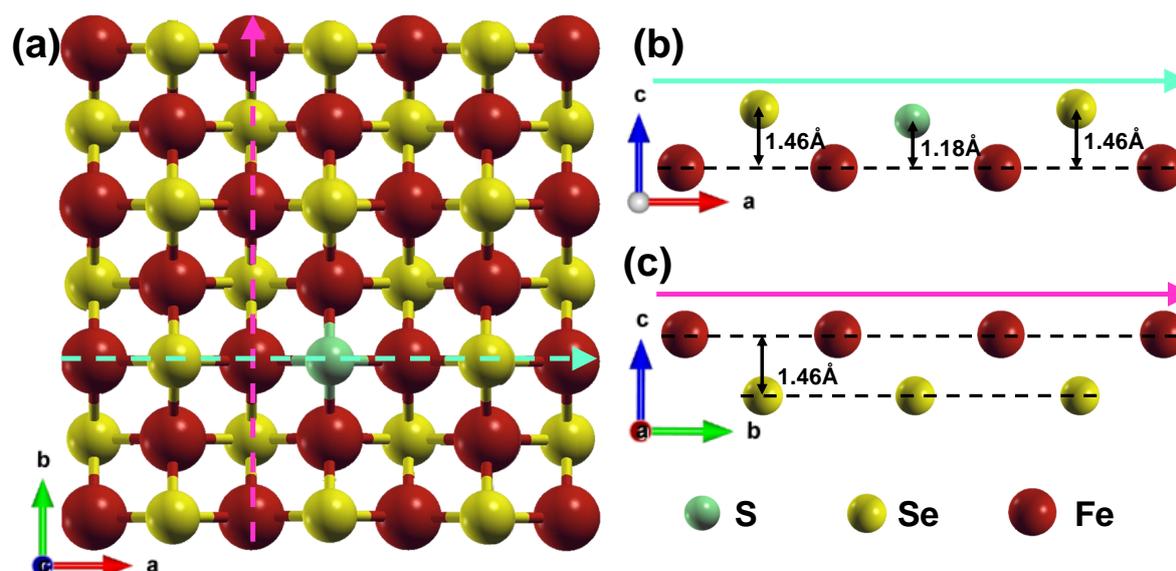
mediante topografías y espectroscopías STM medidas a  $T = 1.5$  K. En esta referencia se observa una relación directa entre la densidad de depresiones locales en las topografías y el nivel de dopaje de S. Se interpretó que las depresiones observadas corresponden a átomos de S que sustituyen a átomos de Se en la superficie expuesta por el clivado. Esta asociación se realizó debido a que el radio atómico del S es menor al del Se. Sin embargo, no se encuentra disponible en la literatura un estudio teórico sobre el impacto de esta sustitución isovalente en las topografías STM.

En el caso de las topografías medidas en la muestra de  $K_x\text{FeSe}$  no se encontró en la literatura ningún reporte sobre mediciones similares en este material. Sin embargo, en la Ref. [203] se presenta un estudio sobre diferentes tipos de defectos cristalinos en muestras de FeSe con STM y microscopía electrónica de transmisión STEM (*scanning transmission electron microscopy*). En el estudio presentado en esta referencia se detectaron depresiones con un mínimo local en un sitio atómico similares a las observadas en la muestra de  $K_x\text{FeSe}$ . En ese trabajo, se demostró que estas depresiones están asociadas a una vacancia de Se en la superficie de las muestras. En la Ref. [1] se muestra que este tipo de defecto tiene un energía de formación mucho mayor a otros, como los defectos tipo *dumbbell* o átomos intersticiales de Fe y Se. Sin embargo, considerando que la muestra de  $K_x\text{FeSe}$  medida con STM fue irradiada, la presencia de estos defectos podría ser una consecuencia de la irradiación. Con la finalidad de dilucidar cómo se afectan las propiedades electrónicas de los átomos en el entorno de estos defectos y su impacto en las topografías STM, realizamos simulaciones de DFT de *slabs*  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe en la fase sAFM para cada defecto.

### Monocapa de FeSe con un S sustitucional

Las depresiones observadas en las topografías medidas en los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  se han asociado con átomos de S que sustituyen a átomos de Se en la superficie expuesta por el clivado [117]. Además, mediante un conteo de la aparición de estos defectos en el mismo trabajo se estima la concentración de S a escala local, como también hicimos en el Cap. 3 de esta tesis. A continuación discutimos los resultados de simulaciones de DFT para probar si se puede asociar justificadamente la ocurrencia de estas depresiones de altura aparente a la sustitución de un átomo de Se por otro de S en la superficie.

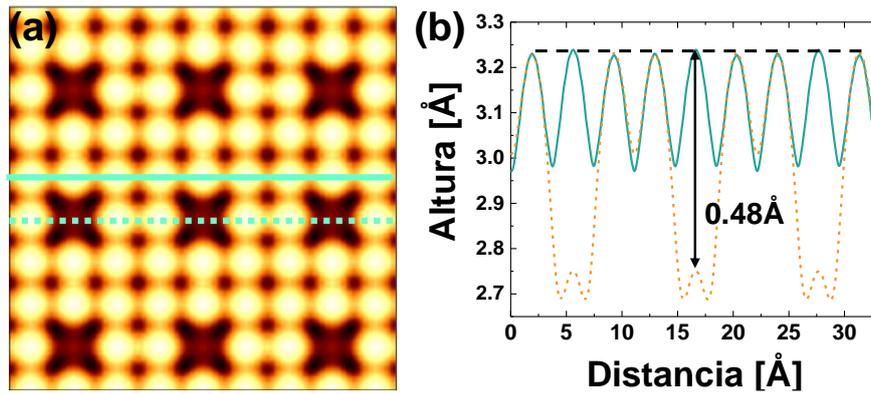
La Fig. 4.14 (a) presenta la celda unidad de la estructura relajada proyectada en el plano *ab*. Esta se compone de 36 átomos en total: 18 de Fe, 17 de Se y 1 de S. Por lo tanto, corresponde a un *slab* de  $\text{FeSe}_{0.94}\text{S}_{0.06}$ . El parámetro de red obtenido para esta estructura ( $a = 3.67$  Å) es el mismo que se obtuvo en el FeSe sin defectos. En esta figura se resalta con una flecha cómo el plano presentado en la Fig. 4.14 (b) que corta a la estructura en un plano que contiene al átomo sustitucional de S. En este corte se observa que en la estructura optimizada el átomo de S sustitucional se encuentra a una



**Figura 4.14:** Monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe en la fase sAFM optimizada con un átomo de S sustitucional. Las estructuras fueron relajadas considerando las interacciones de vdW con el método DFT-D3, una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4 \times 1$  y  $E_{cut} = 52$  Ry. (a) Proyección de la celda unidad del *slab* relajado en el plano  $ab$ . Planos de corte indicados con una flecha (b) cian y (c) magenta en (a). Se indica la distancia entre los átomos en el plano superior y el plano de Fe con flechas negras. Las esferas rojas corresponden a los átomos de Fe, las amarillas a los átomos de Se y la esmeralda al átomo de S.

distancia  $z_S = 1.18$  Å del plano de Fe adyacente. Esta distancia es menor a la obtenida para el resto de átomos en el plano superior de Se,  $z_{Se} = 1.46$  Å. Por lo tanto, se observa un cambio a nivel estructural debido a la sustitución isovalente que podría relacionarse con las depresiones observadas en las topografías STM. En la Fig. 4.14 (c) se muestra un corte en la estructura cristalina a lo largo de la flecha magenta indicada en el panel (a). En este plano se observan tres átomos de Se, dos de ellos primeros vecinos del átomo de S. En estos átomos no se obtuvo ninguna modificación de los parámetros estructurales ya que para todos los átomos en el plano de Se inferior  $z_{Se} = 1.46$  Å. Por lo tanto, el único cambio estructural obtenido en las simulaciones de DFT para esta sustitución es la disminución local de la distancia  $z_S < z_{Se}$ .

Las Fig. 4.15 (a) presenta la topografía de STM calculada para una superestructura  $3 \times 3 \times 1$  de la monocapa de FeSe con un átomo de S sustitucional en el plano de átomos de Se superior. La topografía se calculó considerando  $V = 0.2$  V y  $I_T^{sim} = 4.47$  nA. En esta figura se observan regiones oscuras en los sitios atómicos correspondientes a los defectos y no se detectan efectos de tamaño finito. En la Fig. 4.15 (b) se muestran los perfiles de altura obtenidos a lo largo de las líneas cian en el panel (a). Se presenta un perfil simulado a lo largo de una línea de átomos sin defectos, ver línea azul en esta figura. Los máximos de altura en este perfil tienen una separación muy similar al parámetro de red de la estructura,  $3.68(0.02)$  contra  $3.67$  Å. En el perfil simulado a lo largo del defecto se observa un máximo local en el sitio atómico de la depresión.



**Figura 4.15:** (a) Topografía simulada para una monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe en la fase sAFM con un átomo de S sustitucional. La topografía se calculó a  $I_1^{sim} = 4.47$  nA a partir de las ILDOS a 0.2 V. (b) Perfiles de altura obtenidos a lo largo de las líneas cian indicadas en (a). El perfil mostrado en anaranjado es adquirido a lo largo de la línea que atraviesa el defecto (línea punteada cian en (a)) y el mostrado en verde en una línea de átomos adyacente (línea continua cian en (a)). En el sitio atómico correspondiente al átomo de S se observa un máximo local en la depresión, tal como los detectados en las topografías medidas en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . La diferencia entre la altura del máximo local en la depresión y la altura promedio de los sitios de Se (línea negra punteada) es  $0.48 \text{ \AA}$  como se indica con una flecha negra.

Todos los máximos detectados en los sitios correspondientes a átomos de Se tienen una altura similar, incluyendo a los que son primeros vecinos de defecto. El máximo local en el sitio del S se encuentra a una profundidad de  $0.48 \text{ \AA}$  respecto a la altura del resto de los máximos en la topografía. Además, no se detectan variaciones locales de la distancia entre máximos adyacentes en el entorno de los defectos. Estas características topográficas son consistentes con las observadas para las depresiones detectadas en las topografías STM medidas en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Estos resultados indican que las regiones más oscuras detectadas en las topografías STM medidas en los cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  pueden ser asociadas a átomos de S que sustituyen a un átomo en el último plano de Se. Además, la diferencia de altura detectada en las topografías está acompañada de un acercamiento del átomo de S al plano de Fe adyacente.

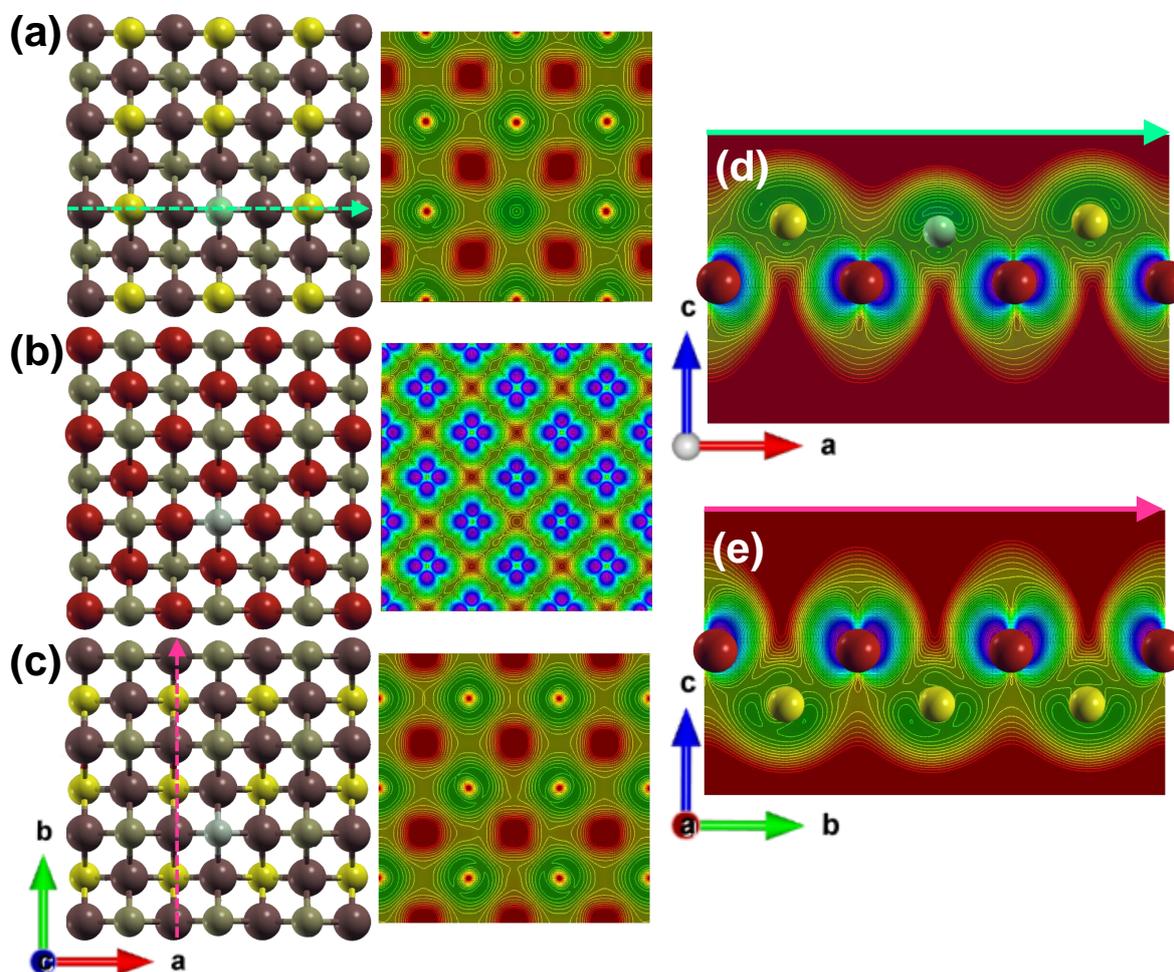
En el Cap. 3 se estimó la concentración  $x$  en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  mediante la ocurrencia de estas depresiones. Considerando que cada depresión está asociada a un átomo de S en la superficie, el porcentaje de átomos en las regiones oscuras implica un nivel de dopaje  $x = 0.028$ . A continuación discutiremos la validez de esta estimación, considerando que sólo se toma en cuenta la información del último plano de Se de la estructura cristalina.

La topografía de STM simulada para el *slab* de  $\text{FeSe}_{0.94}\text{S}_{0.06}$  presentada Fig. 4.15 (a) muestra 9 depresiones con máximos de altura locales en los sitios correspondientes a los átomos del último plano de Se de la estructura cristalina, de los cuales uno corresponde al átomo de S sustitucional. Al realizar el cociente entre el número de regiones oscuras y el total de máximos observados se obtiene una concentración de S de 0.11. Este valor es mayor a la concentración  $x = 0.06$  calculada para la estructura de este *slab*.

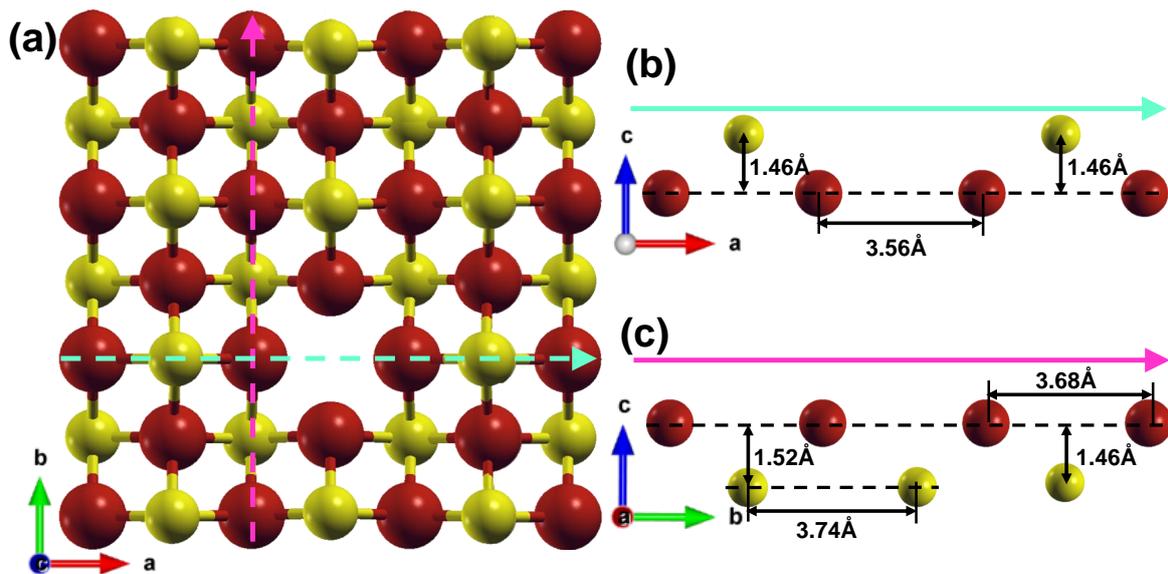
Esta diferencia se debe a que la densidad de átomos de S no es la misma en ambos planos de átomos de Se en la estructura simulada. Es importante mencionar que las sustituciones isovalentes pueden ocurrir indistintamente tanto en el plano superior de Se como en el inferior, y la técnica de STM accede a la densidad de estados de los átomos en la superficie solamente. Por lo tanto, para realizar una buena estimación de la concentración de S mediante la información obtenida de las topografías es necesario caracterizar si los átomos de S sustitucionales en el plano inferior son detectados en las topografías STM, o si se está accediendo únicamente a la información de los átomos de Se y S en el último plano con esta técnica. Para ello, se calcularon las isolíneas de ILDOS en los planos de Se superior e inferior, ya que las isolíneas pueden relacionarse directamente con la altura observada en las topografías STM simuladas.

La Fig. 4.16 presenta las isolíneas de ILDOS calculadas en el *slab* de  $\text{FeSe}_{0.94}\text{S}_{0.06}$ . En el panel (a) se muestran las isolíneas obtenidas para el plano de Se superior. Los átomos localizados en este plano se encuentran resaltados en la estructura cristalina mostrada a la izquierda del mapa de colores de las isolíneas. En este plano se encuentra ubicado el átomo de S sustitucional. Similarmente, en las Figs. 4.16 (b) y (c) se muestran las isolíneas obtenidas para los planos de Fe y Se inferior. La Fig. 4.16 (d) muestra las isolíneas de ILDOS obtenidas en el plano de corte indicado con una flecha verde en el panel (a). En este plano se observa que las isolíneas en el sitio del átomo de S sustitucional presentan una altura menor a la observada para los átomos de Se adyacentes. Esta diferencia se detecta con mayor claridad en las isolíneas mostradas en la Fig. 4.16 (a). En este panel se observa que en los sitios correspondientes a los átomos de este plano las isolíneas tiene un mismo valor (color) excepto en el sitio del átomo de S. Esta diferencia corresponde con la depresión de la altura aparente detectada en las topografías STM. Por lo tanto, los resultados de las simulaciones de DFT indican que la disminución del valor de las ILDOS en el sitio del defecto no se debe solamente a la diferencia del radio atómico del átomo sustitucional. Esta modificación electrónica está acompañada de una deformación estructural ya que  $s_S < s_e$ .

En la Fig. 4.16 se observa que la sustitución isovalente de un átomo de S en la estructura no modifica significativamente las isolíneas de ILDOS de los átomos de Fe. En este tipo de sustituciones isovalentes se espera que los enlaces de los átomos en la estructura cristalina no varíen respecto a los compuestos puros y por ende no existan modificaciones de las nubes electrónicas de los átomos adyacentes a los defectos. Por lo tanto, es esperable que no se observen corrimientos en energía de ligadura de los picos de Fe y Se en los espectros de XPS para las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y FeSe.



**Figura 4.16:** Isolíneas de ILDOS calculadas con  $V = 0.2\text{V}$  en una monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe con un átomo de S sustituyendo a un átomo de Se en el último plano. Para la relajación se consideró el método *vc-relax* y el método DFT-D3 en el plano cristalino *ab*. (a) Izquierda: celda unidad de la estructura proyectada en el plano *ab*. Derecha: Isolíneas de ILDOS obtenidas en el plano superior de la estructura. En la estructura cristalina se resaltan los átomos en el plano de corte para el que se muestran las isolíneas ILDOS. En este plano se encuentra el átomo de S sustitucional. Similarmente se presentan en (b) y (c) las isolíneas de ILDOS en el plano de átomos de Fe y el plano inferior de átomos de Se, respectivamente. A la izquierda de cada panel se presenta la estructura cristalina donde se resaltan los átomos en el plano de corte para el que se muestran las isolíneas. Los átomos de Fe se resaltan en rojo, los átomos de Se en amarillo y el átomo de S en verde. (d) Isolíneas de ILDOS en el plano indicado con una flecha verde en la estructura mostrada en (a). En este panel se muestran superpuestos los átomos de Se, Fe y S que se encuentran en el plano cristalino para el que se muestran las isolíneas. Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos que incluye al átomo de S. Análogamente se presenta en (e) las isolíneas de ILDOS obtenidas en el plano indicado con una flecha rosa en la estructura mostrada en (c). Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos en el plano de Se inferior donde se observan los átomos de Se que son primeros vecinos del defecto. Las isolíneas se calcularon considerando una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $12 \times 12 \times 1$  y  $E_{cut}=72\text{Ry}$ .



**Figura 4.17:** Monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe en la fase sAFM optimizada con una vacancia en el plano superior de los átomos de Se. La estructura fue relajada considerando las interacciones de vdW con el método DFT-D3, una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4 \times 1$  y  $E_{cut} = 52$  Ry. (a) Proyección de la celda unidad de la monocapa relajada en el plano  $ab$ . Planos de corte indicados con una flecha (b) cian y (c) magenta en (a). Se indica la distancia entre los átomos de Se y el plano de Fe con flechas negras. Las esferas rojas corresponden a los átomos de Fe y las amarillas a los átomos de Se.

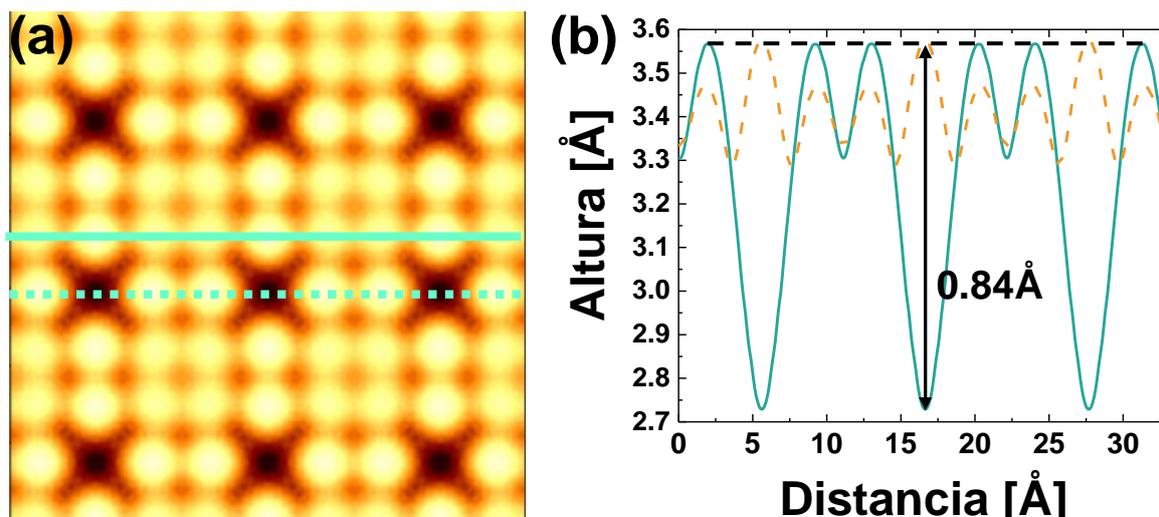
La Fig. 4.16 (e) muestra las isolíneas de ILDOS calculadas en un plano del *slab* de  $\text{FeSe}_{0.94}\text{S}_{0.06}$  que abarca a los átomos de Se que son primeros vecinos del átomo de S. Estos átomos se encuentran en el plano inferior de Se en la estructura cristalina y están resaltados en el panel (c) de esta misma figura. Se resalta con una línea punteada rosa el plano a lo largo del que se calcularon las isolíneas mostradas en (e). Los dos primeros átomos de Se, mostrados a la izquierda en esta última figura, corresponden a los átomos de Se más cercanos al átomo de S. En esta figura no se detecta una variación significativa de la altura de las isolíneas de ILDOS entre los sitios de los átomos de Se adyacentes al átomo de S y el átomo de Se más alejado del defecto. Más aún, en las isolíneas obtenidas para el plano de Se inferior mostradas en el panel (c) no se observan deformaciones significativas en los sitios de los átomos de Se. Este resultado sugiere que en una topografía STM la detección de los átomos de S en el plano inferior es poco probable. Por lo tanto, al estimar la concentración de S con la información obtenida a partir de las topografías se debe tomar en cuenta que se accede a la información de la mitad de los átomos de Se y S en la estructura. Esto apoya la estimación de la concentración de S realizada a partir de las topografías medidas experimentalmente en esta tesis,  $x = 0.028$ .

### Monocapa de FeSe con una vacancia de Se

Las depresiones locales de altura detectadas en las topografías STM medidas en la muestra de FeSe irradiada con K se distinguen por presentar un mínimo absoluto en el sitio atómico en los perfiles de altura aparente. Este tipo de defecto no se observó en las muestras de FeSe puro y dopado con S en las mediciones realizadas durante esta tesis. No obstante, en la Ref. [203] se reportó que en cristales de FeSe puro crecidos por otros grupos también se observan defectos con esta característica en las topografías STM. Los autores de ese trabajo asocian a las depresiones con vacancias de Se en el último plano de la estructura cristalina. Esta asociación se realiza en base a resultados de la observación de defectos en STM y TEM. Por lo tanto, en esta tesis caracterizamos el impacto que tiene este tipo de defecto en las topografías STM mediante cálculos de DFT.

La Fig. 4.17 (a) muestra la celda unidad de la estructura optimizada proyectada en el plano  $ab$ . Esta estructura es una monocapa de FeSe  $3 \times 3 \times 1$  en la fase sAFM con una vacancia en el plano superior de los átomos de Se. El parámetro de red obtenido en regiones alejadas del defecto es  $a = 3.68 \text{ \AA}$ . Este valor es similar al obtenido en el *slab* de FeSe sin defectos. Para esta monocapa se observaron variaciones locales leves en el parámetro de red en el plano  $ab$  en las cercanías del defecto. Las Figs. 4.17 (b) y (c) muestran los planos de corte indicados con una flecha cían y rosa en el panel (a), respectivamente. El primer corte muestra dos átomos de Fe en el centro, que son primeros vecinos del defecto. La distancia entre estos átomos es 3 % menor al parámetro de red  $a$ . En el segundo corte se observa que los átomos de Se que son primeros vecinos del defecto tienen una separación mayor al parámetro de red, 3.74 contra 3.68  $\text{\AA}$ . Por lo tanto, este defecto induce un desplazamiento de los átomos de Fe primeros vecinos hacia el sitio de la vacancia, y un alejamiento de los átomos de Se primeros vecinos del defecto. Estos últimos están un 4 % más separados del plano de Fe que el resto de átomos de Se en la estructura. Por lo tanto, la vacancia de Se induce cambios estructurales en los 4 primeros vecinos de Fe y Se.

En la Fig. 4.18 (a) se presenta la topografía calculada para una superestructura  $3 \times 3 \times 1$  con este defecto. La topografía se calculó con  $I_T^{sim} = 4.47 \text{ nA}$  a partir de la ILDOS calculada a  $V = 0.2 \text{ V}$ . En esta topografía se observan depresiones de altura en los sitios atómicos de la vacancia. En el perfil calculado a lo largo de una línea que pasa por los defectos se observan depresiones con un mínimo de altura absoluto en los sitios de los defectos, ver línea verde en la Fig. 4.18 (b). Estos mínimos tienen una diferencia de altura de 0.84  $\text{\AA}$  respecto a los máximos adyacentes. En esta figura se presenta un perfil calculado a lo largo de una línea en la topografía sin defectos. Al comparar ambos perfiles se observa que este tipo de defecto no induce variaciones del parámetro de red en las topografías. Las características observadas en la topografía simulada para este

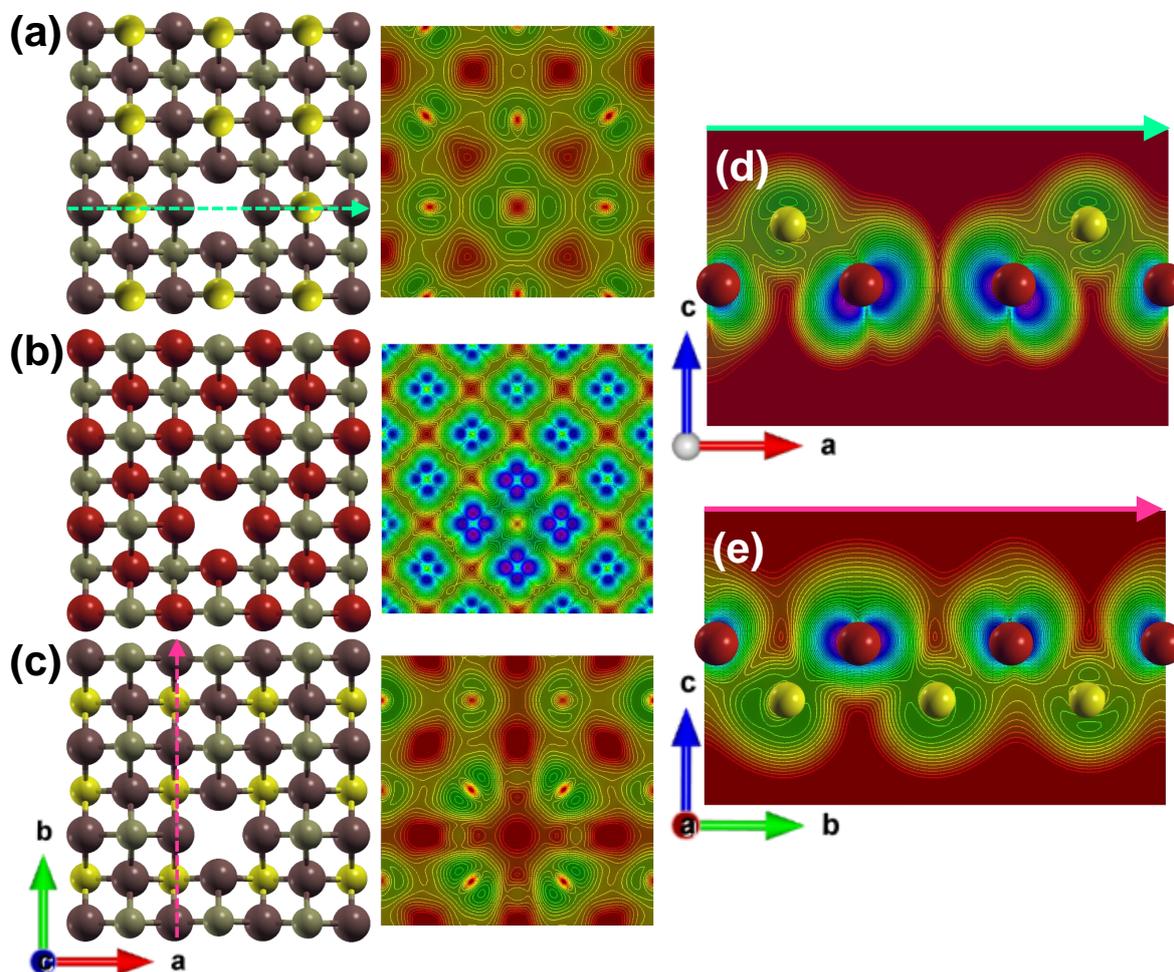


**Figura 4.18:** (a) Topografía simulada para una superestructura  $3 \times 3 \times 1$  de una monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe en la fase sAFM con un átomo de S sustitucional. La topografía se calculó a  $I_T^{sim} = 4.47$  nA a partir de las ILDOS a 0.2 V. (b) Perfiles de altura obtenidos a lo largo de las líneas cian indicadas en (a). El perfil mostrado en anaranjado es adquirido a lo largo de la línea que atraviesa en defecto (línea punteada cian en (a)) y el mostrado en verde en una línea de átomos adyacente (línea continua cian en (a)). En el sitio atómico correspondiente al átomo de S se observa un máximo local en la depresión, tal como los detectados en las topografías medidas en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . La diferencia entre la altura del máximo local en la depresión y la altura promedio de los sitios de Se (línea negra punteada) es  $0.48 \text{ \AA}$  como se indica con una flecha negra.

tipo de defecto son similares a las detectadas en las topografías STM medidas en la muestra de  $\text{K}_x\text{FeSe}$ . Por lo tanto, los resultados obtenidos con las simulaciones indican que las depresiones observadas en las topografías medidas en  $\text{K}_x\text{FeSe}$  están asociadas a una vacancia de Se en la superficie.

En la Fig. 4.17 se observa que una vacancia de Se induce cambios estructurales en los 8 átomos más cercanos, 4 de Fe y 4 de Se. Estos átomos se encuentran en los planos inferiores. Por lo tanto, es de esperarse que el entorno electrónico de estos átomos se vea más afectado que el del resto. Para evaluar las modificaciones electrónicas en el entorno de la vacancia, calculamos las isóneas de ILDOS para la estructura relajada.

En la Fig. 4.19 se muestran las isóneas de ILDOS calculadas para la monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe optimizada, con una vacancia de Se en el plano de los átomos de Se superior. Las isóneas de ILDOS calculadas en el plano superior de los átomos de Se se muestran en la Fig. 4.19 (a). En este mapa de colores se observan deformaciones considerables para todos los átomos de Se en este plano. En las Figs. 4.19 (b) y (d) se observa que las isóneas de ILDOS para los átomos de Fe que son primeros vecinos del defecto son las más afectadas ya que presentan deformaciones y asimetrías más pronunciadas que el resto de los átomos. En las Figs. 4.19 (c) y (e) se observa que las isóneas de los átomos de Se en el plano inferior están afectadas por la vacancia ya que presentan variaciones de altura para los cuatro átomos de Se que son primeros vecinos de ésta. Estas variaciones podrían ser detectadas en las topografías STM calculadas



**Figura 4.19:** Isolíneas de ILDOS calculadas con  $V = 0.2 \text{ V}$  en una monocapa  $3 \times 3 \times 1$  de FeSe con un átomo de S sustituyendo a un átomo de Se en el último plano. Para la relajación se consideró el método *vc-relax* y el método DFT-D3 en el plano cristalino *ab*. (a) Izquierda: celda unidad de la estructura proyectada en el plano *ab*. Derecha: Isolíneas de ILDOS obtenidas en el plano superior de la estructura. En la estructura cristalina se resaltan los átomos en el plano de corte para el que se muestran las isolíneas ILDOS. En este plano se encuentra el átomo de S sustitucional. Similarmente se presentan en (b) y (c) las isolíneas de ILDOS en el plano de átomos de Fe y el plano inferior de átomos de Se, respectivamente. A la izquierda de cada panel se presenta la estructura cristalina donde se resaltan los átomos en el plano de corte para el que se muestran las isolíneas. Los átomos de Fe se resaltan en rojo, los átomos de Se en amarillo y el átomo de S en verde. (d) Isolíneas de ILDOS en el plano indicado con una flecha verde en la estructura mostrada en (a). En este panel se muestran superpuestos los átomos de Se, Fe y S que se encuentran en el plano cristalino para el que se muestran las isolíneas. Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos que incluye al átomo de S. Análogamente se presenta en (e) las isolíneas de ILDOS obtenidas en el plano indicado con una flecha rosa en la estructura mostrada en (c). Este plano corta a la estructura cristalina en una fila de átomos en el plano de Se inferior donde se observan los átomos de Se que son primeros vecinos del defecto. Las isolíneas se calcularon considerando una grilla de puntos  $\mathbf{k}$  de  $12 \times 12 \times 1$  y  $E_{cut}=72 \text{ Ry}$ .

para un *slab* con una vacancia de Se en el plano inferior. Sin embargo, dado el número de átomos que se ven afectados, es necesario corroborar estos cálculos en el plano inferior para un *slab* más grande, para evitar efectos de tamaño finito.

## 4.4. Conclusiones

La caracterización de las modificaciones en las propiedades estructurales y electrónicas debidas a la presencia de defectos cristalinos a nivel atómico en las monocapas de FeSe simuladas en cálculos de DFT que incluyen la interacción de vdW y los momentos magnéticos de los átomos de Fe muestra que estos defectos producen cambios a nivel estructural y/o electrónico. En el caso de los defectos tipo *dumbbell* generados por una vacancia de Fe en las estructuras, el análisis de los parámetros estructurales en las monocapas con este tipo de defecto revelan que no se presentan modificaciones ni en los parámetros de red  $a = b$  ni el parámetro  $z_{Se}$  en las inmediaciones del defecto. El análisis de las ILDOS en diferentes planos de la estructura y las topografías simuladas demuestra que las protuberancias detectadas en las topografías STM debidas a estos defectos tienen un origen puramente electrónico. Los resultados obtenidos con simulaciones que incluyen las interacciones de vdW y los momentos magnéticos del Fe indican que los átomos de Se que son primeros y segundos vecinos de la vacancia de Fe se ven electrónicamente afectados por este defecto, es decir, que 12 átomos de Se en las proximidades de la vacancia sufren modificaciones en sus nubes electrónicas debido a la ausencia del átomo de Fe. Además, los 4 átomos de Fe que son primeros vecinos a la vacancia también presentan deformaciones en sus isolíneas de ILDOS.

Estos resultados sugieren que por cada par de átomos más brillantes detectados en las topografías STM hay 12 átomos de Se que tienen una deformación de sus nubes electrónicas, seis en el plano superior y seis en el plano inferior de los átomos de Se. Sin embargo, sólo cuatro de estos 12 átomos presentan una deformación significativa de las nubes electrónicas a lo largo de la dirección  $\mathbf{c}$ , dos en el plano superior y dos en el plano inferior. Debido a que las mediciones de STM censan solamente la información del plano superior de los átomos de Se las deformaciones en el resto de los átomos no son detectadas por esta técnica.

En las topografías STM medidas en esta tesis en diferentes compuestos de FeSe estos los defectos tipo *dumbbell* se detectaron con una ocurrencia del 1 %. A la luz de los resultados de las simulaciones de DFT podemos estimar que un 12 % de los átomos de Se del material en el último bloque de planos de FeSe presentan un entorno electrónico diferente. Considerando que la densidad de vacancias de Fe en toda la muestra es uniforme, los resultados de las simulaciones de DFT y las topografías STM sugieren que el 12 % de los átomos de Se en el cristal tienen un entorno electrónico significativamente diferente.

El impacto de este 12 % de átomos de Se con una deformación de sus nubes electrónicas se vería reflejado como un corrimiento de la energía de ligadura de los niveles internos del Se. El ajuste de los niveles de Se 3d en los espectros de XPS medidos en los diferentes compuestos de FeSe estudiados en esta tesis indican que de todo los átomos de Se que componen el material 14 % tienen un entorno electrónico diferente. Los niveles de Se 3d en estos átomos se encuentran a energías de ligadura mayores, lo que indica que presentan una menor transferencia de carga con los átomos de Fe del material. El porcentaje de átomos afectados electrónicamente por la vacancia de Fe (12 %) y el porcentaje del área considerada en la segunda componente del ajuste de los niveles de Se 3d (14 %) son muy cercanos entre sí, tal como se observa en la tabla 4.3. Estos resultados siguieron fuertemente que ambas características podrían tener un origen común: las vacancias de Fe que forman un defectos tipo *dumbbell* en las topografías STM.

**Tabla 4.3:** Porcentaje de: átomos de Se observados en defectos tipo *dumbbell* (puntos más brillantes) en las topografías STM medidas en esta tesis, átomos de Se con nube electrónica modificada debido a la presencia de defectos tipo *dumbbell* de acuerdo con los resultados teóricos obtenidos en esta tesis, área bajo la curva para cada doblete de Se considerado en los ajustes de los espectros XPS obtenidos en el rango de energía correspondiente al Se 3d. El valor del área mostrada para el primer doblete de Se 3d corresponde a la suma del área bajo las curvas mostradas con líneas verdes en las Figs. 3.20 y 3.22.

|   | FeSe      | FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> | K <sub>x</sub> FeSe* |
|---|-----------|------------------------------------|----------------------|
| Átomos de Se observados en defectos tipo <i>dumbbell</i> [%] (STM)  | 2.1(0.3)  | 1.9(0.9)                           | 1.7(0.4)             |
| Átomos de Se con nube electrónica modificada [%] (DFT: sAFM+DFT-D3) | 12.6(1.8) | 11.4(1.8)                          | 10.2(2.4)            |
| Área bajo la curva 1er doblete de Se 3d [%] (XPS)                   | 86        | 85                                 | 86                   |
| Área bajo la curva 2do doblete de Se 3d [%] (XPS)                   | 14        | 15                                 | 14                   |

Los resultados de las simulaciones de DFT en monocapas de FeSe con un átomo sustitucional de S aportan evidencia de que las depresiones de altura detectadas en las topografías STM medidas en FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> se relacionan con un átomo de S que sustituye a un átomo de Se en el último plano de la estructura cristalina. De acuerdo con la estructura relajada, la sustitución isovalente de un átomo de S implica un cambio estructural. En el sitio atómico del átomo sustitucional el parámetro  $z_S$  es menor que la distancia  $z_{Se}$ . A partir del análisis de las isolíneas de ILDOS calculadas para este

defecto se observa que el cambio estructural debido a esta sustitución isovalente está acompañado de un cambio electrónico. Además, estos resultados indican que el resto de átomos de Se y de Fe en la estructura no sufren modificaciones electrónicas significativas debido a esta sustitución.

Los mapas de isolíneas de ILDOS calculados para la estructura con un átomo de S sustitucional indican que los átomos en el plano de Se que no incluye al átomo de S no presentan una deformación significativa de sus nubes electrónicas. Si en la monocapa simulada considerásemos que el átomo de S sustitucional se encuentra en el plano inferior de Se, no se observarían deformaciones significativas en los átomos de Se en el plano de Se superior. Tomando en cuenta que las deformaciones de las ILDOS en el último plano se relacionan con defectos en las topografías STM, es probable entonces que los átomos de S que están en el plano inferior de la monocapa no se detecten en una topografía STM. Este resultado es importante para la estimación de la concentración de S en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  a partir de la ocurrencia de las depresiones en las topografías STM, ya que la sustitución de átomos de Se por átomos de S puede ocurrir de manera aleatoria en cualquier plano de Se en la estructura cristalina. De acuerdo con los resultados obtenidos, sólo las sustituciones de átomos en el último plano de Se son detectadas con la técnica de STM. Considerando que las sustituciones ocurren de manera uniforme en todos los planos de la muestra, la relación entre el número de átomos de S y el número total de átomos detectados en las topografías es representativa de la concentración de S en toda la muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Por lo tanto, la estimación de  $x = 0.028$  mostrada en el Capítulo 3 realizada tomando en cuenta la relación entre los sitios atómicos en depresiones de altura y el número total de átomos detectados en las topografías es correcta.

El análisis de las isolíneas de ILDOS calculadas en la estructura con un átomo de S indican que esta sustitución no implica una deformación de las nubes electrónicas de los átomos de Se y Fe en la estructura. Los mapas de isolíneas calculadas en el FeSe puro y el FeSe con un átomo de S sustitucional no presentan diferencias significativas en las ILDOS calculadas para los átomos de Fe y Se en ambos casos. Este resultado indica que no hay una redistribución de la carga electrónica en los niveles internos de los átomos de Fe y Se por la sustitución con un átomo de S. Por lo tanto, es esperable que las energías de ligadura de los niveles internos de Se y Fe en los espectros XPS medidos en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  no presenten un corrimiento respecto a las energías en los espectros medidos en muestras puras, tal como se observa en los espectros mostrados en el capítulo 3.

El tipo de defecto estructural que reproduce las características de las depresiones de altura local detectadas en las topografías STM medidas en la muestra de FeSe irradiada con K es una vacancia de Se. Los resultados de DFT para la monocapa de FeSe con este tipo de defecto muestran que existen deformaciones tanto estructurales

como electrónicas significativas. Los resultados de estas simulaciones indican que este defecto conlleva a un cambio local en todos los parámetros estructurales en su entorno. Los cuatro átomos de Fe más cercanos a este defecto se ven atraídos hacia el sitio de la vacancia. Por el contrario, los cuatro átomos de Se que están más cerca del defecto se alejan tanto en el plano  $ab$  como en la dirección  $c$ . Los resultados de las líneas de ILDOS calculadas en la monocapa  $3 \times 3 \times 1$  indican que para este defecto todos los átomos presentan una deformación de sus nubes electrónicas. Sin embargo, las simulaciones de topografías muestran que estas deformaciones estructurales y electrónicas significativas no se detectan en el plano de la vacancia, debido a que ocurren en los planos que no se detectan.

Por un lado, el estudio presentado en la Ref. [1] muestra que la energía de formación de una vacancia de Se es del orden del doble de la energía de formación de una vacancia de Fe. Esta podría ser una razón por la que no se detectan este tipo de defectos en las topografías medidas en esta tesis en FeSe y FeSe $_{1-x}$ S $_x$ . Por otro lado, los resultados de las simulaciones de la irradiación de K en FeSe indican que un efecto de la irradiación es la creación de vacancias tanto de Fe como de Se [3]. Por lo tanto, la observación de este tipo de defectos en las muestras de K $_x$ FeSe podría ser un efecto de la irradiación.

Los resultados de las isolíneas indican una deformación significativa de las nubes electrónicas generada por este defecto. Estas deformaciones podrían dar lugar a componentes adicionales en los espectros de XPS medidos en la muestra de K $_x$ FeSe. Por lo tanto, se podrían llegar a observar modificaciones en la forma de los espectros de los niveles internos de Fe y Se medidos en estas muestras, generadas tanto por las vacancias de Fe como de Se en las muestras.

## Capítulo 5

# Estructura de vórtices en la familia de superconductores FeSe

El superconductor FeSe posee propiedades físicas bastante fascinantes debido a la interrelación del orden nemático electrónico [214–217], el efecto magnetoelástico [73, 101, 127], la posibilidad de un incremento de la magnitud de la interacción no local de la estructura de vórtices con el cristal al aumentar el campo aplicado [120], y la superconductividad multibanda [79]. Por ejemplo, el orden nemático que conlleva una ruptura de simetría en las propiedades físicas medidas a lo largo de las direcciones cristalográficas **a** y **b**, induce que el halo espectroscópico de los vórtices sea elíptico para altas densidades  $H > 1$  Tesla. [115, 117, 118, 215, 218]. Además, teóricamente se predijo que la nematicidad electrónica puede inducir una transición de una red de vórtices hexagonal a una oblicua al aumentar el campo magnético. [119]. En FeSe se observó mediante mediciones de espectroscopía STM y calor específico [115] una transición de una red casi hexagonal a una oblicua para  $H > 1$  Tesla. La observación de una estructura casi hexagonal a campos bajos es llamativa para materiales con una estructura cristalina ortorrómbica [120] y parece estar en contradicción con la forma elíptica del core de los vórtices. La ocurrencia de esta transición estructural fue explicada mediante la consideración de que este material presenta una superconductividad del tipo multibanda. En una de las bandas, para campos mayores a 1 Tesla, la longitud de coherencia excede al parámetro de la red de la materia de vórtices. Esta última condición produce una mayor relevancia de los efectos no locales. Es decir, la transición estructural fue explicada considerando la naturaleza multibanda de la superconductividad en FeSe y la relevancia de efectos no locales a altos campos aplicados.

Es importante notar que en las imágenes de la red de vórtices mostradas en la Ref. [115] a  $H > 1$  Tesla se observan sólo 13 vórtices con fluctuaciones de densidad importantes. Por lo tanto es muy difícil discernir si la estructura de vórtices a bajas densidades es hexagonal isotrópica o hexagonal con algún tipo de distorsión. Para

dilucidar entre estas dos posibilidades es necesario obtener imágenes en regiones extendidas que comprendan cientos o miles de vórtices. Respecto a este tema, es importante mencionar que si el material superconductor tiene un acoplamiento fuerte entre la materia de vórtices y las excitaciones elásticas del material, llamado acoplamiento magnetoelástico, teóricamente se predice que la estructura de vórtices presenta fluctuaciones rómbicas aún a bajos campos [125]. Este acoplamiento tiene una magnitud  $\propto (dT_c/dP)^2$  [125, 127]. En los superconductores basados en FeSe,  $dT_c/dP$  es del orden de algunos K/GPa [73, 101, 127] y por lo tanto se espera que el efecto magnetoelástico juegue un rol importante en las propiedades estructurales de la red de vórtices.

El compuesto FeSe es un superconductor en el límite de London,  $\lambda = 0.45 \gg \xi = 0.0043 \mu\text{m}$  [21, 23]. Tal como se discutió en el Capítulo 1, típicamente la energía de interacción entre vórtices es la de London, repulsiva y de corto alcance [6]. En superconductores con un acoplamiento magnetoelástico relevante, un vórtice puede perturbar el campo de tensión cristalino, lo que induce interacciones adicionales entre vórtices. Desde un punto de vista simplificado, este campo de tensión decae desde el núcleo del vórtice como una potencia de la distancia, resultando en una interacción anisotrópica de largo alcance entre los vórtices que tiene la misma simetría del cristal [125]. En el caso de materiales con estructura tetragonal, el trabajo teórico de S-Z. Lin y V. G. Kogan [127] propone una forma analítica para este término de largo alcance en la interacción entre vórtices. Este modelo considera que la energía total asociada a la estructura de vórtices consiste de dos términos. El primero es la energía superconductora y el segundo una energía elástica que describe el campo cristalino del material. Este segundo término es de baja magnitud en la mayoría de los materiales conocidos. Sin embargo, debido a la naturaleza de largo alcance, a densidades bajas este término puede ser comparable a la interacción de corto alcance de London. Por todo esto, la familia de superconductores FeSe representa un sistema modelo para dilucidar cómo se ven afectadas las propiedades estructurales de la materia de vórtices debido al acoplamiento con las propiedades electrónicas y elásticas del material.

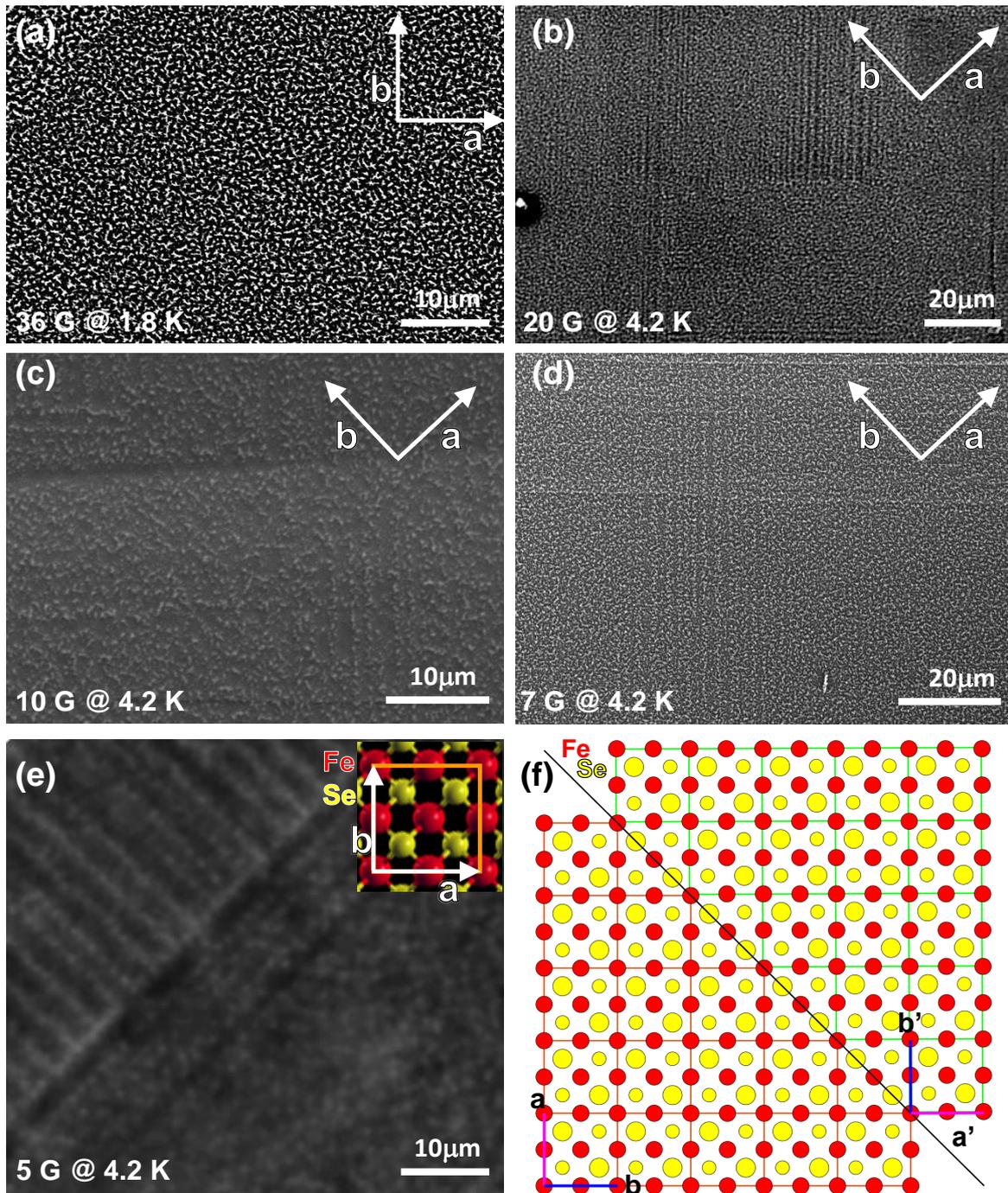
En este capítulo se presentan las propiedades estructurales de la materia de vórtices nucleada en FeSe, a bajas densidades y en campos de visión extendidos. En la primera sección se muestran imágenes de decoración magnética obtenidas en varias muestras de FeSe en un rango de campo magnético aplicado de 5 a 36 G y temperaturas entre 1.8 y 4.2 K. En esta tesis se estudiaron en total cerca de 30 muestras. En la gran mayoría de las decoraciones realizadas se observó una proliferación de defectos tipo maclas a lo largo de toda la muestra a diferentes campos aplicados. Esto impidió digitalizar las posiciones de vórtices individuales en casi todas las imágenes de decoración, salvo en dos decoraciones realizadas en diferentes muestras que no presentan maclas. En estas últimas se obtuvieron las posiciones de miles de vórtices individuales, a partir de las que se caracterizaron las propiedades estructurales de la red de vórtices. La segunda sección

muestra el análisis del factor de estructura de la materia de vórtices en FeSe a bajos campos calculado a partir de las posiciones de los vórtices observados en el espacio real. La tercera sección está dedicada al estudio de las propiedades de hiperuniformidad en la materia de vórtices nucleada en FeSe. Esta propiedad estructural es común a muchos sistemas materiales [219–223] y biológicos [224–227] y en general puede describirse como la propiedad de un sistema de, a pesar de ser desordenado, presentar un orden oculto caracterizado por la supresión de fluctuaciones de densidad a largas distancias [228]. En la cuarta sección mostramos un análisis comparativo entre la materia de vórtices nucleada en FeSe y en NbSe<sub>2</sub>. Esta última presenta una estructura con un grado y tipo de desorden similar a la observada en FeSe. Sin embargo, ambas estructuras presentan una diferencia en las fluctuaciones de densidad a vectores de onda cortos, y por lo tanto, en la clase de hiperuniformidad observada en cada una de ellas. En la quinta sección discutimos las propiedades particulares del FeSe que conllevan a la nucleación de la estructura de vórtices observada en los experimentos de decoración. La sexta sección está dedicada a la comparación de nuestros resultados experimentales con resultados de simulaciones de redes de vórtices realizadas por Alejandro B. Kolton del grupo de Teoría de la materia condensada del Centro Atómico Bariloche. Por último, en la séptima sección se muestran las propiedades estructurales de la materia de vórtices nucleada en un cristal de FeSe<sub>0.96</sub>S<sub>0.04</sub> y que presenta defectos planares o maclas. Estas propiedades se caracterizaron a partir de la digitalización de las posiciones de  $\sim 20000$  vórtices en diferentes regiones de la muestra.

## 5.1. Experimentos de decoración en muestras de la familia FeSe

Existen reportes en la literatura sobre la visualización de la estructura de vórtices nucleada en FeSe y sus características a escala local, estudiadas mediante mapas de espectroscopía STM a campos magnéticos altos,  $H > 1$  Tesla, y en campos de visión menores a  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  [114, 115, 117–119, 229, 230]. Sin embargo, no se encontró en la literatura un estudio sobre las propiedades de la red de vórtices nucleada a campos magnéticos bajos, del orden de G, y en campos de visión extendidos, del orden de  $\mu\text{m}^2$ . Por ello, nosotros abordamos esta última temática y la estudiamos mediante la técnica de decoración magnética. Esta técnica permite visualizar las posiciones de miles de vórtices “decorados” en campos de visión del orden de cientos de  $\mu\text{m}^2$ , en el rango de campos magnéticos bajos.

Los experimentos de decoración magnética se realizaron en cristales de  $\beta$ -FeSe pertenecientes al mismo *batch* que los estudiados en el Cap. 3. Estos cristales presentan dos temperaturas características: la temperatura de transición estructural,  $T_s \sim 90 \text{ K}$ ,



**Figura 5.1:** Imágenes de decoración magnética de la materia de vórtices (puntos blancos) obtenidas en un SEM después de un proceso *field-cooling* a (a) 36 G, (b) 20 G, (c) 10 G, (d) 7 G y (e) 5 G en cristales de FeSe con muchos defectos correlacionados que constituyen maclas en la estructura cristalina. La red nucleada a 36 G fue decorada a 1.8 K y el resto a 4.2 K. (e) Detalle: Orientación de la estructura cristalina en la fase ortorrómbica en la muestra decorada. Se indican con flechas blancas las direcciones cristalográficas *a* y *b*. En nuestro caso no podemos conocer si *a* es el vector de la celda unidad más corto o más largo, ya que los experimentos de rayos X realizados para conocer la orientación del cristal se llevaron a cabo en la fase tetragonal. (f) Representación esquemática de dos dominios en la fase ortorrómbica de un cristal de FeSe en los que los ejes *a* (celdas unidad resaltadas en rojo) y *b'* (celdas unidad indicadas en verde) se encuentran orientados casi en la misma dirección, paralela a la vertical. En la interfaz de ambos dominios, indicada con una línea negra, se genera un defecto tipo macla en la estructura cristalina. El ángulo entre *a* y *b'* es de 0.25°.

a la que se detecta un cambio de simetría desde una estructura tetragonal a una ortorrómbica, y la temperatura de transición superconductor,  $T_c = 9.6(2)$  K.

Los experimentos de decoración magnética en el material FeSe con resolución de vórtices individuales son particularmente difíciles. Una de las razones se debe a que el valor de la longitud de penetración de este material en el plano  $ab$  es una fracción significativa del parámetro de red de la materia de vórtices, aún a bajas temperaturas. Con esta técnica, se pierde la capacidad de resolver vórtices individuales cuando  $2\lambda \sim a_0$ , donde  $a_0$  es el parámetro de red de la estructura de vórtices. En cristales de FeSe,  $\lambda(0) = 0.45 \mu\text{m}$  [21]. Por lo tanto, para poder resolver vórtices individuales con esta técnica, la distancia de separación entre vórtices debe ser mayor o del orden de  $1 \mu\text{m}$ . En redes hexagonales isotrópicas, por ejemplo, esta condición se cumple para campos  $B < 30$  G.

En la Fig. 5.1 (a) se presenta una imagen de la red de vórtices nucleada a 30 G y decorada a 1.8 K en un cristal de FeSe. Las zonas blancas corresponden a las regiones donde se depositaron los cúmulos de Fe durante la decoración. En el patrón formado por estas regiones no se llegan a resolver vórtices individuales. A diferencia de la Fig. 2.13, en la que se observan puntos individuales correspondientes a las posiciones de los vórtices a 36 G y 4.2 K en el material  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ , los cúmulos de Fe en la Fig. 5.1 (a) están tan cerca que parecieran formar líneas. Esta diferencia en la resolución de vórtices individuales al mismo campo aplicado se debe a que la longitud de penetración en el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ,  $\lambda(0) = 180$  nm [231], es más de dos veces menor que en el FeSe. Por lo tanto, para aumentar la posibilidad de observar vórtices con resolución individual en FeSe los experimentos de decoración magnética fueron realizados a campos  $B < 30$  G.

Además, existe otra dificultad independiente del campo que imposibilita la resolución de vórtices individuales. En la gran mayoría de las decoraciones analizadas durante esta tesis se observa la presencia de múltiples líneas de flujo continuas en el plano  $ab$ , nucleadas a lo largo de las maclas presentes típicamente en estos cristales. La Fig. 5.1 muestra algunos ejemplos de imágenes donde se observan estas líneas de vórtices en decoraciones realizadas a campos entre 5 y 20 G, y temperaturas entre 1.8 y 4.2 K. Estas decoraciones se realizaron en cristales de FeSe pertenecientes al mismo *batch* en el que también se encontraron dos muestras sin defectos planares. La presencia o ausencia de estos defectos puede deberse a variaciones locales en el nivel de tensión uniaxial durante el proceso de crecimiento de los cristales. En materiales con una transición estructural tetragonal a ortorrómbica es muy común observar dominios en los que el eje  $\mathbf{a}$  de uno de ellos y el eje  $\mathbf{b}$  de otro están orientados casi en la misma dirección. En la interfaz entre ambos dominios se genera un tipo de defecto correlacionado llamado macla, ver línea negra en la Fig 5.1 (f). En esta figura se muestran dos dominios. En el primero, con las celdas unidad resaltadas con líneas rojas, el eje  $\mathbf{a}$  se encuentra paralelo a la vertical. En el segundo dominio, con celdas unidad resaltadas en verde, el eje  $\mathbf{b}'$

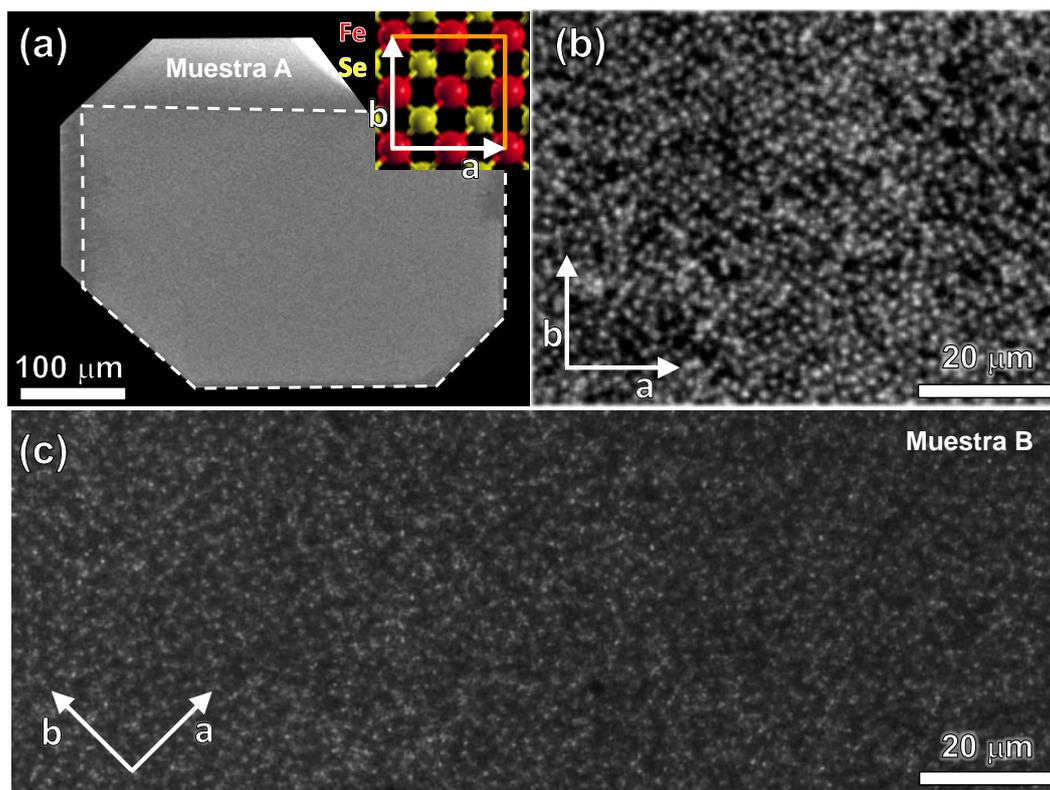
es casi paralelo al eje  $\mathbf{a}$  del otro dominio. Considerando los valores de  $a$  y  $b'$  en la fase ortorrómbica para el FeSe, se calculó que el ángulo entre ellos es de  $0.25^\circ$ .

En el detalle de la Fig. 5.1 (e) se presenta un esquema de la celda unidad del FeSe en la fase ortorrómbica y su orientación respecto a las maclas presentes en los cristales, según se determina mediante mediciones de rayos X. Estas mediciones fueron realizadas en la fase tetragonal y por lo tanto no es posible afirmar en cuál de las dos direcciones cristalinas el parámetro de red tiene una magnitud mayor. Independientemente de esta incerteza en la relación entre  $a$  y  $b$ , se observa que las direcciones de los enlaces Fe-Fe se encuentran alineadas con los bordes de la foto. Los defectos tipo macla se generan a  $45^\circ$  de los ejes cristalinos  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$ , como se indica en las Figs. 5.1 (a)-(d).

Las imágenes de decoración mostradas en esta tesis fueron obtenidas después de un proceso *field-cooling*. Si bien las muestras fueron decoradas a  $T \leq 4.2$  K, la materia de vórtices observada con esta técnica corresponde a la estructura congelada a  $T_{\text{cong}} \gg 4.2$  K. A esta temperatura, el potencial de anclaje presente en la muestra comienza a ser efectivo y la estructura se congela a escalas de  $a_0$ .  $T_{\text{cong}}$  es del orden de la temperatura de irreversibilidad  $T_{\text{irr}}$  [231]. La dependencia de  $T_{\text{irr}}$  con el campo se estimó mediante el colapso de las curvas de magnetización *field-* y *zero-field-cooling* y los resultados se muestran en la Fig. 6.8 del próximo capítulo.

## 5.2. Propiedades estructurales de la materia de vórtices en cristales de FeSe sin maclas

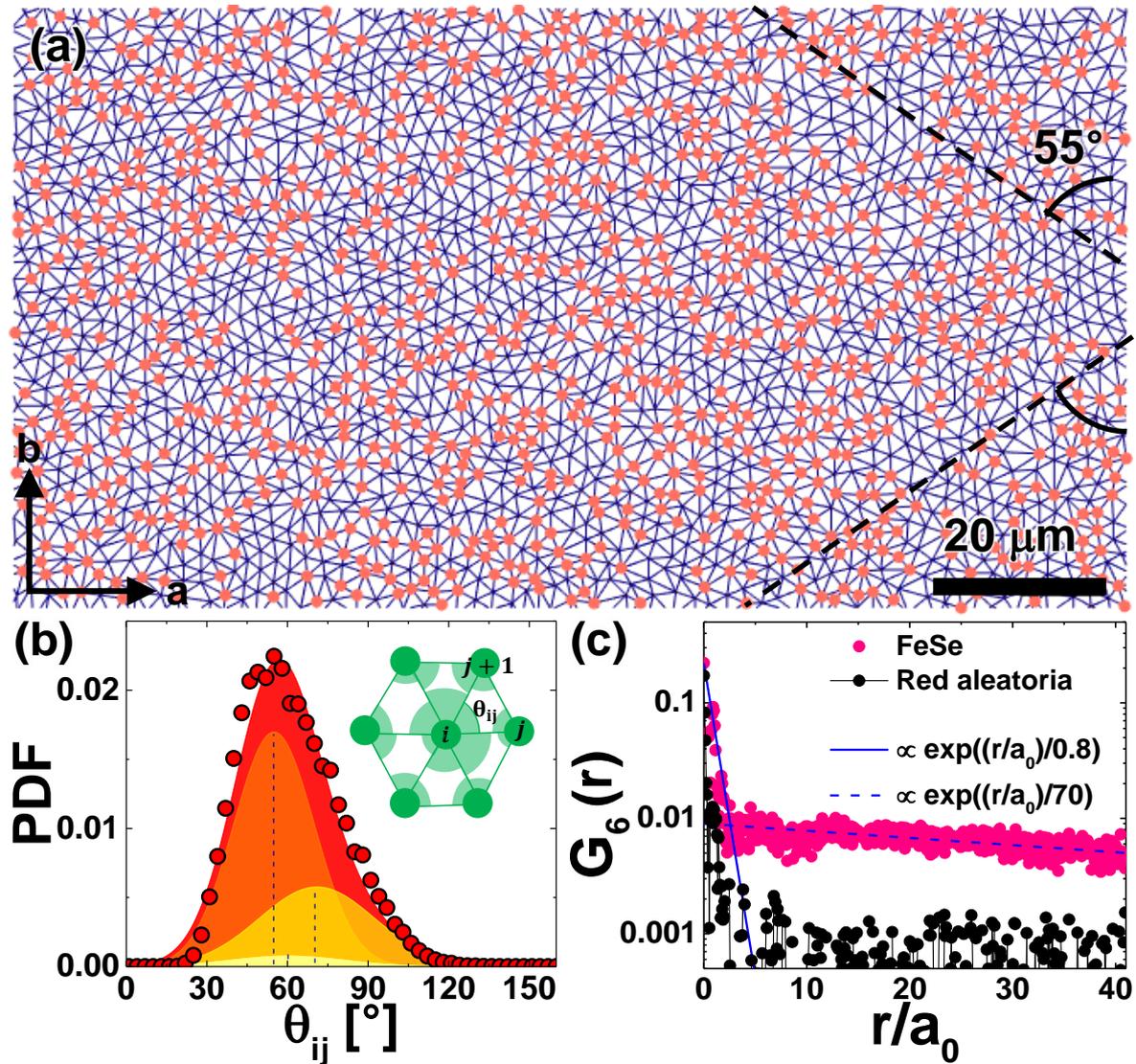
En esta sección nos enfocaremos en el análisis de la estructura de vórtices nucleada en cristales de FeSe en los que no se detectó la presencia de defectos correlacionados. Por lo tanto, el desorden presente en las muestras, que constituye centros de anclaje, es del tipo puntual y aleatorio. Estos resultados se obtuvieron en dos experimentos realizados a 5 G y 2.3 K en dos muestras diferentes. En la Fig. 5.2 (a) se muestra una imagen panorámica de la superficie de uno de los cristales de FeSe sin maclas, llamada muestra A. En esta decoración fue posible visualizar las posiciones de 13586 vórtices individuales en la región resaltada por la línea punteada blanca. Las Figs. 5.2 (b) y (c) muestran imágenes de la decoración con mayor magnificación donde los puntos blancos corresponden a las posiciones de los vórtices decoradas. El borde inferior de este cristal se encontraba alineado a lo largo de una de las direcciones Fe-Fe en la estructura cristalina, como se indica con flechas blancas en el detalle de la Fig. 5.2 (a). En la Fig. 5.2 (c) se presenta una imagen de la materia de vórtices nucleada en otro cristal, muestra B, en el que no se observaron defectos correlacionados. La decoración mostrada en esta figura fue realizada al mismo valor de campo aplicado, 5 G, y a la misma temperatura, 2.3 K, que en el caso de la muestra A. Este segundo cristal es



**Figura 5.2:** Imágenes SEM de decoración magnética de la estructura de vórtices (puntos blancos) nucleada en dos muestras de FeSe sin maclas a 5 G, tomadas a 2.3 K. (a) Imagen panorámica de un cristal de FeSe sin maclas donde se decoraron las posiciones de 13586, muestra A. La línea punteada blanca indica la zona donde los vórtices se distinguieron individualmente. En el detalle se presenta la orientación de la estructura cristalina de la muestra decorada en la fase ortorrómbica. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Se y las rojas a los de Fe. Se indican con flechas blancas los vectores de las direcciones cristalinas **a** y **b** (ver texto para mayores detalles). El rectángulo anaranjado resalta la celda unidad de esta estructura. (b) Imagen con una gran magnificación obtenida en una región central de la muestra A, donde las posiciones de los vórtices (puntos blancos) se aprecian de manera individual. (c) Imagen de la red de vórtices decorada en otro cristal de FeSe, muestra B. Se indica con flechas blancas la orientación de los ejes cristalinos **a** y **b**. Ambas muestras son del mismo *batch* de crecimiento.

más pequeño que la muestra A. Por lo tanto, sólo fueron detectados 2500 vórtices individuales mediante las imágenes de decoración.

En la Fig. 5.3 (a) se muestra una región representativa de la triangulación de Delaunay calculada a partir de las posiciones de los vórtices en una zona de la muestra A. En esta figura se une a cada vórtice con sus primeros vecinos con líneas azules, calculados mediante el algoritmo de Delaunay [232]. Los vórtices resaltados con círculos rojos son aquellos que tienen un número de coordinación diferente de seis y constituyen disclinaciones o defectos topológicos en la red de vórtices. Al cociente entre el número de vórtices con coordinación distinta de seis y el número total de vórtices lo llamamos densidad de defectos,  $\rho_{\text{def}}$ . La densidad de defectos topológicos en la materia de vórtices nucleada en muestras de FeSe es de 50 %, tanto en la muestra A como en la B. Este valor de  $\rho_{\text{def}}$  no es particularmente llamativo ya que es levemente mayor al observado



**Figura 5.3:** (a) Triangulación de Delaunay de la materia de vórtices nucleada en la muestra A de FeSe a 5 G. Cada vórtice se encuentra unido a sus primeros vecinos con líneas azules, —. Los puntos rojos, •, resaltan a los vórtices con un número de coordinación distinto de seis. Las líneas punteadas negras son guías para el ojo y están alineadas a lo largo de las direcciones preferenciales de los vórtices dentro de cristalitas sin defectos. Se indican con flechas negras las direcciones cristalinas **a** y **b**. (b) Función de densidad de probabilidad (PDF) de los ángulos internos de los triángulos,  $\theta_{ij}$ , obtenidos a partir del algoritmo de la triangulación de Delaunay, como se resalta con sectores circulares verdes en el detalle de este panel. (c) Función de correlación orientacional calculada a partir de las posiciones de los vórtices (puntos rosas), comparada con la calculada en una red de puntos aleatoria (puntos negros). La línea continua azul corresponde a un decaimiento  $\propto \exp(-(r/a_0)/0.8)$  y línea punteada azul corresponde a un segundo decaimiento,  $\propto \exp(-(r/a_0)/70)$ .

para densidades de vórtices bajas en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . Para estos valores de campo magnético aplicado las redes de vórtices suelen ser policristalinas. Esto se debe a que la magnitud de la interacción entre vórtices disminuye con el campo magnético y los centros de anclaje presentes en la muestra se vuelven predominantes en la dinámica de congelamiento de la red durante el proceso *field-cooling* [29]. Las regiones donde no se observan defectos en la red de vórtices en FeSe forman cristalitas que contienen  $\sim 10$  vórtices. La desviación estándar de la distancia a primeros vecinos, obtenida a partir de la triangulación de Delaunay para todos los vórtices de ambas muestras, es de  $0.22a_0$ . Este valor es similar al observado en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con defectos tipo puntual para campos magnéticos menores a 6 G [29].

La Fig. 5.3 (b) muestra la función de densidad de probabilidad PDF (Probability Density Function) de los ángulos internos de los triángulos entre vórtices primeros vecinos obtenidos,  $\theta_{ij}$ , mediante el algoritmo de la triangulación de Delaunay. En el detalle de esta figura se muestra de manera esquemática la definición de  $\theta_{ij}$  para un vórtice  $i$  con dos de sus primeros vecinos  $j$  y  $j + 1$ . La PDF de los ángulos internos describe una curva asimétrica que fue ajustada por la suma de tres contribuciones Gaussianas. El área bajo la curva de esta suma se resalta en rojo en la Fig. 5.3 (b). La contribución mayoritaria, resaltada en anaranjado, se encuentra centrada en  $55^\circ$  y representa el 60 % del área total del ajuste. La contribución resaltada en amarillo está centrada en  $70^\circ$  y corresponde a un área de 30 % del área total. Por último, se observa una contribución minoritaria centrada a  $60^\circ$ , mostrada en amarillo claro, que representa el 10 % del área total. Esta última contribución corresponde a dominios en los que la estructura de vórtices tiene una simetría hexagonal isotrópica. Las contribuciones centradas a  $55^\circ$  y  $70^\circ$  corresponden a dominios en los que la estructura presenta distorsiones rómbicas respecto a la simetría hexagonal.

El grado de orden orientacional de la red de vórtices suele caracterizarse mediante la función de correlación orientacional definida como  $G_6(r) = \langle \Psi_6(0)\Psi_6^*(r) \rangle$ . Esta magnitud se calcula a partir de la evolución con la distancia,  $r$ , del parámetro de orden orientacional hexagonal,  $\Psi_6(\mathbf{r})$ . Para un vórtice ubicado en la posición  $\mathbf{r}_i$  con  $n$  vecinos

$$\Psi_6(\mathbf{r} = \mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^n (1/n) \exp(6i\theta_{ij}), \quad (5.1)$$

donde  $\theta_{ij}$  es el ángulo formado entre las direcciones determinadas por el vórtice  $i$  y los vecinos contiguos  $j$  y  $j + 1$  medido en radianes [233], como se muestra en el detalle de la Fig 5.3 (b).

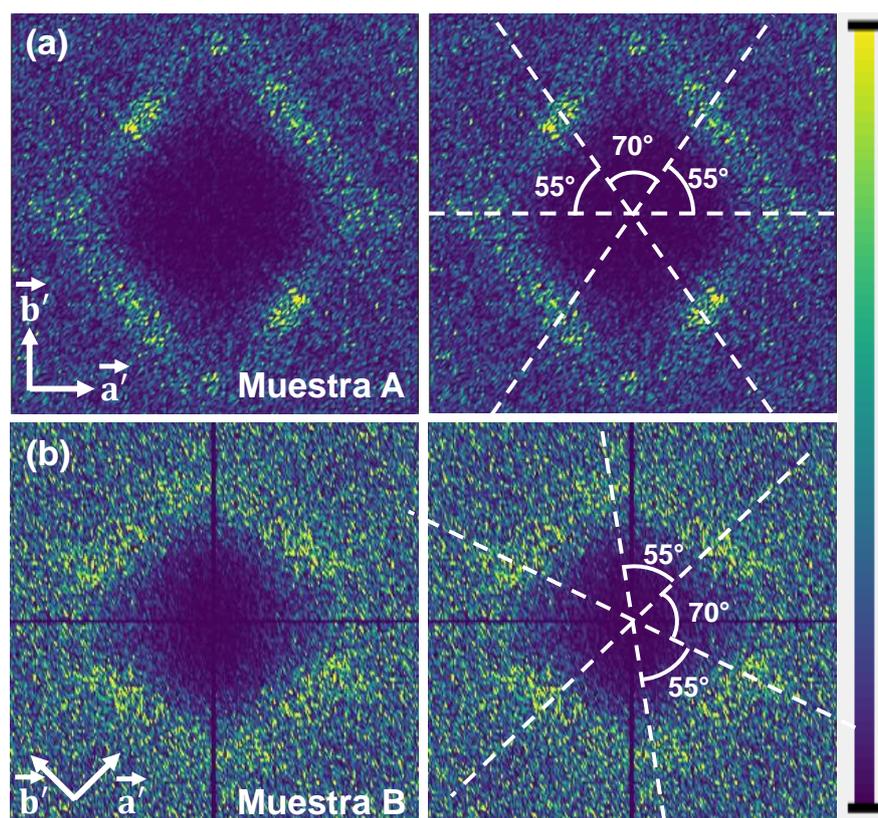
El cálculo de  $\Psi_6(\mathbf{r}_i)$  se realiza tomando como centro cada vórtice y promediando sobre todos los vórtices de la red. En estructuras con orden orientacional de largo alcance  $G_6(r)$  satura. Si el orden orientacional de la estructura es de casi largo alcance  $G_6(r)$

decae como una ley de potencia, mientras que en estructuras con orden orientacional de corto alcance decae a cero con una dependencia exponencial. En la Fig. 5.3(c) se presenta la evolución de  $G_6(r)$  en la red de vórtices nucleada a 5 G y decorada a 2.3 K en la muestra A. También se presenta, con fines comparativos, la evolución de  $G_6(r)$  para una estructura donde las posiciones de los puntos fueron generadas al azar, respetando una densidad promedio igual a la del caso experimental. Se observa que para esta última estructura  $G_6(r)$  decae exponencialmente a cero en unidades de parámetros de red, es decir, no presenta orden orientacional ni siquiera de corto alcance. Esto contrasta con lo observado para la red de vórtices decorada en FeSe en la que la evolución de  $G_6(r)$  con la distancia presenta un decaimiento exponencial en dos pasos. Primero  $G_6(r)$  tiene un decaimiento  $\propto \exp(-(r/a_0)/0.8)$  para  $r \lesssim a_0$ , que es seguido por un segundo decaimiento exponencial más lento  $\propto \exp(-(r/a_0)/70)$  para  $r > a_0$ . Este comportamiento indica que persiste un orden orientacional débil de largo alcance en la estructura policristalina de vórtices nucleados en FeSe a 5 G. Efectivamente, en la Fig. 5.3(a) se pueden observar cristalitos en los que existen líneas de vórtices orientadas a  $55^\circ$  del eje **b**. En esta figura se muestran dos líneas negras punteadas con estas orientaciones a modo de guías para el ojo.

### 5.3. Factor de estructura de la materia de vórtices en muestras de FeSe con desorden puntual

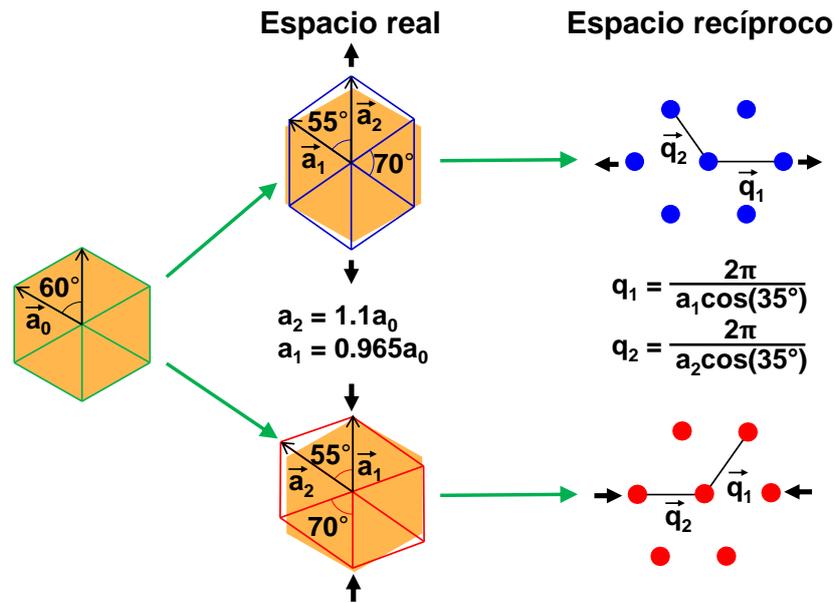
Las distorsiones rómbicas y el orden orientacional débil de largo alcance de la red de vórtices en FeSe discutido en la sección previa también tienen su correlato con lo observado en el factor de estructura,  $S(\mathbf{q})$ . La Fig. 5.4 muestra los factores de estructura para las dos muestras de FeSe con desorden puntual estudiadas en esta tesis. Los factores de estructura se calcularon considerando que  $S(\mathbf{q}) \equiv S(q_x, q_y) = |\vec{\rho}(q_x, q_y, z=0)|^2$ , donde  $\vec{\rho}$  es la transformada de Fourier de las posiciones de los vórtices [29]. Para ambas muestras se observa que  $S(\mathbf{q})$  presenta máximos locales anchos. Esto se debe a que la estructura de vórtices es muy desordenada y  $S(\mathbf{q})$  colecta información de todos los dominios que conforman la estructura. Sin embargo, es posible identificar a los primeros *spots* que pueden asociarse a una estructura hexagonal con distorsiones rómbicas y medir los ángulos entre sus direcciones principales, como se indica con líneas punteadas blancas en los paneles de la derecha para ambas muestras. Estos ángulos indican que la mayoría de los cristalitos que componen a la estructura presentan una simetría hexagonal distorsionada, con una celda unidad que tiene dos ángulos de  $55^\circ$  y uno de  $70^\circ$ .

Los picos de difracción observados en los factores de estructura recopilan información sobre todos los dominios que componen a la estructura de vórtices y sus respectivas



**Figura 5.4:** Factor de estructura calculado a partir de las posiciones de los vórtices obtenidas de las imágenes de decoración para la estructura nucleada en FeSe a 5 G y decorada a 2.3 K en las muestras (a) A y (b) B. En los paneles de la derecha se indican con líneas punteadas blancas las direcciones de los centros de los *spots*, y los ángulos entre ellas. Para cada muestra se indican las direcciones en el espacio recíproco de los ejes cristalográficos,  $\mathbf{a}'$  y  $\mathbf{b}'$ .

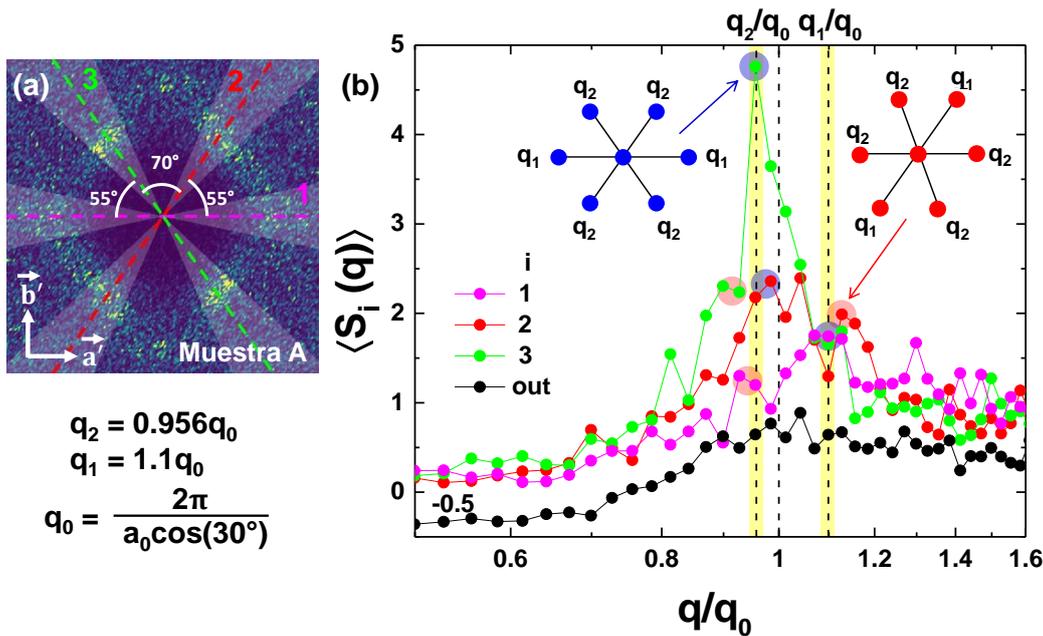
orientaciones. Los dominios con simetría rómbica se forman al expandir o comprimir la estructura hexagonal a lo largo de la dirección de los enlaces Fe-Fe, es decir, a lo largo del eje cristalino  $\mathbf{b}$  en la estructura cristalina mostrada en la Fig. 5.2 (a). En la Fig. 5.5 se muestra esquemáticamente cómo sería la orientación de los dominios en el espacio real y recíproco creados por distorsiones rómbicas en la red a lo largo de un eje orientado en la vertical. Para mayor claridad en la interpretación de los resultados observados en la red de vórtices de FeSe, en este esquema se ha orientado la dirección de deformación de los hexágonos paralela a la dirección de los enlaces Fe-Fe. Una red hexagonal perfecta con un parámetro de red  $a_0$  se describe por hexágonos regulares de lado  $a_0$ , como el mostrado con líneas verdes a la izquierda de la Fig. 5.5. El área comprendida por este hexágono se encuentra resaltada en anaranjado. Si este hexágono regular se expande o comprime a lo largo de una de sus direcciones principales, asumiendo que el área o densidad de vórtices no cambia, se formarán los hexágonos presentados con líneas azules y rojas en el panel central, respectivamente. Estos hexágonos deformados están compuestos por triángulos con dos lados  $a_1 = 0.956a_0$  y uno  $a_2 = 1.1a_0$ . Además, los ángulos internos de estos triángulos también se modifican, pasando de tener tres



**Figura 5.5:** Izquierda: red hexagonal perfecta (líneas verdes) con un parámetro de red  $a_0$ . Se resalta en naranja al área comprendida por esta celda. Medio: redes oblicuas generadas a partir de la expansión (celda azul, arriba) y contracción (celda roja, abajo) de una red hexagonal perfecta (hexágono anaranjado) a lo largo de la dirección paralela a la vertical. Las flechas negras indican la dirección y sentido de la deformación del hexágono regular. Se indican los vectores de la red distorsionada,  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ , la relación de su magnitud con la del parámetro de red  $a_0$ , uno de los ángulos deformados de  $55^\circ$  y otro de  $70^\circ$  en la red. Derecha: Patrones de difracción generados por las redes deformadas al expandir (puntos azules) y contraer (puntos rojos) una red hexagonal perfecta. Se indican los vectores  $\vec{q}_1$  y  $\vec{q}_2$  y su magnitud en función de  $a_1$  y  $a_2$ , respectivamente. Las flechas negras horizontales indican la dirección y sentido de la expresión (arriba) y compresión (abajo) de la estructura, respecto al observado en una red hexagonal perfecta.

ángulos de  $60^\circ$  en el hexágono regular, a observar dos ángulos de  $55^\circ$  y uno de  $70^\circ$  en los hexágonos deformados.

La mezcla entre los dominios azul y rojo que se nuclean en toda la muestra produce máximos locales en las curvas de los promedios angulares parciales del factor de estructura,  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ , mostrados en la Fig. 5.6 (b). Estos datos fueron obtenidos promediando la señal del factor de estructura,  $S(\mathbf{q})$ , en secciones angulares consideradas alrededor de cada uno de los picos de difracción, como se resalta con regiones blanquecinas en el factor de estructura mostrado en la parte superior de la Fig. 5.6 (a). En este factor de estructura se indican con líneas punteadas de diferentes colores el centro de los *spots*  $i$  detectados en el factor de estructura y se resalta en blanco la sección angular considerada para cada uno de ellos en el cálculo de  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ . Las curvas promedio calculadas para cada sección se muestran en la Fig. 5.6 (b). El número de cada sección y los colores de las líneas punteadas se corresponden con los colores de las curvas de  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ . Los máximos locales en estas curvas se detectan a los valores de  $q_2 = 0.956q_0$  y  $q_1 = 1.1q_0$ , donde  $q_0$  es el módulo del vector de la red recíproca para una estructura hexagonal perfecta nucleada a 5 G. Estos máximos se encuentran resaltados con círculos azules y rojos, dependiendo si corresponden a los picos de difracción de la red expandida o



**Figura 5.6:** (a) Factor de estructura calculado a partir de las posiciones de los vórtices para la estructura nucleada en la superficie del material FeSe a 5 G y decorada a 2.3 K en la muestra A. Se indican las direcciones cristalinas en el espacio recíproco  $\mathbf{a}'$  y  $\mathbf{b}'$ . Se resaltan en blanco las secciones angulares 1, 2 y 3 centradas a lo largo de las líneas punteadas magenta, roja y verde, respectivamente. Estas secciones abarcan el ancho angular comprendido por los *spots* de difracción. (b) Promedio angular parcial del factor de estructura,  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ , calculado en cada una de las regiones angulares resaltadas en (a). La curva negra, desplazada para mayor claridad, fue calculada en las regiones no consideradas por las áreas 1, 2 y 3. En la parte superior de esquematizan los dominios de la red que resultan de expandir (patrón azul) y comprimir (patrón rojo) una red hexagonal perfecta en el espacio real. Se indica para cada *spot* la distancia,  $q_1$  o  $q_2$ , al centro del patrón. La relación de  $q_1$  y  $q_2$  con  $q_0$  se muestra en la parte inferior del panel (a), donde  $q_0$  es el parámetro de red en el espacio recíproco para la red hexagonal perfecta a 5 G. En las curvas se resaltan con círculos azules y rojos los máximos locales provenientes de los dominios del correspondiente color.

comprimida a lo largo del eje  $\mathbf{b}$ , respectivamente.

El dominio correspondiente a una expansión de la red a lo largo de la dirección cristalina  $\mathbf{b}$  se muestra con puntos azules en la parte superior de la Fig. 5.6 (b). En este patrón se observan, a lo largo de la horizontal, dos *spots* ubicados a una distancia  $q_1$  del *spot* central. Estos *spots* se corresponden a los máximos locales detectados a  $q_1/q_0$  en la curva del promedio angular calculado en la región 1 de la Fig. 5.6 (a). Los dominios azules con distorsiones rómbicas de expansión a lo largo de la dirección  $\mathbf{b}$  también producen en el factor de estructura la aparición de dos máximos locales a una distancia  $q_2$  del centro del patrón. El primero se ubica a  $55^\circ$  y el segundo a  $125^\circ$  respecto a la horizontal. Estos *spots* estarían ubicados en las regiones 2 y 3 del factor de estructura de la Fig. 5.6 (a). En las curvas  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$  calculadas para ambas regiones se observan máximos locales a  $q_2/q_0$ , resaltados con un círculo azul en cada curva. Similarmente, los máximos locales correspondientes a los dominios rojos generados por distorsiones rómbicas comprensivas a lo largo de la dirección  $\mathbf{b}$  se observan en las curvas de  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ ,

y se encuentran resaltados con círculos rojos en cada curva. En la Fig. 5.6 (b) se muestra también el promedio angular de  $S(\mathbf{q})$  calculado a partir de la señal de todas las regiones no incluidas en las áreas 1, 2 y 3, resaltadas en blanco en la Fig. 5.6 (a). Esta curva, mostrada con puntos negros, presenta un pico ancho en torno de  $q/q_0 = 1$ . Por lo tanto, esta señal proviene de la contribución de la pequeña fracción de dominios que presentan una simetría hexagonal isotrópica, sin deformaciones rómbicas, que se observa también en la PDF de los ángulos internos de los triángulos entre primeros vecinos, ver la Fig. 5.3 (b).

Con estos análisis, tanto en el espacio real como en el recíproco, determinamos que la estructura de vórtices nucleada en FeSe a 5 G y decorada 2.3 K es desordenada. La densidad de defectos  $\rho_{\text{def}} = 50 \%$  y estos se forman en los bordes de grano entre cristalitos con distintas propiedades estructurales. Los cristalitos presentan distorsiones rómbicas en la mayoría de los casos y una simetría hexagonal isotrópica en la minoría de los casos. Sin embargo, en la totalidad de la muestra se preserva un orden orientacional de casi largo alcance débil. El decaimiento de  $G_6(r)$  con la distancia indica que la estructura desordenada de vórtices en FeSe se encuentra en registro de una dirección cristalina particular, como se mostró anteriormente. De acuerdo con la información adquirida de  $S(\mathbf{q})$  y las triangulaciones, esta dirección está orientada a lo largo del eje cristalino  $\mathbf{b}$  y también se observan planos compactos a  $55^\circ$  de esta dirección, ver Fig. 5.3 (a). Esto se corresponde con las estructuras de vórtices nucleadas a campos 4 órdenes de magnitud más altos observadas con STM [115].

## 5.4. Hiperuniformidad en la materia de vórtices desordenada con fluctuaciones rómbicas de FeSe

El estado hiperuniforme de la materia se ha observado en una gran cantidad de sistemas cuánticos y clásicos de objetos interactuantes [228]. En este estado, la densidad de los constituyentes de estos sistemas es homogénea a largas distancias, como en un cristal, pero el sistema puede ser isotrópico y desordenado, como un líquido. Este último caso es conocido como estado hiperuniforme desordenado de la materia. Desde un punto de vista general, la distinción entre estados hiperuniformes y no hiperuniformes se ha propuesto como una forma de clasificar sistemas con diferentes propiedades físicas, basándose solamente en las características de las fluctuaciones de densidad de sus componentes [234]. Los sistemas hiperuniformes se componen de objetos que interactúan entre sí y con el medio en el que se nuclean. El estudio de estos sistemas es un tema de interés multidisciplinario actual en la comunidad científica debido a la fenomenología antintuitiva que presentan. Por ejemplo, se ha observado que estructuras hiperuniformes desordenadas bidimensionales de silicio presentan un cierre en

las bandas prohibidas para el transporte eléctrico. Esto conlleva a un aumento en la conductividad que va contra la intuición del efecto del desorden en las propiedades de transporte de los materiales [221].

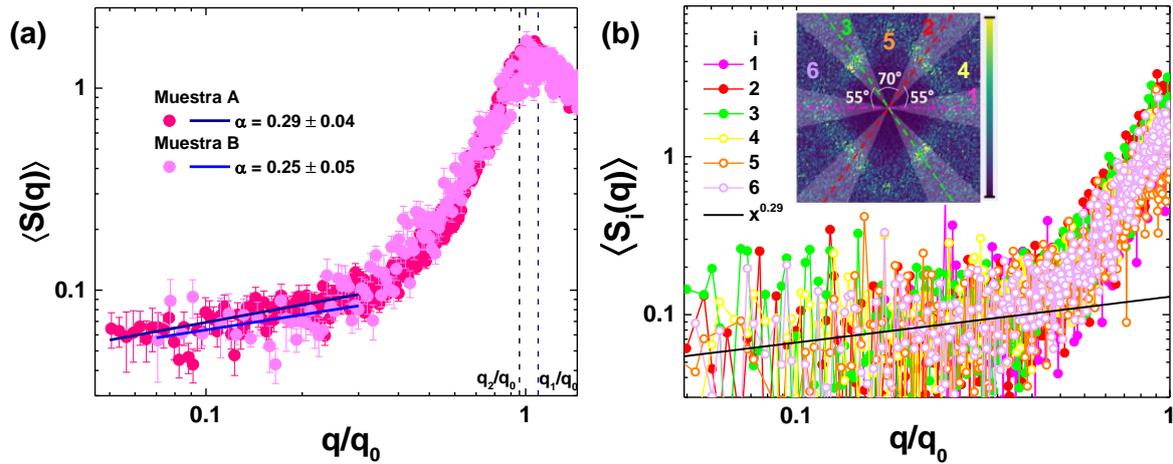
En la búsqueda de materiales hiperuniformes, es crucial tomar en cuenta el efecto del tipo de desorden presente en el medio donde se nuclean los objetos interactuantes ya que este puede inducir diferentes tipos de distorsiones que afectan o incluso podrían llegar a destruir la hiperuniformidad [235]. Además, el acople de los objetos interactuantes que conforman el sistema con las propiedades electrónicas, magnéticas o elásticas del medio o sustrato en el que se nuclean, puede inducir cambios de simetría y distorsiones estructurales, y alterar las propiedades hiperuniformes del sistema [115, 147, 236–238]. Para evaluar estas posibilidades, es necesario acceder a las fluctuaciones de densidad del sistema a largas distancias mediante imágenes que comprendan un campo de visión amplio de los objetos interactuantes. Esto puede lograrse, por ejemplo, con las imágenes de decoración magnética, ya que puede obtenerse la posición de vórtices individuales en regiones que abarcan cientos de parámetros de red. Con ello es posible estudiar el comportamiento del factor de estructura en el límite de  $q \rightarrow 0$  para caracterizar las fluctuaciones de densidad del sistema a distancias largas.

En los sistemas hiperuniformes la supresión de las fluctuaciones de densidad a distancias largas se traduce en un decaimiento algebraico  $S(\mathbf{q}) \sim q^\alpha$  cuando  $q \rightarrow 0$ . El valor del exponente  $\alpha$  indica la clase de hiperuniformidad del sistema. Si  $\alpha > 1$  el sistema es hiperuniforme ordenado o clase I,  $\alpha = 1$  corresponde a hiperuniformidad clase II, y  $0 < \alpha < 1$  caracteriza a los sistemas hiperuniformes desordenados o clase III [239].

Durante el desarrollo de esta tesis, utilizamos a la materia de vórtices nucleada en muestras superconductoras tipo-II como un sistema modelo para estudiar la hiperuniformidad en sistemas con diferentes tipos de desorden y propiedades físicas[239]. En los materiales superconductores la naturaleza y la magnitud del desorden están dadas por los defectos presentes en las muestras, ya que actúan como centros de anclaje para los vórtices. Por ejemplo, a pesar del aparente desorden de las fases de vidrios de vórtices [115, 236, 237], las estructuras de vórtices nucleadas en muestras superconductoras con centros de anclaje puntuales y débiles presentan una hiperuniformidad clase II [30], mientras que en muestras con defectos planares, la hiperuniformidad se destruye [31].

Algunos materiales, como los superconductores basados en FeSe, tienen propiedades electrónicas y elásticas que inducen cambios de simetría en la estructura de vórtices y no se había dilucidado cómo estas propiedades intrínsecas del material afectan a la clase de hiperuniformidad de la red de vórtices. Por ello, nosotros abordamos este problema estudiando la hiperuniformidad de la materia de vórtices nucleada en las muestras de FeSe.

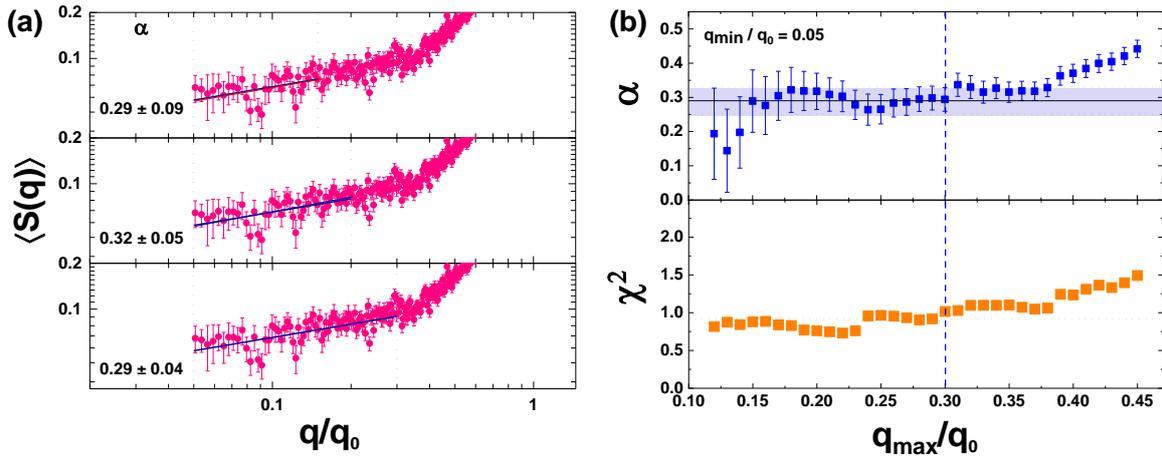
Para estudiar el comportamiento de las fluctuaciones de la densidad de vórtices a



**Figura 5.7:** (a) Promedio angular total del factor de estructura,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , en la materia de vórtices nucleada a 5 G en las muestras A (puntos rosas) y B (puntos magenta) de FeSe. En el límite de  $q \rightarrow 0$  las curvas siguen un decaimiento algebraico con exponentes  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$  en la muestra A (línea azul oscuro) y  $\alpha = 0.25 \pm 0.05$  en la muestra B (línea azul). (b) Promedio angular parcial,  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ , calculado en las regiones 1 a 6 indicadas en el detalle superior, para la muestra A. La línea negra corresponde al ajuste realizado en la curva mostrada en el panel (a).

longitudes de onda larga, se calculó el promedio angular total del factor de estructura,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , mostrado en la Fig. 5.7 (a) para las muestras A (puntos rosas) y B (puntos magentas). Las curvas son similares dentro del error. Se observa que el valor mínimo de  $q/q_0$  hasta el que se pudo acceder es mayor en la muestra B que en la A. Esto se debe a que en la primera se observaron las posiciones de 2500 vórtices mientras que en la segunda se observaron 13586 vórtices. Esto reduce el rango en el que se puede ajustar el decaimiento de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$  en el límite de  $q \rightarrow 0$  para la muestra B. Sin embargo, si ambas curvas son ajustadas en el rango desde el mínimo valor detectado de  $q/q_0$  hasta 0.3, se obtienen valores similares para el exponente  $\alpha$  en ambas muestras, dentro del error. Para la muestra A se obtuvo  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$  en el rango  $0.05 < q/q_0 < 0.3$ , como se muestra con una línea azul oscuro en la Fig. 5.7 (a). Para la muestra B  $\alpha = 0.25 \pm 0.05$  en el rango de ajuste entre 0.07 y 0.3, línea azul de esta misma figura. El valor de este exponente indica que, a pesar de que la materia de vórtices nucleada a bajos campos es muy desordenada, posee un orden oculto de hiperuniformidad clase III o *desordenada*. Más aún, la Fig. 5.7 (b) muestra que este sistema es hiperuniforme clase III *isotrópico* ya que el promedio angular parcial calculado en la muestra A  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle \propto q^{0.29}$  cuando  $q \rightarrow 0$  en todas las direcciones.

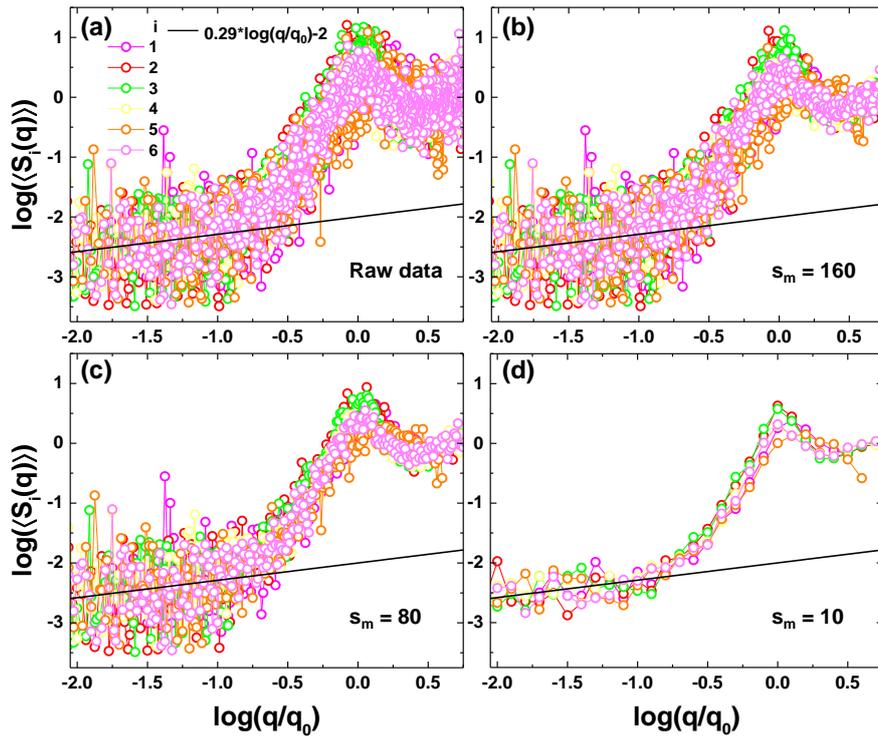
A continuación se presentan algunos detalles sobre el procedimiento que seguimos para ajustar los exponentes del decaimiento algebraico del promedio angular del factor de estructura total,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , y parcial,  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ . Con estos detalles buscamos argumentar de manera contundente dos cosas. Primero, que el exponente reportado para el decaimiento algebraico de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ ,  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$ , es robusto y no depende del rango de ajuste considerado en la región de  $q \rightarrow 0$ . Segundo, que el exponente obtenido para



**Figura 5.8:** Procedimiento seguido en los ajustes del promedio angular del factor de estructura en la materia de vórtices nucleada en la muestra A de FeSe a 5 G. (a) Exponentes del decaimiento algebraico,  $\alpha$ , obtenidos a partir del ajuste del promedio angular del factor de estructura en tres diferentes rangos de  $q \rightarrow 0$ , indicados con líneas verticales punteadas negras. El valor de los exponentes obtenidos es similar dentro del error. (b) Arriba: Evolución de  $\alpha$  en función del rango de ajuste considerado. Todos los rangos iniciaron desde el valor mínimo al que se tuvo acceso en el factor de estructura promedio,  $q_{min}/q_0 = 0.05$ , hasta el valor de  $q_{max}/q_0$  indicado en el eje  $x$  de esta gráfica. La línea horizontal negra corresponde a  $\alpha = 0.29$ , y la región resaltada en azul abarca el error de este valor obtenido en el ajuste,  $\pm 0.04$ . Abajo:  $\chi^2$  de los ajustes realizados considerando diferentes rangos de  $q$  hasta  $q_{max}/q_0$ . La línea punteada vertical azul en ambos paneles indica el valor  $q_{max}/q_0 = 0.3$  considerado para el ajuste de los datos para la muestra A, presentado en la Fig. 5.7 (a).

el ajuste del promedio angular parcial es similar al obtenido para  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , dentro del error.

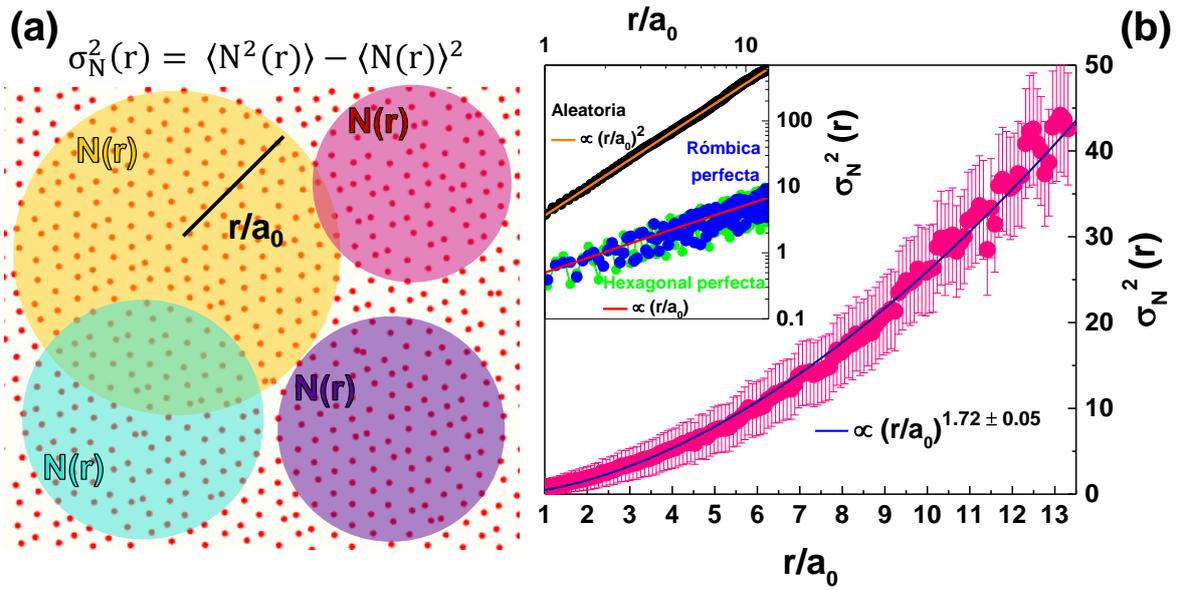
La Fig. 5.8 (a) muestra el ajuste de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , obtenido en tres rangos de ajuste diferentes para los datos obtenidos en la muestra A. El valor mínimo considerado para el rango de ajuste fue el mismo en todos los casos y corresponde al primer punto de  $q/q_0 = 0.05$  detectado. En cada caso se consideró un valor máximo de  $q/q_0$  diferente, llamado  $q_{max}/q_0$ . En el panel superior se realizó el ajuste hasta  $q_{max}/q_0 = 0.15$  y se obtuvo un exponente  $\alpha = 0.29 \pm 0.09$ . En el panel central se consideró  $q_{max}/q_0 = 0.2$  y se obtuvo  $\alpha = 0.32 \pm 0.05$ . En el panel inferior se muestra el ajuste tomando como valor máximo  $q_{max}/q_0 = 0.3$ , que corresponde al mostrado en la Fig. 5.7 (a), obteniéndose  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$ . Este análisis se realizó de manera sistemática para diferentes valores de  $q/q_{max}$  y se obtuvo la evolución de los valores de  $\alpha$  mostrada en el panel superior de la Fig. 5.8 (b). En esta figura se muestra de manera clara la robustez del exponente  $\alpha$  ya que se observa que para  $q/q_{max}$  entre 0.15 y 0.38 el valor de  $\alpha$  está bien definido y tiene pequeñas fluctuaciones dentro del error alrededor de  $0.29 \pm 0.04$  (línea negra horizontal y región resaltada en azul), que es el valor que reportamos en el ajuste de la Fig. 5.7 (a). Para  $q_{max}/q_0 < 0.15$  los valores de  $\alpha$  se apartan de la región resaltada en azul porque las curvas son muy ruidosas y el número de puntos considerados para el ajuste no es adecuado para que la estadística sea adecuada. Cuando  $q_{max}/q_0 > 0.38$



**Figura 5.9:** Suavizado del promedio angular parcial del factor de estructura,  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ , calculado en cada una de las seis secciones angulares indicadas en el detalle de la Fig. 5.7 (b). Para suavizar, se consideran los datos de  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$  con un valor idéntico  $[\log(q/q_0)s_m]/s_m$ , donde  $[\dots]$  es el operador de parte entera y  $s_m$  es un parámetro de suavizado. Para valores menores de  $s_m$  se obtienen valores mayores de los *bins* logarítmicos. Se muestran los datos (a) sin suavizar, y los obtenidos para diferentes parámetros de suavizado (b) 160, (c) 80 y (d) 10. La línea negra es un ajuste algebraico de los datos con  $\alpha = 0.29 \pm 0.09$ .

el exponente  $\alpha$  crece y se aparta de la región resaltada debido a que  $q_{max}$  se hace cada vez más cercano al vector de onda de Bragg,  $q_0$ , y la curva de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$  presenta un quiebre ya que empieza a desarrollarse el pico de Bragg. Para ampliar más las pruebas de la robustez del valor de  $\alpha$  se muestra en el panel inferior de la Fig. 5.8 (b) que el valor del  $\chi^2$  de los ajustes es bastante aceptable para  $q/q_{max}$  entre 0.15 y 0.38, donde  $\alpha \sim 0.29 \pm 0.04$ . Este análisis corrobora que las fluctuaciones de la densidad de vórtices para longitudes de onda largas son hiperuniformes clase III en el caso de FeSe a 5 G.

El factor de estructura bidimensional  $S(q_x, q_y)$  presenta fluctuaciones considerables en la región de  $q \rightarrow 0$ . Esto se hace evidente en el promedio angular parcial,  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$  mostrado en la Fig. 5.7 (b). Sin embargo, en esta figura se muestra que el exponente  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$  obtenido para el promedio angular total  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$  es consistente, dentro del error, con los valores obtenidos para los promedio parciales. Más aún, se observa que  $S(q_x, q_y)$  decae isotrópicamente en el límite de  $q \rightarrow 0$ . Esto pone en evidencia que  $S(q_x, q_y) \equiv S(\mathbf{q}) \sim q^{0.29 \pm 0.04}$ . Estos dos últimos mensajes se pueden extraer de manera más clara a partir de los resultados de un suavizado progresivo sobre  $q$  de los datos de  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$ . Este suavizado se realizó usando un tamaño de *bin* logarítmico, para evitar una



**Figura 5.10:** (a) Esquema del cálculo del número de vórtices (puntos rojos) nucleados en FeSe a 5 G en ventanas circulares (áreas amarilla, roja, cían y púrpura) centradas en diferentes puntos y con distintos radios,  $r/a_0$ . (b) Evolución de la varianza,  $\sigma_N^2$ , del número de vórtices,  $N(r)$ , con la distancia  $r/a_0$ . La línea azul corresponde al ajuste algebraico de los datos con un exponente  $1.72 \pm 0.05$ . Las barras de error corresponden a la desviación estándar de los datos obtenidos para para los círculos con el mismo radio  $r/a_0$ . En el detalle se muestra la evolución de  $\sigma_N^2$  para una red de puntos generada aleatoriamente (puntos negros), y redes perfectas con simetría hexagonal (puntos verdes) y rómbicas (puntos azules). Para cada curva se indica la función considerada para el ajuste de los datos.

distorsión del decaimiento algebraico seguido por los datos en crudo. Para suavizar los datos, se promediaron los datos de  $\langle S_i(\mathbf{q}) \rangle$  con un valor de  $[\log(q/q_0)s_m] / s_m$  idéntico, donde [...] es la parte entera y  $s_m$  es un parámetro de suavizado (para valores más chicos de  $s_m$ , se obtienen valores más grandes de los *bins* logarítmicos).

La Fig. 5.9 muestra el resultado del suavizado logarítmico para diferentes valores de  $s_m$ . La línea negra corresponde al ajuste de los datos con  $\alpha = 0.29 \pm 0.09$ , el mismo exponente encontrado en el ajuste de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , dentro del error. El hecho de que el exponente obtenido del ajuste no cambie al aplicar el mismo suavizado en todas la direcciones aporta más evidencia de que en el límite de  $q \rightarrow 0$  la amplitud de las fluctuaciones de densidad decaen isotrópicamente.

La hiperuniformidad desordenada de la estructura de vórtices nucleada a bajos campos en FeSe es consistente con el crecimiento de la varianza del número de vórtices,  $\sigma_N^2(r) = \langle N^2(r) \rangle - \langle N(r) \rangle^2$  con la distancia  $r$  [30]. Para calcular esta magnitud, se cuenta el número de vórtices,  $N(r)$ , comprendidos en un área circular  $\pi(r/a_0)^2$ , para diferentes círculos centrados aleatoriamente en el campo de visión de la imagen, ver esquema de la Fig. 5.10 (a). Posteriormente se calcula la varianza  $\sigma_N^2(r)$  a la distancia  $r/a_0$  sobre todos los círculos. El número de vórtices depende tanto de la localización del círculo como del área comprendida dentro de él. En el límite asintótico,  $r \rightarrow \infty$ , la va-

rianza del número de partículas de un sistema bidimensional hiperuniforme sigue alguno de los siguientes comportamientos de acuerdo a su clase de hiperuniformidad [240]:

$$\sigma_N^2(r) \sim \begin{cases} r, & \alpha > 1 \\ r \ln r, & \alpha = 1 \\ r^{2-\alpha}, & 0 < \alpha < 1. \end{cases} \quad (r \rightarrow \infty), \quad (5.2)$$

donde  $\alpha$  es el valor del exponente del decaimiento algebraico del factor de estructura. Por ejemplo, una distribución aleatoria de puntos es no hiperuniforme con  $\alpha = 0$ . Por lo tanto, para esta distribución la varianza crece con el área de la ventana circular estudiada como  $\sigma_N^2(r) \sim r^2$ . Las redes perfectas, independientemente de su simetría, son hiperuniformes clase II y tienen una  $\sigma_N^2(r) \sim r$ . En el detalle de la Fig. 5.10 (b) se muestran las curvas de  $\sigma_N^2(r)$  calculadas para estos dos ejemplos. En particular se muestra que para las redes perfectas, tanto hexagonal como rómbica,  $\sigma_N^2(r) \sim r$ .

En la Fig. 5.10 (b) se muestra la curva de  $\sigma_N^2(r)$  en función de  $r/a_0$  obtenida en la red de vórtices nucleada en FeSe a 5 G. Para realizar este cálculo se consideraron del orden de 3000 círculos centrados aleatoriamente en todo el campo de visión al que pudo accederse con las imágenes de decoración obtenidas en la muestra A. Se observa que esta magnitud crece exponencialmente con la distancia con un exponente  $\beta = 1.72 \pm 0.05$ . Este valor es consistente dentro del error con la relación esperada teóricamente entre el exponente del factor de estructura y de la varianza,  $\beta = 2 - \alpha$  ( $1.71 \pm 0.04$  de acuerdo al ajuste del promedio angular del factor de estructura). Por lo tanto, el exponente del crecimiento de la varianza del número de vórtices con la distancia también indica que el sistema es hiperuniforme clase III.

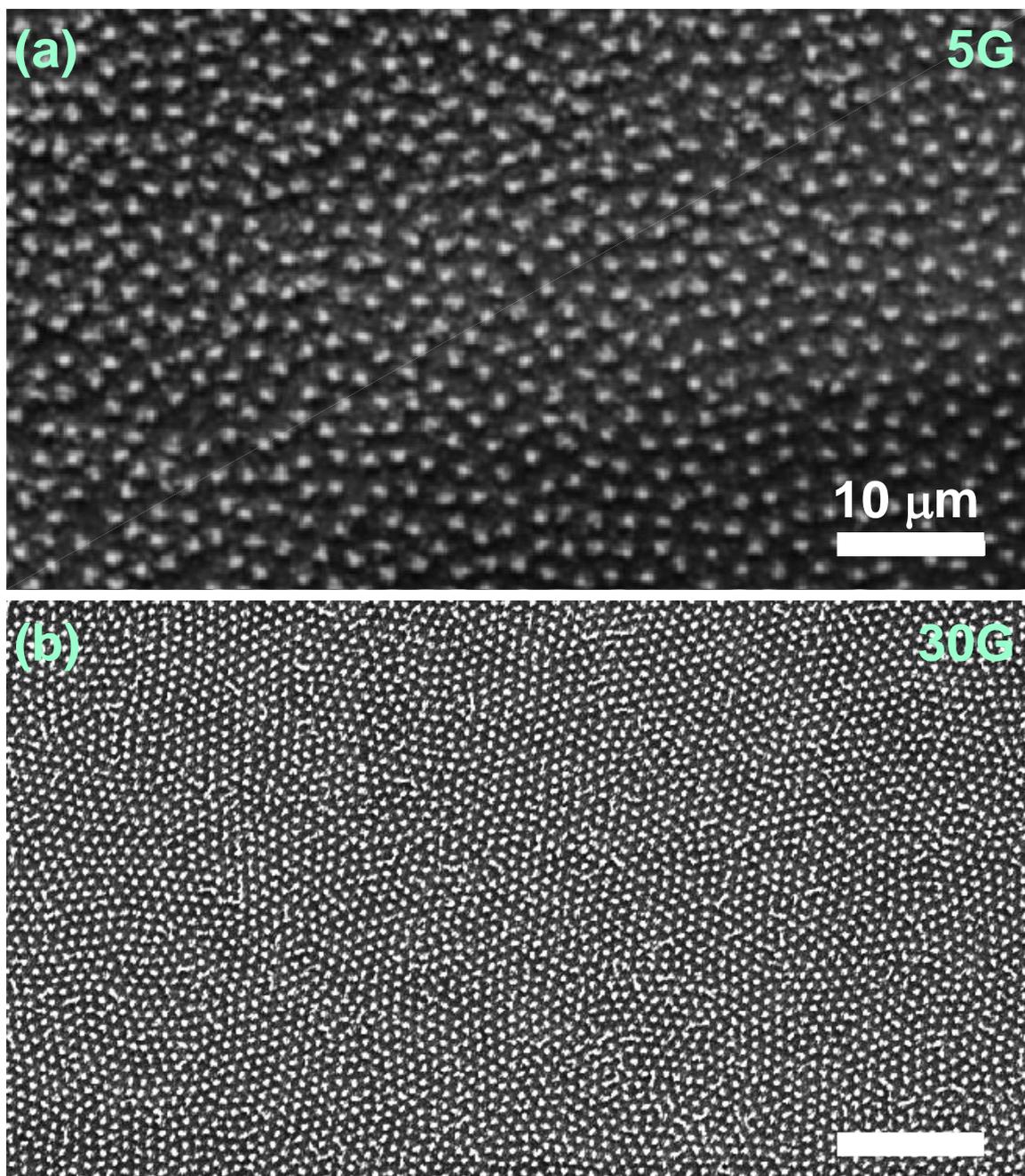
Esta clase de hiperuniformidad resulta llamativa porque se ha observado que la materia de vórtices en materiales superconductores con centros de anclaje tipo puntual, como por ejemplo el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ , presenta una hiperuniformidad clase II [239]. Sin embargo, el FeSe presenta, además de este tipo de centros de anclaje, un conjunto de características particulares que podrían dar origen a este debilitamiento de la hiperuniformidad en la materia de vórtices. A continuación compararemos el caso de la materia de vórtices nucleada en FeSe con la materia de vórtices desordenada nucleada en  $\text{NbSe}_2$ . Esta comparación nos ayudará a entender cómo las propiedades electrónicas y elásticas particulares del FeSe afectan la clase de hiperuniformidad de la materia de vórtices nucleada en este medio. Luego, en la sección 5.6 modelaremos el caso de FeSe a partir del entendimiento ganado en a comparación con el caso de  $\text{NbSe}_2$ .

## 5.5. Hiperuniformidad en la materia de vórtices desordenada en NbSe<sub>2</sub>

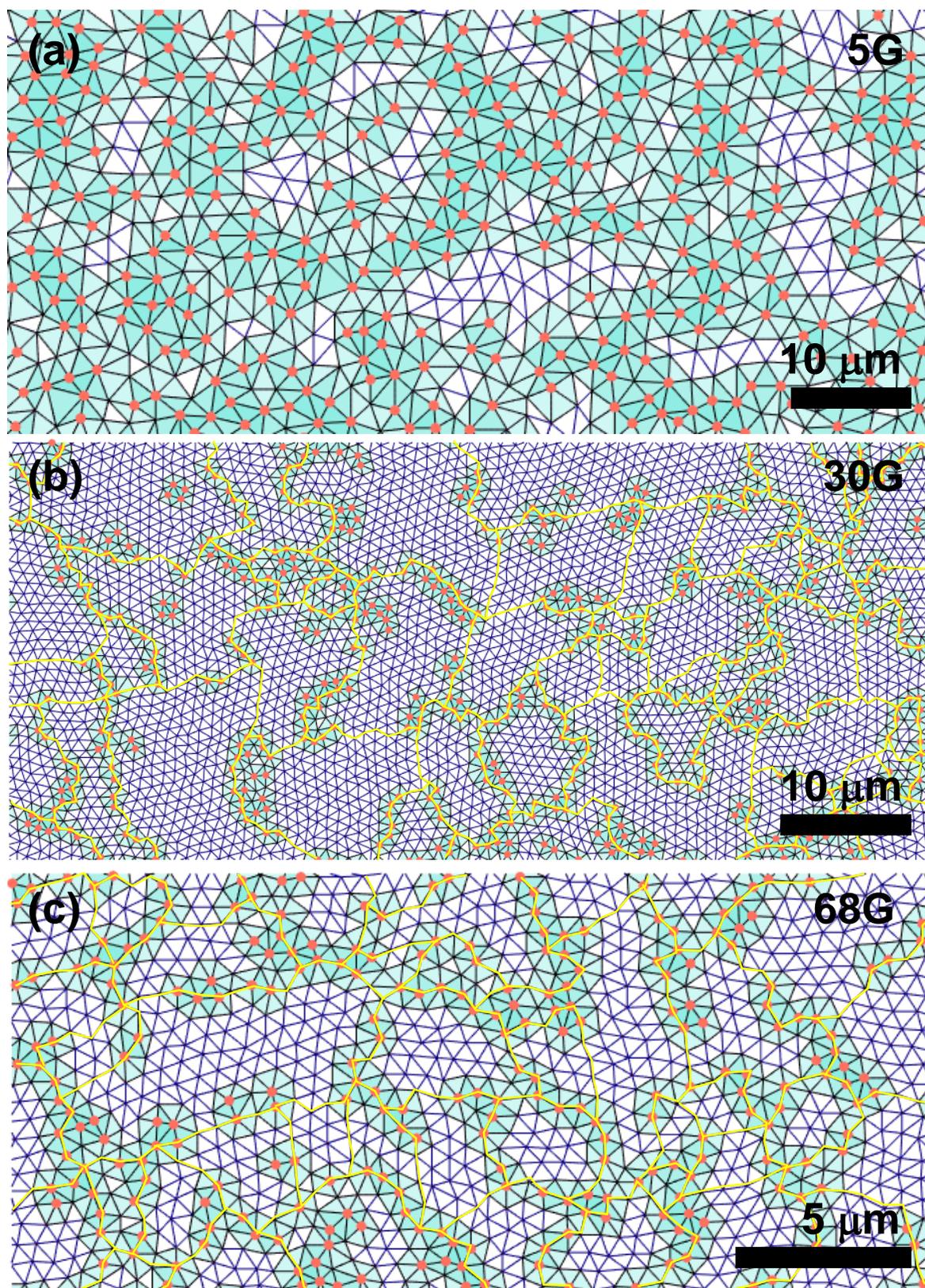
La estructura de vórtices nucleada en FeSe a 5 G se conforma por una mezcla de dominios hexagonales isotrópicos y con deformaciones rómbicas orientados en diferentes direcciones, dando como resultado una red desordenada policristalina. Se podría pensar que esta característica es lo que produce el debilitamiento de la hiperuniformidad en la estructura de vórtices nucleada en FeSe a campos bajos. Para dilucidar esta interrogante, estudiamos la materia de vórtices policristalina nucleada en cristales de NbSe<sub>2</sub>. Estos cristales fueron crecidos por Alain Pautrat del *Laboratoire Crismat-Ensicaen*, Caen, Francia. Este material es un superconductor convencional de baja temperatura crítica,  $T_c = 7.2$  K, con una longitud de penetración,  $\lambda = 0.27 \mu\text{m}$  [241], un valor menor que en el caso del FeSe. Esto permitió obtener imágenes de decoración magnética con resolución de vórtices individuales en un rango más amplio de campo magnético aplicado, de 5 a 109 G. Los experimentos de decoración magnética se realizaron a 4.2 K después de un proceso *field-cooling*.

Dos ejemplos representativos de imágenes de decoración magnética de la red de vórtices en NbSe<sub>2</sub> a 5 y 30 G se presentan en las Figs. 5.11 (a) y (b), respectivamente. En estas imágenes, y en la gran mayoría de las obtenidas en cristales de NbSe<sub>2</sub> a diferentes campos aplicados, se observa un buen contraste entre los montículos de Fe que decoraron las posiciones de los vórtices durante el experimento (puntos blancos), y el resto de la muestra. Esto se contrapone fuertemente a lo observado en las imágenes obtenidas en FeSe para campos similares, mostradas en las Figs. 5.1 y 5.2. La principal razón de esta diferencia en el contraste de las imágenes de decoración en ambas muestras para el mismo campo aplicado es la diferencia en el valor de la longitud de penetración. Como se mencionó en la Sec. 2.3.1, en los experimentos de decoración magnética las partículas de Fe se aglomeran en torno al núcleo de cada vórtice en una distancia del orden de  $\lambda$ . Al ser este valor menor en los cristales de NbSe<sub>2</sub>, los aglomerados de Fe tenderán a abarcar un área más reducida, respecto a los cúmulos observados en las decoraciones en FeSe.

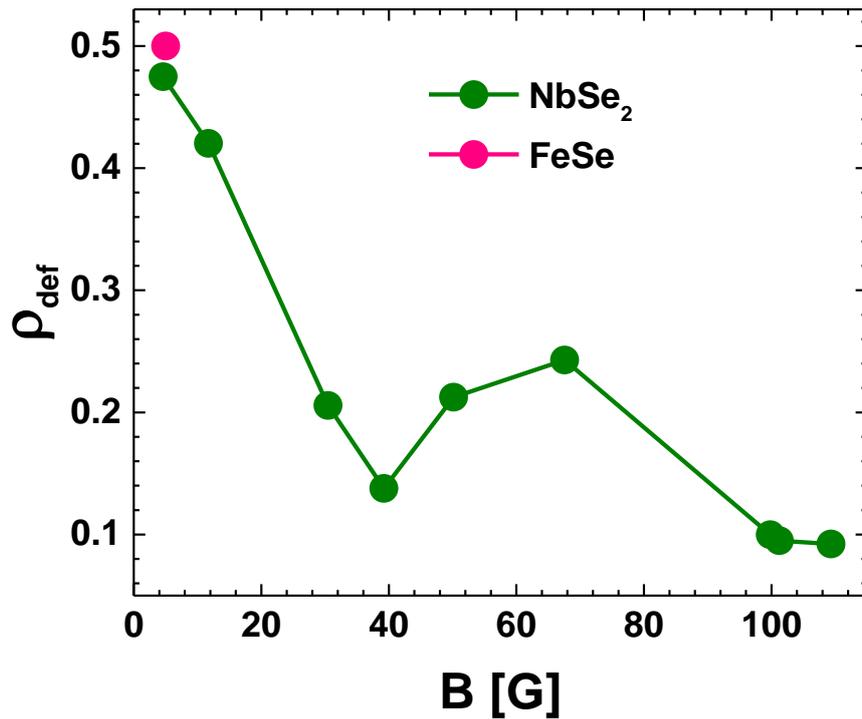
En la Fig. 5.12 se muestran las triangulaciones de Delaunay para estructuras de vórtices nucleadas a 5, 30 y 68 G en NbSe<sub>2</sub>. En esta figura se resaltan con puntos rojos y áreas verdes los vórtices considerados como defectos topológicos de la red y con líneas amarillas los bordes de grano de la red policristalina. A 5 G se observa una red desordenada con una alta densidad de defectos,  $\rho_{\text{def}} = 48$  %, compuesta por cristallitos con  $\sim 10$  vórtices. El nivel de desorden de esta red es comparable al observado en la estructura de vórtices nucleada en FeSe al mismo campo. Al aumentar el campo magnético a 30 G los dominios de la red policristalina son más grandes, como se muestra



**Figura 5.11:** Imágenes de decoración magnética de la red de vórtices nucleada a (a) 5 y (b) 30 G en una muestra de  $\text{NbSe}_2$ , obtenidas a 4.2 K. Los puntos blancos corresponden a los montículos de Fe que decoran las posiciones de los vórtices durante el experimento. Las barras blancas corresponden a  $10 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.12:** Triangulación de Delaunay de la red de vórtices nucleada a (a) 5, (b) 30 y (c) 68 G en cristales de NbSe<sub>2</sub>. Cada vórtice se encuentra unido a sus primeros vecinos con líneas azules. Los vórtices con un número de coordinación diferente de seis son defectos topológicos conocidos como disclinaciones. Se resalta a estos vórtices en rojo y se indica en verde a los triángulos que tienen a uno de estos vórtices en uno de sus vértices. Las líneas amarillas indican los bordes de grano de la estructura policristalina.



**Figura 5.13:** Evolución de la densidad de defectos en la red de vórtices en función del campo magnético aplicado, para redes nucleadas en FeSe (punto rosa) y NbSe<sub>2</sub> (puntos verdes).

en la Fig. 5.12(b), y en promedio cada grano se compone por  $\sim 150$  vórtices. La densidad de defectos disminuye a 21 % y se observa que la mayor parte de estos defectos se concentran en los bordes de grano. Al incrementar el campo magnético aplicado a 68 G el tamaño de los granos disminuye, como se presenta en la Fig. 5.12(c). Para esta densidad de vórtices cada grano contiene aproximadamente 80 vórtices y la densidad de defectos en toda la imagen es 24 %.

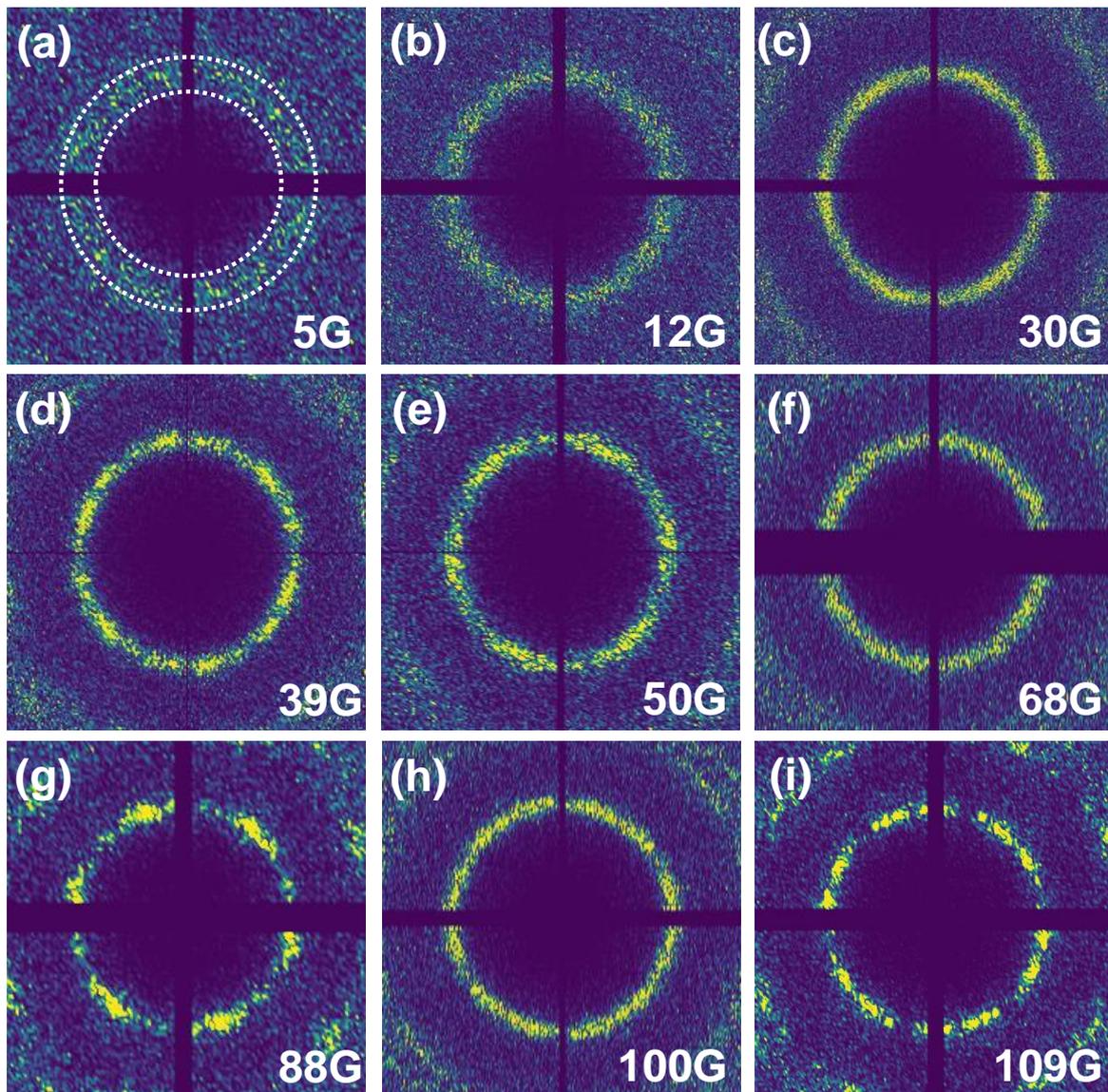
En la Fig. 5.13 se presenta la evolución de la densidad de defectos en las redes nucleadas en NbSe<sub>2</sub> en función del campo magnético aplicado y se ha agregado con fines comparativos el valor de la densidad de defectos en FeSe a 5 G. En esta gráfica se observa que a 5 G el grado de desorden es similar en las redes nucleadas en ambos materiales. Al aumentar el campo magnético aplicado en la muestra de NbSe<sub>2</sub>, la densidad de defectos primero disminuye abruptamente hasta 13 % a 39 G y para la región de campos magnéticos intermedios,  $40 < B < 80$  G, el valor de  $\rho_{\text{def}}$  vuelve a aumentar, alcanzando un máximo local a  $B = 68$  G. Para  $B > 80$  G,  $\rho_{\text{def}}$  recupera el comportamiento monótono decreciente y satura a un valor  $\rho_{\text{def}} \sim 10$  %. Esta evolución de  $\rho_{\text{def}}$  se debe a la variación del tamaño de los granos ya que la mayoría de los defectos están en los bordes de grano.

Si bien la materia de vórtices en NbSe<sub>2</sub> es policristalina, la estructura se compone de dominios hexagonales con diferentes orientaciones y tamaños, como se puede observar en la Fig. 5.12. Esto se refleja también en la variación del factor de estructura con

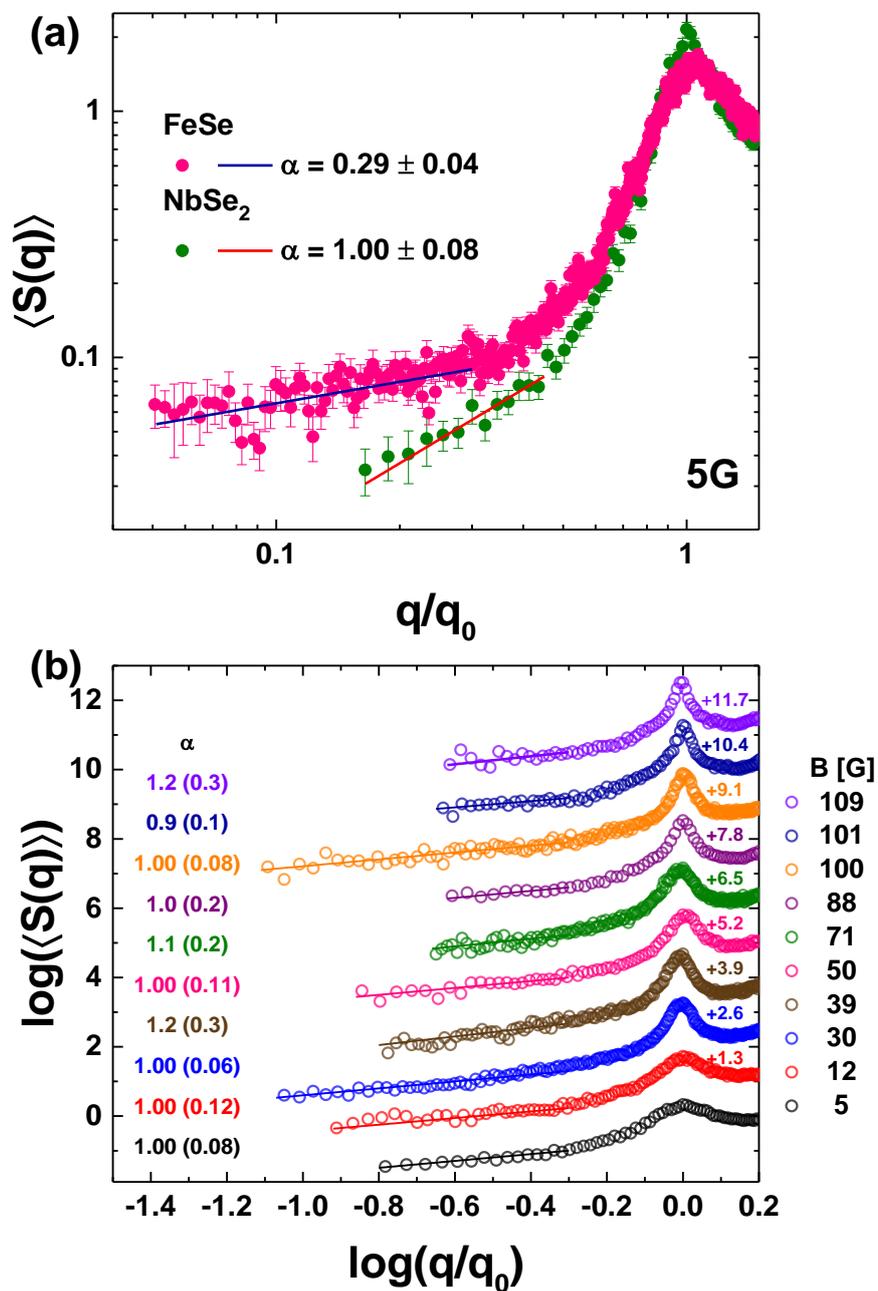
campo aplicado en un rango de 5 a 109 G, presentada en la Fig. 5.14. Los patrones de  $S(q)$  observados en esta figura presentan el característico anillo formado por los *spots* de difracción correspondientes a las orientaciones de los diferentes dominios de la estructura. Al no tener fluctuaciones rómbicas que modifiquen el valor del parámetro de red en la estructura de vórtices nucleada en NbSe<sub>2</sub>, los máximos de difracción observados en el parámetro de red se circunscriben en un círculo, como se resalta para el caso de 5 G en la Fig. 5.14 (a).

Los factores de estructura de las redes hexagonales policristalinas tienen máximos locales que están mejor definidos, respecto a lo observado para el factor de estructura calculado en el FeSe a 5 G. Esto se debe a que la estructura nucleada en el FeSe presenta una mayor magnitud de las fluctuaciones de densidad, tanto a largas como a cortas distancias, respecto a la estructura en NbSe<sub>2</sub>. Esta diferencia se cuantifica mejor al comparar el promedio angular del factor de estructura,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , calculado en ambos superconductores a 5 G, ver Fig. 5.15 (a). En esta figura se observa que el promedio angular del factor de estructura en el caso de NbSe<sub>2</sub> tiene un pico bien definido a  $q/q_0 = 1$  mientras que la curva calculada para el FeSe es más redondeada en esta región. Esto se debe a la diferencia del parámetro de red en los dominios rómbicos de la estructura de vórtices nucleada en FeSe. Además, esta última estructura presenta una desviación estándar de la distancia a primeros vecinos mayor respecto a la obtenida en NbSe<sub>2</sub> al mismo campo ( $0.22a_0$  contra  $0.18a_0$ ).

El resultado más interesante a destacar de la Fig. 5.15 (a) es el comportamiento de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$  en el límite de  $q/q_0 \rightarrow 0$  para la red de vórtices nucleada a 5 G en ambos materiales. En esta figura se observa que ambas curvas tienen un decaimiento que puede ser ajustado por una función  $\propto (q/q_0)^\alpha$ , por lo tanto ambos sistemas son hiperuniformes. Sin embargo, el valor del exponente  $\alpha$  que describe el decaimiento para cada curva es diferente. Mientras que en el FeSe  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$ , en la red policristalina nucleada en NbSe<sub>2</sub>  $\alpha = 1.00 \pm 0.08$ . Por lo tanto, la estructura de vórtices nucleada a 5 G en NbSe<sub>2</sub> presenta una hiperuniformidad clase II, a pesar de que la estructura es desordenada y policristalina. En la Fig. 5.15 (b) se muestra como depende el  $\log(\langle S(\mathbf{q}) \rangle)$  con  $\log(q/q_0)$  para todos los factores de estructura mostrados en la Fig. 5.14 y correspondientes a la estructura de vórtices nucleada entre 5 y 109 G. Se observa que en el rango de  $q/q_0 \rightarrow 0$ , todas estas curvas decaen de manera algebraica con un valor de  $\alpha$  promedio de 1.0 con una dispersión de 0.2. Por lo tanto, la hiperuniformidad clase II en las redes de vórtices en NbSe<sub>2</sub> no se modifica en el rango de campo magnético aplicado entre 5 y 109 G.



**Figura 5.14:** Factor de estructura calculado a partir de las posiciones de los vórtices en redes nucleadas en un rango de 5 a 109 G en cristales de NbSe<sub>2</sub>. En (a) se circunscribe con círculos punteados blancos la región comprendida por el anillo formado por los *spots* de difracción.



**Figura 5.15:** (a) Promedio angular del factor de estructura de la red de vórtices nucleada a 5 G en una muestra de FeSe a (puntos rosas), y en un cristal de NbSe<sub>2</sub> (puntos verdes). (b) Evolución de la dependencia del  $\log(\langle S(\mathbf{q}) \rangle)$  con  $\log(q/q_0)$  para campos magnéticos en el rango de 5 a 109 G en la materia de vórtices nucleada en NbSe<sub>2</sub>. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Se muestra con líneas continuas el ajuste de los datos con una función  $\propto (q/q_0)^\alpha$  en el límite de  $q \rightarrow 0$  para ambos superconductores, y se indica el valor del exponente  $\alpha$  obtenido en cada caso.

Con los resultados mostrados en la Fig. 5.15 podemos concluir que una red policristalina puede presentar una hiperuniformidad clase II. Por lo tanto, la hiperuniformidad clase III observada en la materia de vórtices nucleada en FeSe a campos bajos tiene un origen en algún mecanismo que acople a la materia de vórtices con las propiedades físicas del material superconductor tal que produzca un aumento de las fluctuaciones de densidad tanto a distancias cortas como largas. Una diferencia entre las estructuras de vórtices desordenadas y policristalinas nucleadas en NbSe<sub>2</sub> y FeSe es la presencia de fluctuaciones rómbicas en la estructura nucleada en FeSe. Para dilucidar si la particular clase de hiperuniformidad observada en la materia de vórtices de FeSe está relacionada con estas distorsiones, en la próxima sección discutimos las características particulares de los cristales de FeSe que conllevan a distorsiones rómbicas de la red vórtices.

## 5.6. Mecanismos que podrían inducir fluctuaciones rómbicas en la materia de vórtices de FeSe

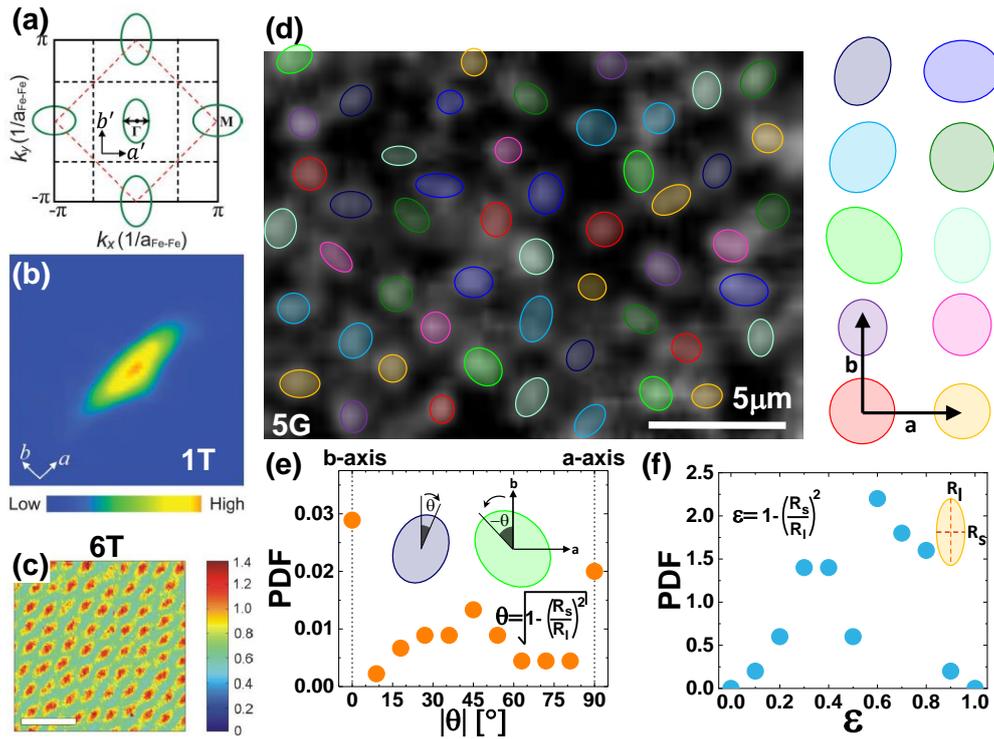
Generalmente se ha observado que la materia de vórtices en materiales superconductores con desorden puntual nucleadas a campos magnéticos bajos son hiperuniformes clase II, como en los casos de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub> [239] y NbSe<sub>2</sub>. Por ello, resulta llamativo que para muestras del superconductor FeSe con sólo desorden puntual (sin maclas) se observe una hiperuniformidad debilitada clase III. A continuación se discute la posibilidad de que el origen de este debilitamiento esté inducido por el acoplamiento de los vórtices a las propiedades físicas especiales del compuesto FeSe. Estas propiedades comprenden la interrelación entre el orden nemático electrónico, posibles efectos no locales de la interacción de la materia de vórtices con el cristal, superconductividad multibanda y el efecto magnetoelástico.

En primer lugar, discutiremos la relevancia de efectos no locales de la interacción entre vórtices en el caso de FeSe. Una manifestación de la relevancia de efectos no locales electrónicos en la red de vórtices es la transición estructural de una red hexagonal a una oblicua al aumentar el campo magnético en superconductores del tipo borocarbides. Por ejemplo, la red de vórtices nucleada en el superconductor ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C a  $H = 200$  G presenta una simetría hexagonal, pero para campos  $H > 2000$  G es oblicua. Esta transición de fase estructural de la materia de vórtices a campos altos fue explicada mediante un modelo que considera una corrección a la fuerza de interacción entre vórtices que agrega a la interacción del tipo London [6] otro término de corto alcance pero no local [120]. Se demostró teóricamente y experimentalmente que esta corrección es relevante para materiales superconductores con un parámetro  $\kappa$  típicamente del orden o menor a 10. En el caso de FeSe, el parámetro  $\kappa = 55$  y por lo tanto este efecto no parecería ser dominante. Adicionalmente, la estructura de vórtices a bajos campos en

FeSe no es hexagonal sino que presenta fluctuaciones rómbicas.

En segundo lugar, discutiremos la relevancia de la nematicidad electrónica en la estructura de vórtices observada a bajos campos en FeSe. Estudios previos de la visualización de vórtices mediante la técnica STS reportan que en el rango entre 0.25 a 6 Tesla el halo espectroscópico de los vórtices nucleados en FeSe es elíptico [115, 117, 118, 215, 218]. Esto se interpretó como una consecuencia de una fuerte nematicidad electrónica que se manifiesta como una superficie de Fermi multibanda elíptica. El FeSe tiene una superficie de Fermi elíptica cuyo eje menor está orientado paralelamente a la dirección cristalina **b** y una banda de huecos con su eje menor paralelo a la dirección cristalina **a** [198], como se muestra en la Fig 5.16 (a) tomada de la Ref. [118]. En el núcleo de los vórtices en materiales con superficies de Fermi elípticas el número de cuasipartículas (excitaciones del estado superconductor o bogoliubones) que viajan a lo largo del eje menor es más grande que el número de cuasipartículas que viajan en el eje mayor. Por lo tanto, el núcleo de los vórtices, que es lugar físico donde las cuasipartículas existen, desarrolla una forma que es más elongada a lo largo del eje más corto de la superficie de Fermi. Los resultados de STS para  $H > 0.25$  Tesla indican que los vórtices están elongados a lo largo de la dirección **a** y que esta forma de los vórtices está asociada a la banda de huecos de la superficie de Fermi multibanda del FeSe, como se muestra en las Figs. 5.16 (b) y (c) tomadas de las Refs. [115, 118]. La anisotropía de la forma de los vórtices elípticos varía al cambiar el valor del campo magnético aplicado. Adicionalmente, en la Ref. [115] se observó que al aumentar el valor del campo magnético aplicado el valor del eje menor decrece, mientras que el valor del eje mayor se mantiene constante. En esa misma referencia se reporta que la orientación de los ejes menores de los vórtices elípticos tiene variaciones locales respecto a la dirección del eje cristalino **a**.

Si el halo espectroscópico de los vórtices es elíptico, es de esperar que su halo magnético también lo sea. Para dilucidar si este es el caso en las imágenes de vórtices que obtuvimos a campos bajos, se analizó la forma del halo magnético de los vórtices revelados con los experimentos de decoración magnética. La Fig. 5.16 (d) muestra una imagen de decoración magnética con una gran magnificación adquirida en la muestra A a 5 G. En esta zona se ajustó la forma de los montículos de Fe depositados durante la decoración con elipses, como se indica con las elipses de colores superpuestas. Se estudió la dirección del semieje mayor de las elipses asociadas al halo magnético de los vórtices respecto a la dirección cristalina **b**. Se definió el ángulo formado entre estas dos direcciones como  $\theta$ . El ángulo  $\theta = 0^\circ$  corresponde a una elipse cuyo semieje mayor es paralelo a **b** y  $\theta = 90^\circ$  corresponde a una elipse con el semieje mayor en la misma dirección que **a**. Es importante aclarar que, como se ha mencionado anteriormente, en este análisis no es posible asegurar si  $a < b$  o viceversa, ya que los experimentos de rayos X con los que se caracterizó la orientación de la muestra fueron realizados en la



**Figura 5.16:** (a) Representación esquemática de la primera zona de Brillouin y la superficie de Fermi (elipses verdes) para el FeSe. El tamaño de todos los bolsillos se exageró para mayor claridad. Figura tomada de la Ref. [118] (b) Mapa de conductancia a un voltaje de bias,  $V_b = 0$ , para un vórtice a 0.4 K y 1 Tesla. El área de toda la imagen es de  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  y las condiciones de regulación fueron 10 mV de voltaje y 0.1 nA de corriente. Se indican con flechas blancas las direcciones de los ejes cristalinos **a** y **b**. Figura tomada de la Ref. [118]. (c) Mapa de conductancia a  $V_b = 0$  adquirido en un cristal de FeSe a 1.5 K y un campo aplicado de 6 Tesla. La barra blanca corresponde a 50 nm. Las condiciones de regulación fueron -20 mV y 100 pA. Figura tomada de la Ref. [115]. Excentricidad y orientación del halo magnético de los vórtices en la muestra A de FeSe decorada a 5 G y 2.3 K. (d) Acercamiento de una imagen de decoración magnética. Las elipses de colores superpuestas corresponden al ajuste del halo magnético de los vórtices individuales. Derecha: Representación esquemática de la orientación de algunas elipses ajustadas con respecto a las direcciones cristalinas **a** y **b**. (e) Función de densidad de probabilidad del valor absoluto del ángulo,  $\theta$ , formado entre la orientación del semieje mayor de las elipses y la dirección cristalina **b**. Esta última dirección corresponde a  $\theta = 0^\circ$ . (f) Función de densidad de probabilidad de la excentricidad de las elipses, como se define en la parte superior de este panel.

fase tetragonal.

Para la baja densidad de vórtices estudiada en esta tesis se observa que en la mayoría de los vórtices el semieje mayor puede estar alineado a lo largo de ambas direcciones cristalográficas con una probabilidad similar, como se puede ver en la función de distribución de probabilidad de  $|\theta|$  presentada en la Fig. 5.16 (e). Se observa que son pocos los vórtices en los que el semieje mayor está alineado con alguna de las direcciones intermedias entre **a** y **b**. Esta situación contrasta fuertemente con las observaciones realizadas a campos magnéticos altos [115] en las que el semieje mayor se desvía levemente del eje cristalino **a**.

Por otro lado, la Fig. 5.16 (f) muestra la definición de la excentricidad de una elipse  $\epsilon = \sqrt{1 - (R_s/R_l)^2}$ , donde  $R_s$  y  $R_l$  son los ejes mayor y menor, respectivamente. Por lo

tanto,  $\epsilon = 0$  representa el caso de un vórtice con un halo circular y  $\epsilon \rightarrow 1$  corresponde a un vórtice muy elongado. La PDF de la excentricidad del halo magnético de los vórtices mostrada en la Fig. 5.16 (c) presenta una distribución bastante homogénea en el rango de  $0.2 < \epsilon < 0.8$ . En contraste, una estimación aproximada de la excentricidad del halo espectroscópico de los vórtices nucleados a 6 Tesla y observados mediante STS, ver Fig. 5.16 (c), indica que  $\epsilon \sim 0.95$ . Esto corresponde a una elipse con un eje menor aproximadamente tres veces más chico que el semieje mayor. La moderada excentricidad de las elipses ajustadas al halo magnético de los vórtices y la ausencia de una orientación preferencial del eje mayor de estas elipses a lo largo de alguna de las direcciones cristalográficas indican que el efecto de la nematicidad electrónica parece no jugar un rol determinante en las propiedades de la estructura de vórtices en FeSe para campos magnéticos bajos.

En tercer lugar, el efecto magnetoelástico de acople entre los vórtices con las propiedades elásticas del cristal superconductor es un mecanismo relevante en el caso de FeSe. La magnitud de este acople es proporcional al cuadrado de la variación de la temperatura crítica del material con la presión aplicada. El efecto magnetoelástico es un efecto anisotrópico de largo alcance que deriva de las perturbaciones elásticas débiles en el cristal inducidas por la nucleación de los vórtices. Esta perturbación agrega un término extra a la usual interacción isotrópica de corto alcance entre vórtices descrita por el modelo de London [125]. Teóricamente se predice que el efecto magnetoelástico induce una transición estructural en la materia de vórtices nucleada en muestras con estructura cristalina tetragonal [127]. Para bajas densidades de vórtices, se espera que la red de vórtices tenga una simetría cuadrada. Al aumentar el campo se predice una transición estructural de la red de vórtices a una red triangular. Al seguir aumentando el campo, se espera que la red de vórtices vuelva a tener una simetría cuadrada [125]. Estos cambios a simetrías cuadradas fueron medidos para una magnitud del efecto magnetoelástico fuerte.

El efecto magnetoelástico es relevante en materiales con  $dT_c/dP$  del orden de K/GPa [127]. En el FeSe  $dT_c/dP \gtrsim 5$  K/GPa [73]. Este valor es diez veces mayor que el de un superconductor convencional, como el NbSe<sub>2</sub> en el que  $dT_c/dP \gtrsim 0.5$  K/GPa [242]. Por lo tanto, el acople magnetoelástico tiene una magnitud importante en el material FeSe y es esperable que introduzca distorsiones estructurales respecto a la red de vórtices usualmente nucleada en un material superconductor. En este sentido, es importante destacar que en la Ref. [125] se estudia teóricamente el caso de materiales con estructura cristalina tetragonal, mientras que en la fase superconductora en FeSe presenta una fase levemente ortorrómbica. Al momento del desarrollo de esta tesis no se encuentra disponible en la literatura un trabajo teórico que estudie las distorsiones estructurales introducidas por el efecto magnetoelástico en cristales con simetría ortorrómbica.

## 5.7. Efecto magnetoelástico en las propiedades estructurales de la materia de vórtices de FeSe: simulaciones dinámicas de Langevin

Para dilucidar si el término de interacción entre vórtices anisotrópico de largo alcance que surge por el efecto magnetoelástico en el FeSe, además de producir distorsiones rómbicas y anclar orientacionalmente a la red de vórtices, induce la hiperuniformidad clase III observada en los experimentos de decoración a campos bajos, se contrastaron los resultados experimentales con datos de simulaciones de dinámica molecular de Langevin de la red de vórtices bidimensional a temperatura finita. Las simulaciones fueron realizadas por Alejandro B. Kolton del grupo de Teoría de la Materia Condensada del Centro Atómico Bariloche. Se presenta y discute el resultado de estas simulaciones en esta tesis debido a que las mismas nos permiten explicar las características más destacadas de los resultados experimentales obtenidos en FeSe.

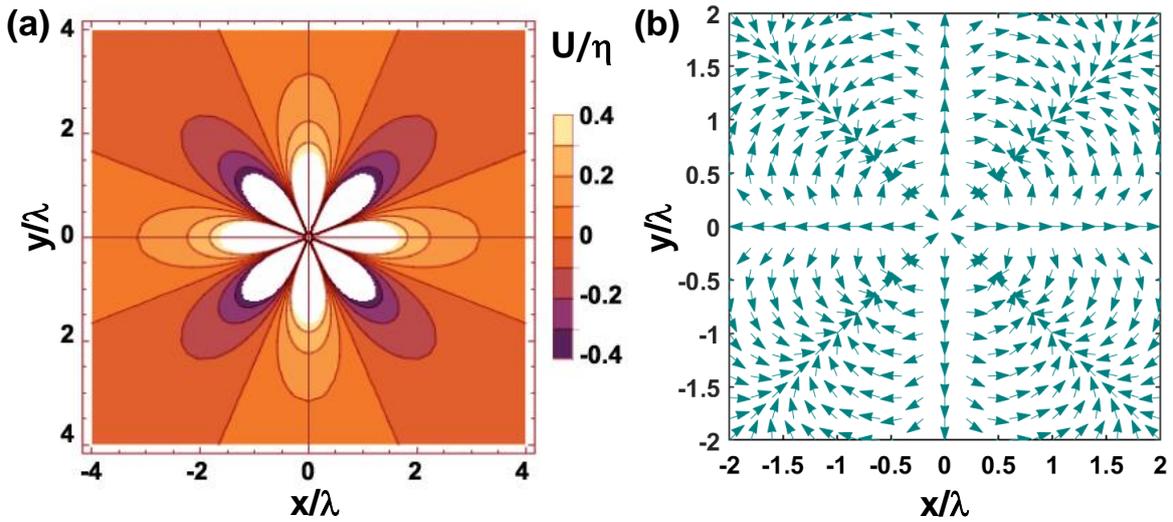
Para un sistema bidimensional de  $N$  vórtices rígidos sobrearmortiguados, la ecuación de movimiento para un vórtice  $i$  en la posición  $\mathbf{r}_i(t)$  viene dada por

$$\alpha_{\text{BS}} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \zeta_i(t), \quad (5.3)$$

donde  $\alpha_{\text{BS}}$  es la fricción de Bardeen-Stephen,  $\mathbf{f}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  es la fuerza ejercida sobre el vórtice  $i$  por otro vórtice  $j$  en la posición  $\mathbf{r}_j$ , y  $\zeta_i(t) = \hat{x}\zeta_i^x(t) + \hat{y}\zeta_i^y(t)$  el ruido estándar de Langevin, con  $\langle \zeta_i^\gamma(t) \rangle = 0$  y  $\langle \zeta_i^\gamma(t) \zeta_j^{\gamma'}(t') \rangle = 2\alpha_{\text{BS}} k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} \delta_{ij} \delta_{\gamma\gamma'} \delta(t-t')$ . El ruido isotrópico de Langevin se introduce para producir configuraciones estables con diferentes grados de desorden estructural, y modelar los efectos de la temperatura y el desorden no correlacionado del sistema experimental. La amplitud del ruido es controlada por la temperatura efectiva por unidad de longitud,  $\mathcal{T}_{\text{eff}}$ . Esta temperatura es tal que  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}}$  se mide en unidades de  $\epsilon_0$ , la energía de línea de un vórtice por unidad de longitud [6]. Se consideró la interacción entre pares de vórtices,  $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\partial_{\mathbf{r}} U$ , derivada del potencial de interacción propuesto en las Refs. [125, 127], para superconductores con simetría cristalina tetragonal con acoplamiento magnetoelástico

$$\frac{U(r, \phi)}{\epsilon_0} \approx K_0 \left( \frac{r}{\lambda} \right) + \eta \frac{\cos(4\phi)}{r^2}, \quad (5.4)$$

donde  $\eta$  cuantifica la fuerza de la interacción magnetoelástica de largo alcance  $\phi = \arctan(y/x)$  el ángulo entre  $\mathbf{r}$  y la dirección cristalina  $\mathbf{a}$  ( $\phi = 0$  corresponde a  $\mathbf{r} \parallel \mathbf{a}$ ),  $K_0$  la función de Bessel modificada de orden cero y  $\epsilon_0 = (\Phi_0/4\pi\lambda)^2$ . Este potencial se compone de la suma de un primer término repulsivo de corto alcance isotrópico llamado interacción de London, más un segundo término magnetoelástico de largo alcance con



**Figura 5.17:** (a) Dependencia espacial del potencial de interacción magnetoelástico anisotrópico de largo alcance para un superconductor con estructura cristalina tetragonal. (b) Campo de fuerza de la interacción magnetoelástica normalizada por el acople  $\eta$  ejercida sobre un vórtice localizado en el origen.

una simetría cuadrupolar que divide al plano en ocho sectores idénticos, alternando interacciones repulsivas y atractivas, como se muestra en la Fig. 5.17 (a).

Para un sistema de coordenadas alineado con los ejes cristalinos de la muestra ( $\phi = 0$  corresponde a  $\mathbf{r} \parallel \mathbf{a}$ ) la fuerza entre vórtices separados una distancia  $r$ ,  $\mathbf{f}(\mathbf{r}) \equiv \hat{x}f_x(\mathbf{r}) + \hat{y}f_y(\mathbf{r})$  vale

$$\frac{\mathbf{f}(r, \phi)}{\epsilon_0} = \frac{\mathbf{r}}{r} K_1 \left( \frac{r}{\lambda} \right) + \eta \mathbf{f}^{\text{ME}}(r, \phi), \quad (5.5)$$

donde  $\mathbf{f}^{\text{ME}}(r, \phi)$  es el término de interacción entre vórtices magnetoelástico y  $K_1$  es la función de Bessel modificada de primer orden. Las componentes de la fuerza de interacción magnetoelástica anisotrópica valen

$$f_x^{\text{ME}}(r, \phi) = \frac{2}{r^4} [x \cos(4\phi) - 2y \sin(4\phi)] \quad (5.6)$$

$$f_y^{\text{ME}}(r, \phi) = \frac{2}{r^4} [y \cos(4\phi) + 2x \sin(4\phi)]. \quad (5.7)$$

La Fig. 5.17 (b) muestra el campo de fuerzas normalizado proveniente exclusivamente del término de interacción magnetoelástico para un vórtice localizado en el origen y otro en  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{f}^{\text{ME}}(\mathbf{r}) = (f_x^{\text{ME}}, f_y^{\text{ME}}) / \sqrt{(f_x^{\text{ME}})^2 + (f_y^{\text{ME}})^2}$ . Los vectores están normalizados para mayor claridad, pero la fuerza de interacción decae como  $r^{-2}$ . Se pueden apreciar sectores angulares donde la fuerza es atractiva y otros sectores donde es repulsiva. Para un número entero  $n$ , en las direcciones  $\phi = 2n\pi/4$  esta fuerza es repulsiva, mientras que en las direcciones  $\phi = (2n + 1)\pi/4$  la fuerza es atractiva.

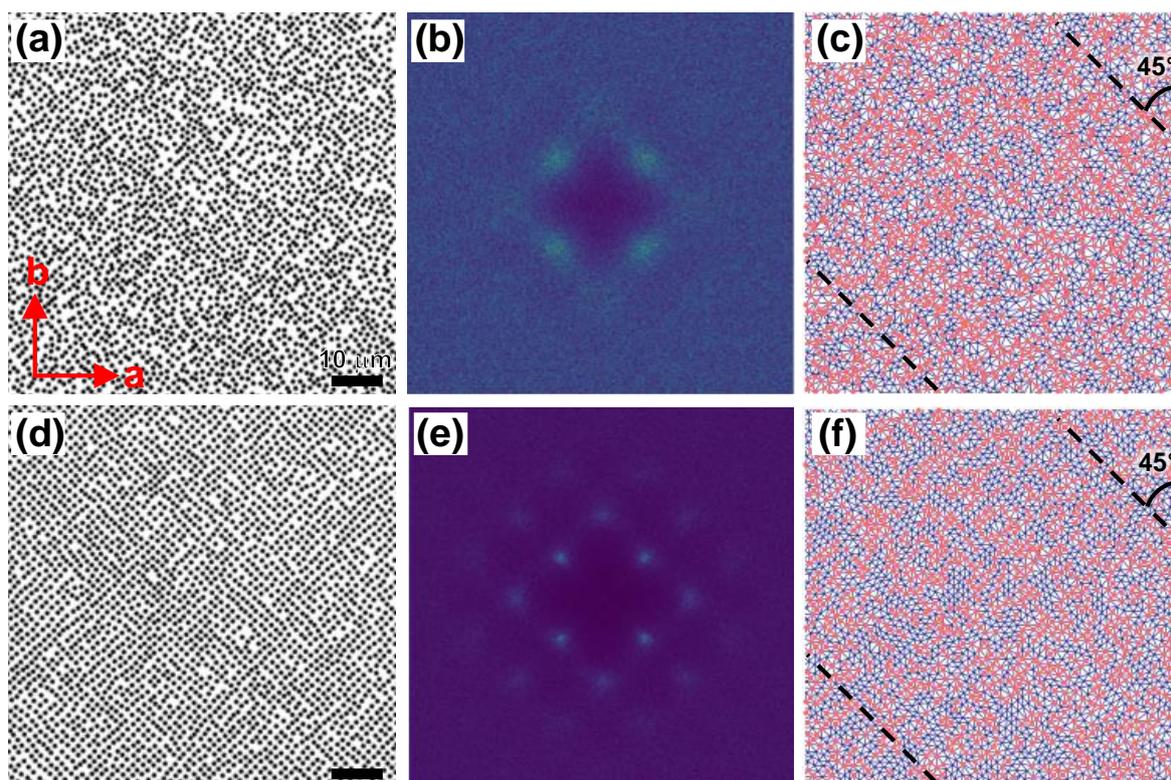
Las simulaciones se realizaron considerando condiciones periódicas de contorno en

configuraciones de 8192 vórtices con una distancia a primeros vecinos  $a_0 = 5\lambda(T_{\text{irr}})$ , valores cercanos a los parámetros experimentales. Si bien este número de vórtices es menor al observado con las decoraciones, 13586 vórtices en la muestra A, es un número grande computacionalmente hablando. Para simular el protocolo *field-cooling* experimental en las simulaciones, se relajaron configuraciones desde una temperatura efectiva alta, a la cual las configuraciones de vórtices presentan una estructura desordenada, hasta una temperatura efectiva por unidad de longitud,  $\mathcal{T}_{\text{eff}}$ . A este valor de temperatura efectiva la energía total de interacción alcanzó un valor de saturación.  $\mathcal{T}_{\text{eff}}$  modela la combinación de los efectos del desorden introducido por los defectos cristalinos que constituyen centros de anclaje y las fluctuaciones térmicas del sistema.

Para reproducir los resultados experimentales, se estudiaron diferentes configuraciones relajadas variando  $\eta$  y  $\mathcal{T}_{\text{eff}}$  por separado. Se obtuvo que los valores óptimos para reproducir cualitativamente los datos experimentales son  $\eta = 0.1$  y  $k_B\mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$ . A continuación mostraremos qué tan sensibles son los resultados a desviaciones de estos valores en ambos parámetros.

Primero ilustraremos cuál es el efecto de cambiar el valor de  $\mathcal{T}_{\text{eff}}$ . En las Figs. 5.18 (a) y (b) se comparan dos detalles con gran magnificación de las configuraciones de estructuras de vórtices típicas obtenidas para  $\eta = 0.1$  a dos diferentes temperaturas:  $k_B\mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$  y  $k_B\mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.001\epsilon_0$ . En las Figs. 5.18 (c) y (d) se presentan los factores de estructura calculados para ambos valores de  $k_B\mathcal{T}_{\text{eff}}$ . Estos factores de estructura fueron calculados a partir del promedio de cientos de configuraciones simuladas para cada temperatura. En ambos factores de estructura se observan picos de difracción en las mismas posiciones que se vuelven más nítidos y brillantes al disminuir la temperatura. Esto indica que el orden posicional aumenta si la estructura se congela a bajas temperaturas. Sin embargo, independientemente del valor de la temperatura, la estructura presenta una clara tendencia a formar una red cuadrada anclada a  $45^\circ$  de las direcciones principales de la estructura cristalina tetragonal asumida (ejes  $x - y$ ). Una inspección más detallada de las Figs. 5.18 (a) y (b) revela que, aunque la densidad de defectos es menor a temperaturas más bajas, las estructuras simuladas tienen una cantidad de defectos topológicos considerable,  $\rho_{\text{def}} \sim 50\%$ , similar al valor encontrado experimentalmente. Como se puede ver en las triangulaciones de Delaunay presentadas en las Figs. 5.18 (e) y (f), los defectos presentes en las estructuras simuladas son vacancias y disclinaciones. En estas figuras se indica con líneas punteadas negras a  $45^\circ$  de la vertical, una de las direcciones a lo largo de la cual la contribución del acople magnetoelástico a la interacción entre pares de vórtices es puramente atractiva, la otra dirección se encuentra a  $135^\circ$ , como se mostró en la Fig. 5.17 (b). A lo largo de estas direcciones los vórtices tienden a formar filas de vórtices alineados, tal como se puede apreciar más claramente en las Figs. 5.18 (a) y (b).

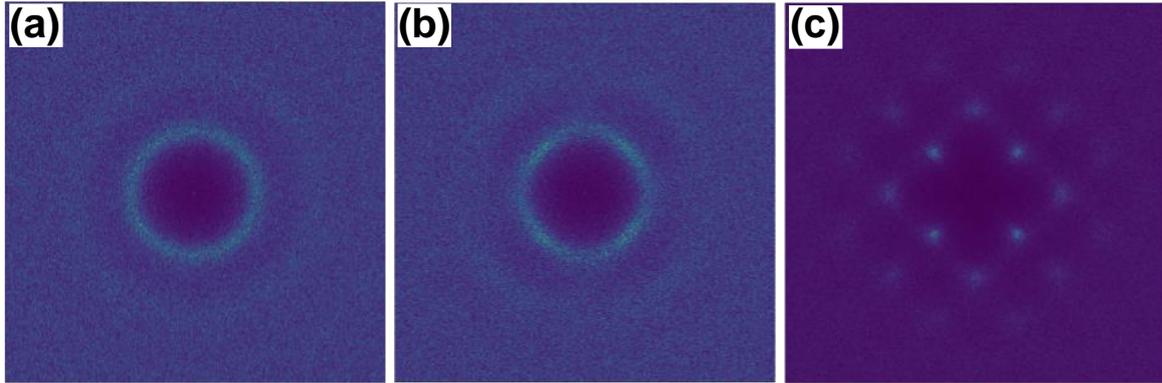
Ahora ilustraremos cómo dependen las configuraciones simuladas del valor del



**Figura 5.18:** (a) y (d) Detalle en gran magnificación de las configuraciones de vórtices típicas (puntos negros), (b) y (e) factores de estructura, y (c) y (f) triangulaciones de Delaunay obtenidas en simulaciones de dinámica molecular. Estas simulaciones consideran la interacción de London y el término magnetoelástico, como se describe en la ecuación 5.4, para valores de  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$  (arriba) y  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.001\epsilon_0$  (abajo). En ambos casos se considera  $\eta = 0.1$  y las direcciones cristalinas indicadas con flechas rojas en (a). Las barras negras en (a) y (d) corresponden a  $10 \mu m$ . En las triangulaciones de Delaunay se unen con líneas azules,  $-$ , a los vórtices que son primeros vecinos, y se resaltan con puntos rojos,  $\bullet$ , a los vórtices con un número de coordinación distinto de 6. Las líneas punteadas negras localizadas a  $45^\circ$  de la vertical son guías para el ojo, e indican una de las direcciones donde la contribución de las interacciones magneto-elástica entre pares es puramente atractiva.

parámetro  $\eta$  con el que se cuantifica la fuerza de interacción magneto-elástica de largo alcance. En la Fig. 5.19 se comparan los factores de estructura obtenidos para configuraciones simuladas a  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.001\epsilon_0$  y diferentes valores de  $\eta$  cercanos al valor óptimo con el que se reproducen cualitativamente los resultados experimentales,  $\eta = 0.1$ . Esta figura revela que, al disminuir el valor de  $\eta$  óptimo uno o dos órdenes de magnitud, los picos de difracción se vuelven más difusos y el sistema tiende rápidamente al orden isotrópico de una fase líquida.

También se estudió la comparación entre las estructuras de vórtices predichas para diferentes modelos de interacción entre vórtices. Las estructuras de vórtices han sido estudiadas mediante simulaciones numéricas utilizando diferentes modelos de interacción, tanto en dos como en tres dimensiones. Las simulaciones bidimensionales deberían ser estrictamente aplicadas para describir vórtices rígidos en materiales tridimensionales, o para vórtices bidimensionales en películas delgadas superconductoras. Pero si

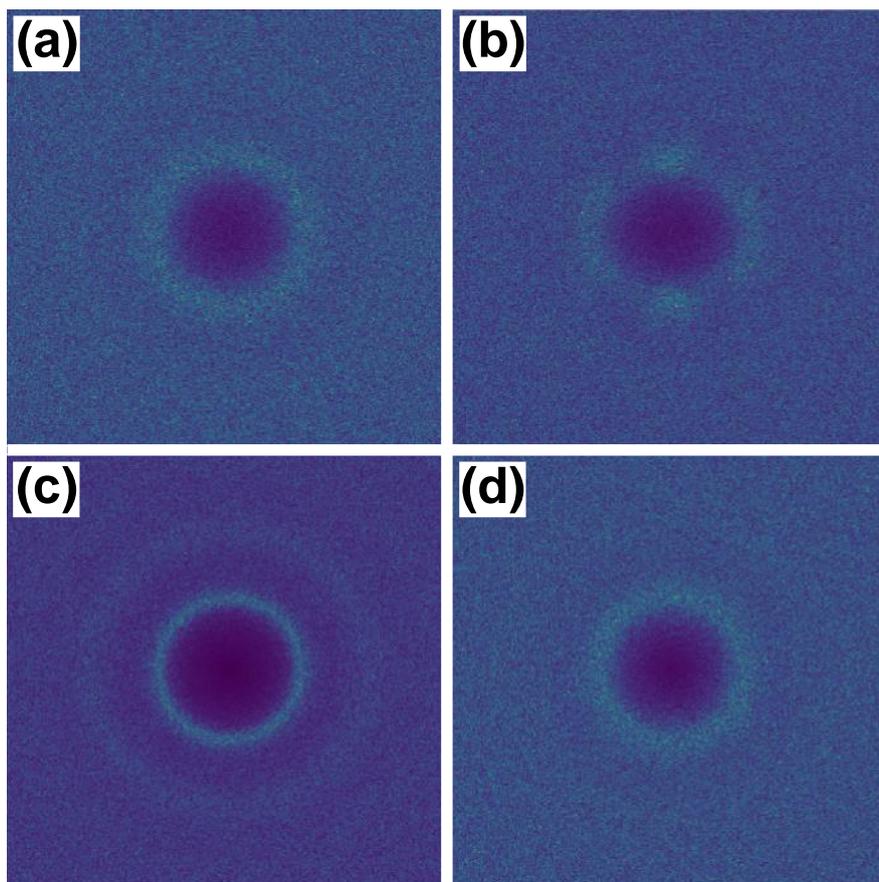


**Figura 5.19:** Factores de estructura calculados a partir de configuraciones de vórtices obtenidas en simulaciones de dinámica molecular, considerando un término de interacción tipo London y otro magnetoelástico, con valores de (a)  $\eta = 0.001$ , (b) 0.01 y (c) 0.1. Todas las estructuras se simularon considerando una temperatura efectiva  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.001\epsilon_0$ .

las fluctuaciones de los vórtices a lo largo de la dirección del eje  $\mathbf{c}$  son suficientemente débiles comparadas con  $\lambda$ , las simulaciones bidimensionales proveen un modelo efectivo para entender algunas de las propiedades estructurales de la superficie de la materia de vórtices. Las simulaciones bidimensionales tienen la ventaja computacional de que se pueden considerar configuraciones con un número de vórtices relativamente grande, comparable al número de vórtices que típicamente se revelan con las decoraciones en campos de visión extendidos. A continuación se presentan algunos modelos bidimensionales con diferentes tipos de interacción entre pares de vórtices, con la finalidad de mostrar aún más argumentos sobre la plausibilidad de que la contribución magneto-elástica [125, 127] es un acople relevante en el caso de los vórtices nucleados a bajos campos en FeSe.

En la Fig. 5.20 se comparan diferentes factores de estructura de la materia de vórtices, que fueron obtenidos de simulaciones con diferentes modelos para la interacción entre vórtices. Estas simulaciones se realizaron considerando estructuras con un parámetro de red  $a_0 = 6.5\lambda$  y una temperatura efectiva  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$ . La Fig. 5.20 (a) muestra el factor de estructura obtenido para una simulación que considera solamente la interacción isotrópica de London,  $\eta = 0$  en la ecuación 5.4. La forma de anillo revelada en este patrón indica que el sistema presenta una estructura líquida para esta densidad de vórtices. Este tipo de orden se observa experimentalmente en estructuras de vórtices nucleadas a campos bajos en materiales con un efecto magnetoelástico despreciable, como lo son el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  [29] y el  $\text{NbSe}_2$ .

La Fig. 5.20 (b) muestra el resultado para una configuración cuando se consideran interacciones anisotrópicas con la misma simetría cuadrupolar que la magneto-elástica, pero de corto alcance. Esta interacción se describe por un modelo de London anisotrópicamente modulado



**Figura 5.20:** Factores de estructura de configuraciones de 8192 vórtices simuladas con una distancia a primeros vecinos promedio  $a_0 = 6.5\lambda$  y  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$ . Se consideraron diferentes modelos para la interacción entre vórtices: (a) modelo de London,  $U(r) \sim K_0(r/\lambda)$ ; (b) modelo de London anisótricamente modulado, con  $U \sim K_0(r/\lambda)(1 + \cos(4\phi)/2)$ ; (c) repulsión de Coulomb  $U \sim 1/r$ ; (d) repulsión  $U \sim 1/r^2$ .

$$U(r, \theta)/\epsilon_0 = K_0(r/\lambda)(1 + \tilde{\eta} \cos(4\theta)). \quad (5.8)$$

Este es un caso particular de la interacción más general utilizada en la Ref. [236], donde el parámetro  $\tilde{\eta}$  controla la magnitud de la contribución anisotrópica. El factor de estructura mostrado en esta figura fue obtenido para  $\tilde{\eta} = 0.5$ . Este valor es más grande que el usado para reproducir los datos experimentales en el modelo de London más el acople magnetoelástico. Sin embargo, el factor de estructura presenta algunos picos difusos localizados en lugares del espacio recíproco que difieren de los observados experimentalmente en el FeSe.

Las Figs. 5.20 (c) y (d) muestran los factores de estructura obtenidos considerando otros tipos de interacciones isotrópicas entre vórtices pero de largo alcance. En el panel (c) de esta figura se observa el resultado obtenido para una interacción entre vórtices repulsiva tipo Coulomb,  $\propto 1/r$ , y el panel (d) corresponde a una interacción repulsiva  $\propto 1/r^2$ . En ambos casos los factores de estructura describen una red isotrópica aunque el orden local es, como se esperaba, más fuerte para el caso de las interacciones

de Coulomb. Se ha discutido que las interacciones tipo Coulomb son efectivas para modelar las interacciones en la última capa de objetos tridimensionales si se integra a las fluctuaciones transversales a lo largo de la dirección  $\mathbf{c}$ . Mientras que las interacciones  $1/r^2$  son típicas de núcleos con interacción inelástica.

Al contrastar los resultados mostrados de la Fig. 5.20 con los obtenidos en la Fig. 5.18 se puede concluir que dentro de los posibles modelos bidimensionales, sólo una interacción anisotrópica de largo alcance acoplada a la estructura cristalina de la muestra puede reproducir las características particulares de las redes de vórtices nucleadas en FeSe a densidades de vórtices bajas. Este tipo de interacción es compatible con el acople magnetoelástico entre los vórtices y el cristal superconductor en el que se nuclean.

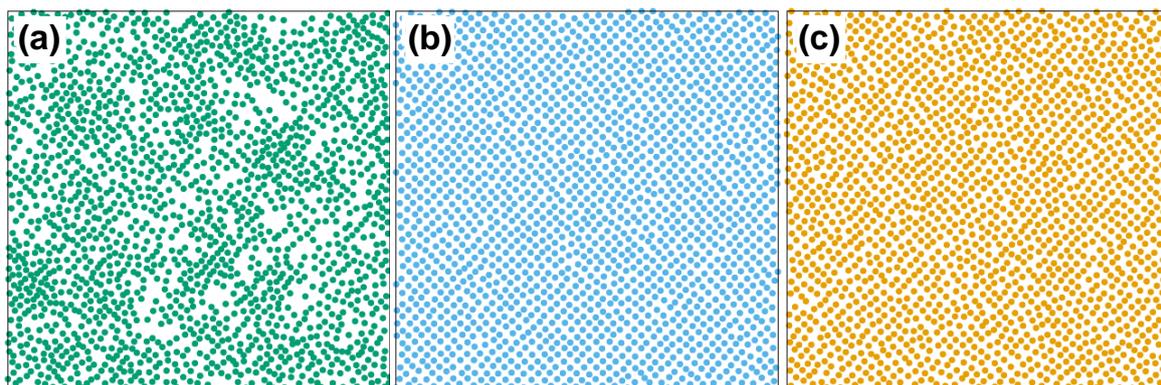
Naturalmente los cristales superconductores reales presentan imperfecciones que son centros de anclaje para los vórtices. En el caso de cristales de FeSe sin maclas, estas imperfecciones naturales son defectos cristalinos y constituyen un desorden del tipo puntual, débil y aleatorio. Para incluir esta interacción entre los vórtices y el desorden natural de las muestras de forma explícita en las simulaciones, se añadió un término,  $\mathbf{F}_p(\mathbf{r}) = -\nabla U_p(\mathbf{r})$ , a la Ec. 5.3,

$$\alpha_{BS} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \mathbf{F}_p(\mathbf{r}_i) + \zeta_i(t), \quad (5.9)$$

donde  $U_p(\mathbf{r})$  es un pozo de potencial aleatorio con una longitud de correlación adimensional (ancho)  $d = 0.1$  y una profundidad  $A_p = 0.1$ . En estas simulaciones se usaron configuraciones de 8192 vórtices con una distancia a primeros vecinos promedio de  $a_0 \approx 3$ . Este valor es aproximadamente la mitad del usado en las simulaciones presentadas anteriormente y fue elegido por razones prácticas ya que al agregar esta interacción los tiempos de relajación de las estructuras se incrementan. El protocolo *field-cooling* se modeló mediante la disminución de la temperatura adimensional efectiva como  $\mathcal{T}(t) = \mathcal{T}_0 + (\mathcal{T}_1 - \mathcal{T}_0)t/t_{\text{ramp}}$ , con  $\mathcal{T}_0 = 0.2$ ,  $\mathcal{T}_1 = 0.0001$ ,  $t$  el tiempo y  $t_{\text{ramp}} = 1000$  la rampa de tiempo adimensional, siendo  $\lambda\alpha_{BS}/\epsilon_0$  la unidad de tiempo. Durante el proceso de relajación se monitoreó el promedio angular del factor de estructura,  $S(q, t)$ , en función del tiempo  $t$ . Al inicio de las simulaciones,  $t = 0$ , las estructuras eran distribuciones de Poisson altamente desordenadas, y  $\langle S(q, t = 0) \rangle \approx \text{const}$ .

Se realizaron dos simulaciones con condiciones iniciales idénticas siguiendo el mismo protocolo *field-cooling*, una sin centros de anclaje, resolviendo la Ec. 5.3, y la otra con una distribución aleatoria de centros de anclaje débiles, resolviendo la Ec. 5.9. En la Fig. 5.21 (a) se presenta la configuración inicial, a  $t = 1$ , y en los paneles (b) y (c) las configuraciones a  $t = 768$  con y sin centros de anclaje, respectivamente.

Las Figs. 5.22 (a) y (b) muestran la evolución de  $S(q, t)$  con el tiempo en configuraciones simuladas sin y con centros de anclaje, respectivamente. Los factores de

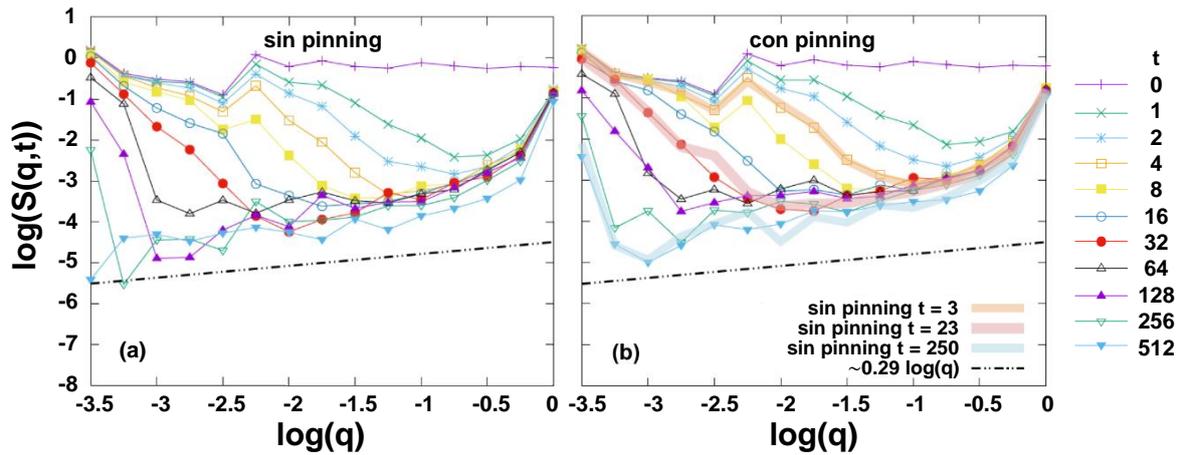


**Figura 5.21:** (a) Configuración inicial de las estructuras redes vórtices simuladas siguiendo un proceso *field-cooling*, considerando interacciones entre vórtices magnetoelásticas. Configuraciones a  $t = 768$  obtenidas (b) sin y (c) con centros de anclaje. Estas regiones forman parte de configuraciones más grandes con 8192 partículas.

estructura obtenidos en estas curvas fueron suavizadas sobre  $q$  para reducir las fluctuaciones. Para este suavizado se utilizó un *bineado* logarítmico para prevenir distorsiones del decaimiento algebraico emergente a valores de  $q$  bajos. Este suavizado consiste en promediar  $S(q, t)$  sobre todos los valores de  $q$  que tengan un valor de  $[\log(q)s_m]/s_m$  idéntico, donde  $[\dots]$  denota la parte entera y  $s_m = 4$  es un parámetro de suavizado.

Para los dos casos presentados en la Fig. 5.22, con y sin centros de anclaje,  $S(q, t = 0) \approx \text{const}$  y a medida que aumenta el tiempo, las curvas presentan un decaimiento algebraico en el límite de  $q \rightarrow 0$ . En esta figura se pone en evidencia que esta dependencia con  $q$  está controlada aproximadamente por una escala de longitud de correlación creciente,  $L(t)$ . A un tiempo dado  $t$ , los modos para los que se cumple  $qL(t) \gg 1$ , han evolucionado, mientras que aquellos con  $qL(t) \ll 1$  están mayoritariamente congelados, reteniendo una memoria de la condición inicial. A medida que el tiempo aumenta,  $L(t)$  crece, y los modos de  $q$  bajos van evolucionando. Los dos casos presentados en la Fig. 5.22 lucen similares, dentro de las fluctuaciones esperadas para cada muestra. Sin embargo, en las configuraciones con centros de anclaje,  $S(q, t)$  evoluciona más lentamente que en el caso sin centros de anclaje. Esta evolución se vuelve mucho más lenta durante la rampa de temperatura cuando el tiempo aumenta y la temperatura disminuye. Esto se debe a que los vórtices están atrapados en un máximo local y la dinámica es térmicamente activada. Las barreras de energía que separan los estados metaestables del sistema aumentan con el tiempo y para tiempos muy largos la dinámica se vuelve aún más lenta. Esto implica que las barreras de energía que separan estados metaestables del sistema también han crecido con el tiempo, haciendo la dinámica aún más lenta.

Para probar que en un sistema de vórtices diluidos el principal efecto de los centros de anclaje es ralentizar la dinámica, en la Fig. 5.22 (b) mostramos que los factores de estructura obtenidos en simulaciones con y sin centros de anclaje son semejantes entre



**Figura 5.22:** Evolución temporal de los factores de estructura suavizados obtenidos en simulaciones de dinámica de Langevin de configuraciones con 8192 partículas con una separación promedio  $a_0 \sim 3\lambda$ , considerando la interacción anisotrópica de largo alcance. Los paneles corresponden a los casos con potencial de anclaje (a) nulo y (b) finito. Las líneas semi-transparentes mostradas en (b) corresponden a  $S(q,t)$  obtenidos en configuraciones sin centros de anclaje, pero a diferentes tiempos, como se indica en la leyenda de esta figura. En ambos paneles, la línea punteada negra corresponde a  $S(q) \propto q^{-0.29}$ , forma funcional observada en los resultados experimentales de la estructura de vórtices nucleada en FeSe a 5 G.

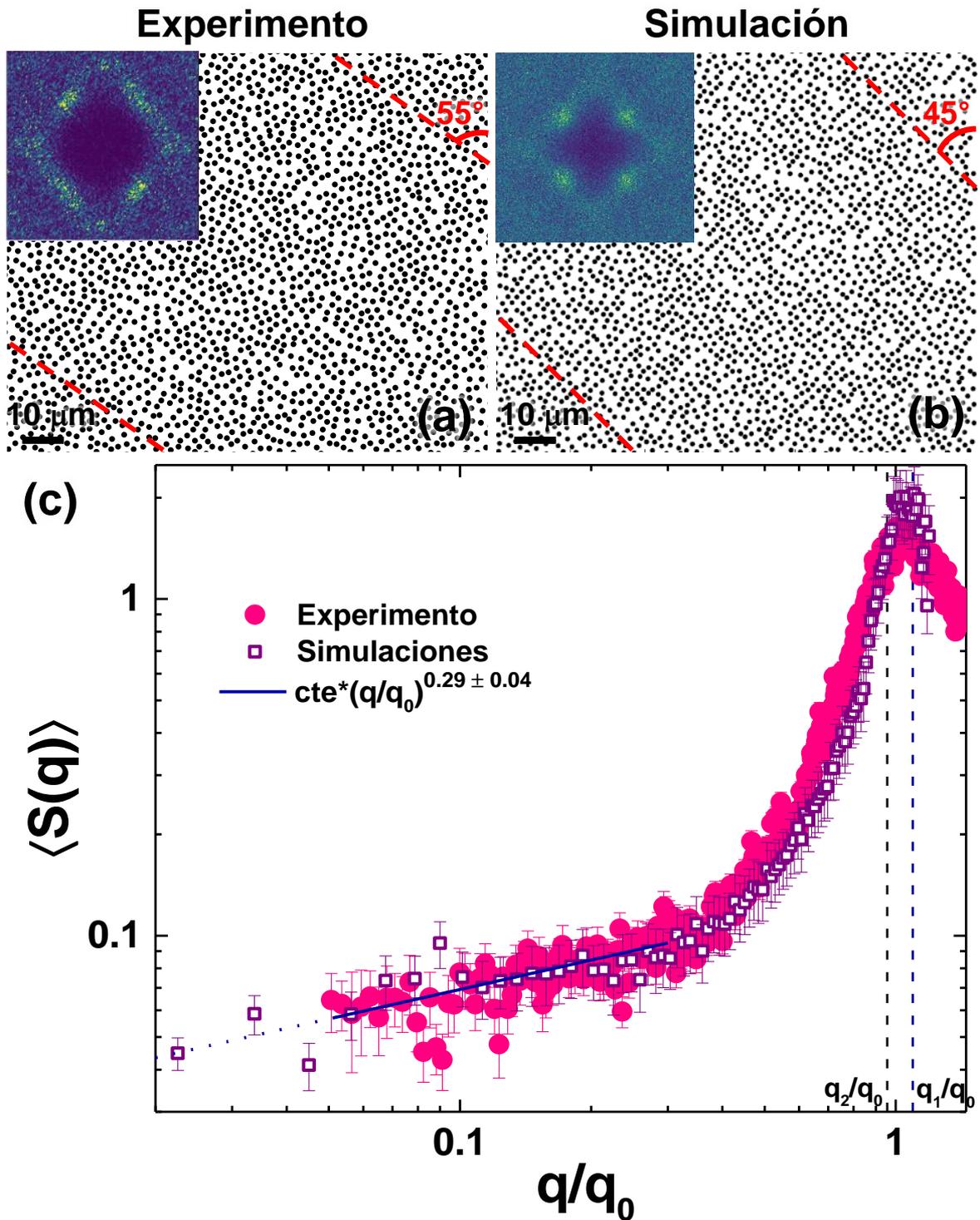
sí pero a diferentes tiempos. Por ejemplo, en esta figura se muestra que el factor de estructura en la simulación sin centros de anclaje a  $t = 3$ ,  $S_{clean}(q, t = 3)$  (línea gruesa naranja), es similar a la curva obtenida a  $t = 4$  en las simulaciones con centros de anclaje,  $S_{pin}(q, t = 4)$  (cuadrados naranjas unidos con líneas). En esta misma figura se puede observar que  $S_{clean}(q, t = 23) \approx S_{pin}(q, t = 32)$  y  $S_{clean}(q, t = 250) \approx S_{pin}(q, t = 512)$ . Esto demuestra que el factor de estructura obtenido para simulaciones en las que se considera explícitamente a los centros de anclaje reproduce aproximadamente a un sistema que ha sido simulado en un tiempo menor sin considerar la presencia de centros de anclaje. Este resultado es importante porque permite ahorrar tiempo computacional en las simulaciones, ya que incluir la interacción de los vórtices con los centros de anclaje presentes en las muestras no cambia significativamente las características de las estructuras relajadas. Por lo tanto, es más eficiente simular estructuras que no consideren a los centros de anclaje y que imiten las características observadas en los resultados experimentales.

Como se mencionó anteriormente, las estructuras simuladas que mejor reprodujeron las características de las redes de vórtices observadas en el experimento se obtuvieron al realizar simulaciones de dinámica molecular que consideran la interacción entre vórtices (interacción de corto alcance isotrópica obtenida del modelo de London) y el acople magnetoelástico de los vórtices con las propiedades de la muestra.

En la Fig. 5.23 (a) se muestra una sección representativa de la distribución espacial de la red de vórtices observada experimentalmente, y en la Fig. 5.23 (b) se muestra una región representativa de las redes obtenidas típicamente en las simulaciones con

$\eta = 0.1$  y  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$ . Este valor de  $\eta$  es similar al esperado para un material con  $dT_c/dP \gtrsim 10 \text{ K/GPa}$  [127]. En la red simulada se pueden observar algunas líneas de vórtices alineadas a  $45^\circ$  de la vertical, una de las direcciones donde la interacción magnetoelástica es atractiva, ver Fig. 5.17 (b). Estas líneas de vórtices son reminiscentes de las observadas en la red experimental alineadas a  $55^\circ$  de la vertical. En el detalle de las Figs. 5.23 (a) y (b) se presenta el factor de estructura de las redes de vórtices en FeSe nucleadas a 5 G observadas experimentalmente y mediante simulaciones de dinámica molecular, respectivamente. Esta configuración fue obtenida a partir del promedio de decenas de configuraciones realizadas siguiendo el mismo protocolo anteriormente descrito. Una diferencia sobresaliente entre ambos factores de estructura es la ubicación de los *spots* de difracción. Mientras que en el factor de estructura de las configuraciones simuladas se observan cuatro *spots* ubicados en los vértices de un cuadrado, en el factor de estructura experimental los *spots* están ubicados en los vértices de un hexágono irregular, con ángulos internos de  $55$  y  $70^\circ$ . Esta diferencia podría ser una consecuencia de las características del modelo considerado en las simulaciones. En este modelo, presentado en las Refs. [125, 127], se considera que la estructura cristalina del material superconductor tiene una simetría tetragonal con  $a = b$ , mientras que las decoraciones magnéticas se realizaron en la fase ortorrómbica del FeSe, en la que el módulo de  $\mathbf{a}$  es levemente distinto al de  $\mathbf{b}$ . Es importante resaltar que, si bien este modelo no describe la estructura cristalina del FeSe en la fase ortorrómbica, es el único disponible en la literatura para describir la interacción entre vórtices en materiales con una fuerte dependencia de  $T_c$  con la presión,  $P$ , como lo es el FeSe. Además cabe resaltar que la diferencia entre  $a$  y  $b$  en la fase ortorrómbica es menor que 1%.

A pesar de la diferencia entre la estructura cristalina del material considerada en el modelo y la estudiada experimentalmente, en la Fig. 5.7 (c) se observa que, en el límite de  $q \rightarrow 0$ , las curvas de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$  para las simulaciones y los datos experimentales coinciden dentro del error, y ambas describen un decaimiento algebraico  $\propto (q/q_0)^\alpha$ , con  $\alpha \sim 0.29$ . Esto implica que este modelo captura el efecto de las distorsiones de la red en el límite de  $q \rightarrow 0$ . Más aún, el buen acuerdo entre los resultados experimentales y las simulaciones indica fuertemente que la interacción anisotrópica de largo alcance, originada por el acoplamiento magnetoelástico del material induce deformaciones rómbicas en la red de vórtices. Además, se observa que la red de vórtices tiende a anclarse orientacionalmente en las direcciones donde esta interacción es atractiva. Estos resultados sugieren que las deformaciones rómbicas de la estructura de vórtices, junto con el efecto del anclaje que produce una magnitud importante de fluctuaciones en la densidad de vórtices tanto a cortas como a largas distancias, producirían que la hiperuniformidad en la estructura de vórtices en FeSe a campos bajos sea clase III.

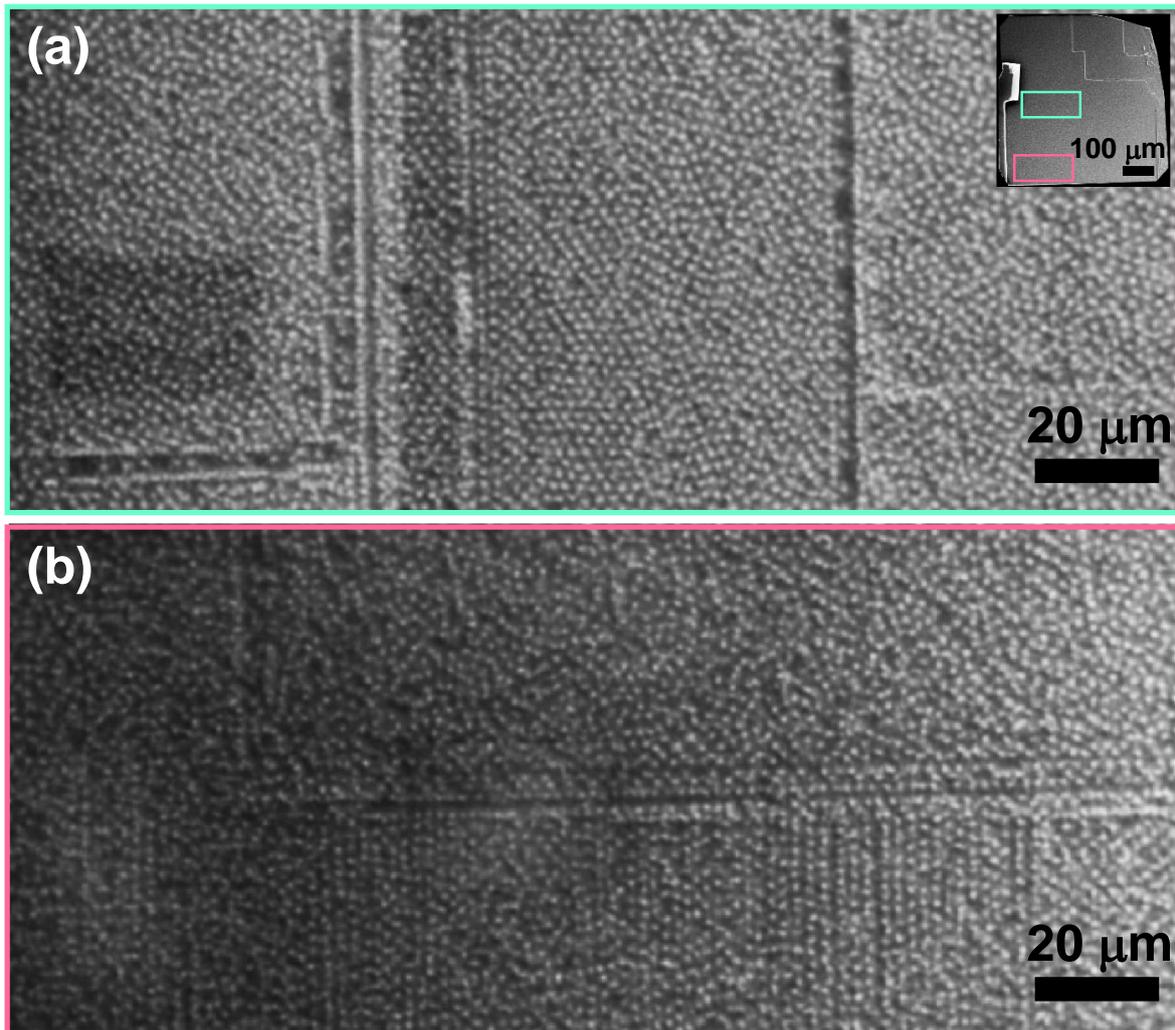


**Figura 5.23:** (a) Distribución espacial (puntos negros) de la red de vórtices observada mediante experimentos de decoración magnética en FeSe a 5 G y 2.3 K. En el detalle se presenta el factor de estructura calculado a partir de las posiciones de los vórtices. (b) Configuración típica de los vórtices simulados (puntos negros) obtenida mediante simulaciones de Langevin considerando una interacción entre vórtices compuesta por la suma de un término de corto alcance y otro de largo alcance dado por el acople con  $\eta = 0.1$  y  $k_B \mathcal{T}_{\text{eff}} = 0.004\epsilon_0$ . En el detalle se aprecia el factor de estructura obtenido a partir de las posiciones de los vórtices. Tanto en (a) como en (b) las líneas punteadas rojas indican una de las direcciones presenciales para la nucleación de los vórtices. (c) Promedio angular del factor de estructura,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , de la red de vórtices nucleada en FeSe a 5 G obtenida experimentalmente, puntos rosas, y mediante simulaciones de dinámica molecular, cuadrados púrpuras, considerando el acople magnetoelástico de los vórtices con el material y la interacción del modelo de London. En el límite de  $q \rightarrow 0$  los datos para ambas estructuras decaen algebraicamente con un exponente  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$  (línea azul).

## 5.8. Supresión de la hiperuniformidad en la materia de vórtices nucleada en muestras de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con maclas

La interacción entre vórtices anisotrópica de largo alcance, cuantificada mediante la magnitud  $\eta \propto (dT_c/dP)^2$ , induce distorsiones rómbicas en la red de vórtices nucleada en materiales con  $dT_c/dP$  del orden de K/GPa [127]. Por lo tanto, un cambio en la dependencia de  $T_c$  con  $P$  podría inducir modificaciones en las distorsiones rómbicas de la red de vórtices. Para dilucidar esta relación entre la magnitud del acople magnetoelástico y las distorsiones rómbicas en la red de vórtices, y su posible impacto en la hiperuniformidad, realizamos experimentos de decoración magnética en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , con  $x \sim 0.04$ , a 5 G y 4.2 K. En la familia de superconductores basados en FeSe, la dependencia de la temperatura crítica con la presión, y por ende el valor de  $\eta$ , se modifica con el dopaje con átomos de S [65, 84, 243]. En la Ref. [65] se reportó la dependencia de  $T_c$  con  $P$  en cristales de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , con  $x$  entre 0 y 0.17, obtenida a partir de mediciones de resistividad. Se observó que el dopaje con S aumenta el valor de  $dT_c/dP$ . En particular, para cristales con  $x = 0.04$ ,  $dT_c/dP \sim 7$  K/GPa, mientras que en cristales de FeSe puro,  $dT_c/dP \sim 5$  K/GPa [243]. Este aumento de  $dT_c/dP$  con el dopaje indica que el acople magnetoelástico tiene una magnitud levemente mayor en las muestras dopadas con S que en las puras. Por lo tanto, se espera que las distorsiones rómbicas en la red de vórtices, inducidas por este acople, sean mayores en las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , respecto a las observadas en muestras puras.

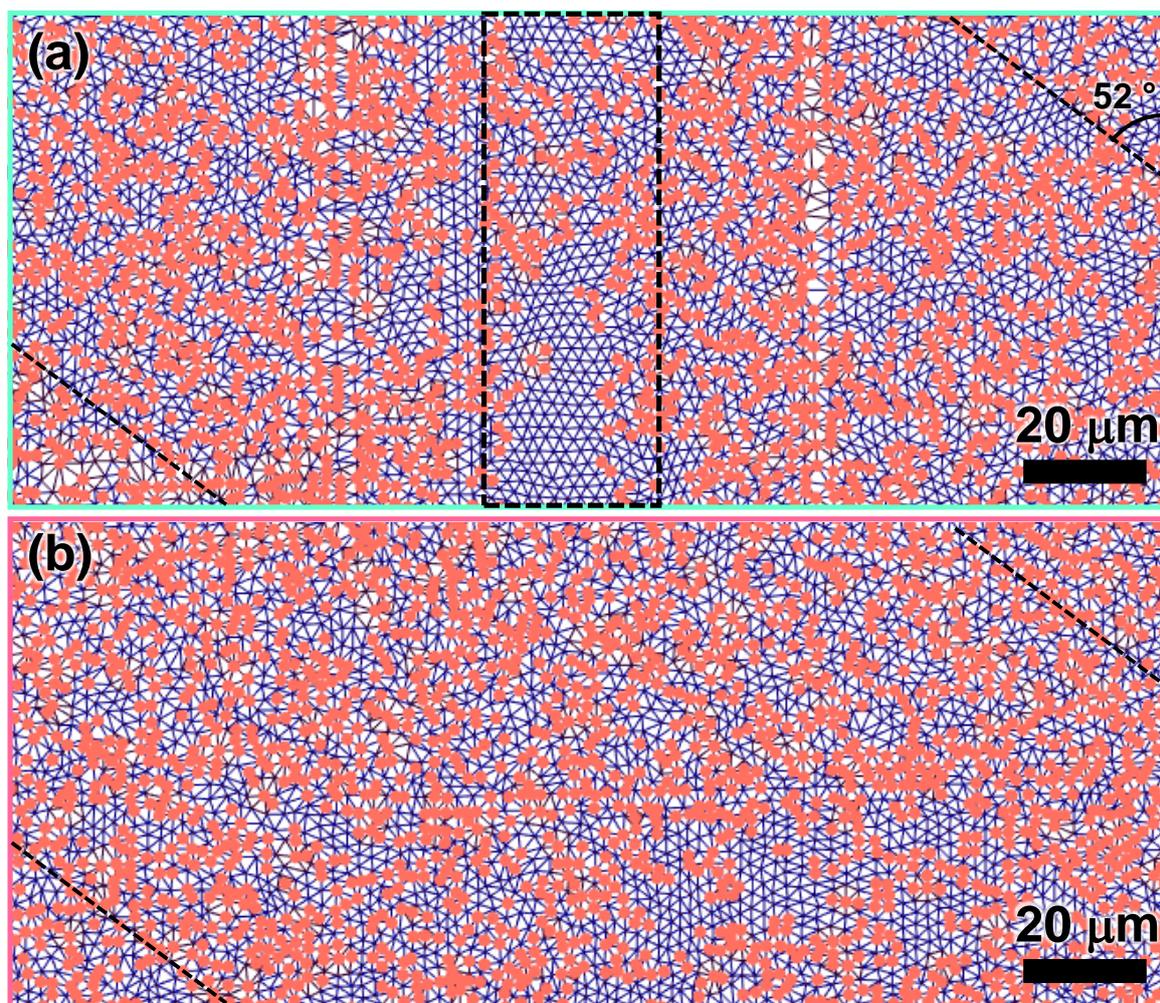
En la Fig. 5.24 se presentan dos imágenes de decoración de la estructura de vórtices nucleada en un cristal de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , con  $x \sim 0.04$  obtenidas en diferentes regiones de la muestra. Esta decoración fue realizada a 4.2 K después de un proceso *field-cooling* con un campo aplicado de 5 G. En estas imágenes se observan distintos tipos de defectos y configuraciones de la red de vórtices. La imagen mostrada en la Fig. 5.24 (a) corresponde a una región ubicada en el centro de la muestra, como se resalta con un cuadrado verde en el detalle mostrado en este panel. En esta imagen se observa una red desordenada con variaciones de la densidad de vórtices, debido a la presencia de defectos planares alineados tanto horizontal como verticalmente. A lo largo de estos defectos los vórtices se encuentran mucho más cerca entre sí que en el resto de la muestra. Por lo tanto, la densidad de vórtices en estos defectos es mayor a la observada en otras regiones. En las cercanías pero fuera de los defectos planares los vórtices tienen una densidad menor a la observada en el resto de la muestra, e incluso hay regiones donde no se depositaron cúmulos de Fe durante la decoración. En la Fig. 5.24 (b) se muestra una imagen obtenida en una región cercana al borde inferior de la muestra, resaltada con un rectángulo rosa en el detalle de la Fig. 5.24 (a). En la parte superior de esta imagen



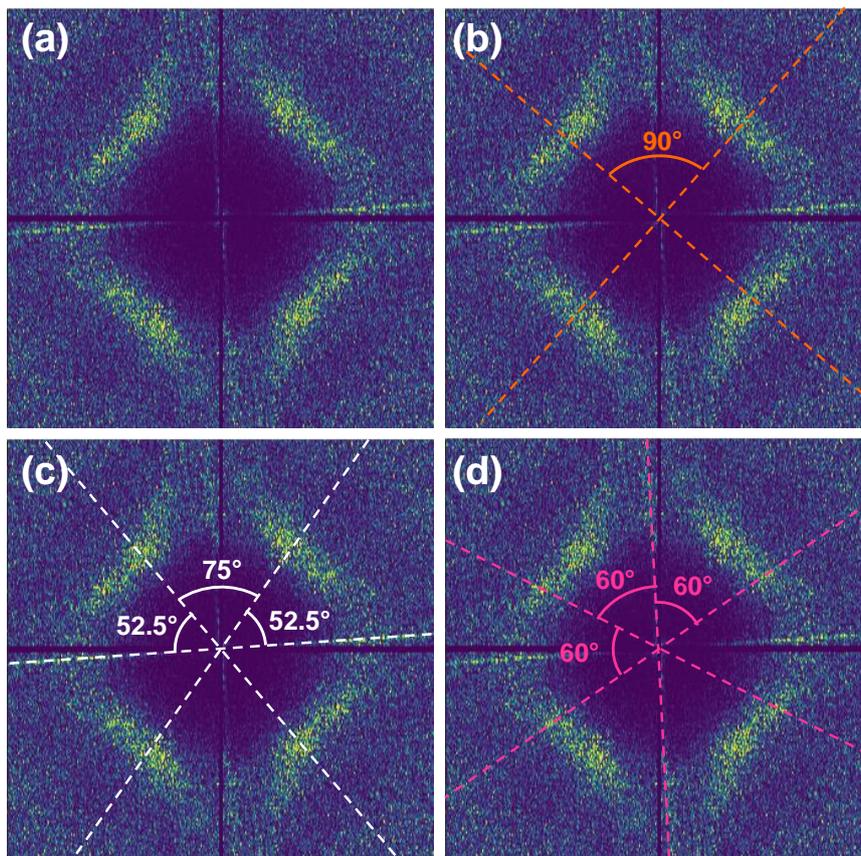
**Figura 5.24:** Imágenes de decoraciones magnéticas de la materia de vórtices (puntos blancos) nucleada a 5 G y decorada a 4.2 K en (a) el centro y (b) el borde inferior de una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , como se indica en el detalle mostrado en (a).

se observa una red desordenada sin defectos planares. En la parte central de la imagen se observan algunas líneas de vórtices alineadas horizontalmente y por debajo de ellas se observan varias líneas de vórtices alineadas verticalmente.

A lo largo de toda la muestra se obtuvieron las posiciones de 20170 vórtices individuales. En las Figs. 5.25 (a) y (b) se presentan las triangulaciones de Delaunay de las imágenes mostradas en las Figs 5.24 (a) y (b), respectivamente. En estas figuras se une con líneas azules a cada vórtice con sus primeros vecinos y se resalta con puntos rojos a los vórtices considerados como defectos topológicos. La densidad de defectos topológicos en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  es de 46 %, similar al valor obtenido para el mismo campo en FeSe. En estas triangulaciones se pueden observar las diferentes simetrías presentes en la red de vórtices. En las regiones fuera de los defectos planares se observa una red policristalina con dominios formados por aproximadamente 20 vórtices. En ambas imágenes se puede observar que los vórtices tienden a alinearse a  $52^\circ$  de la vertical.



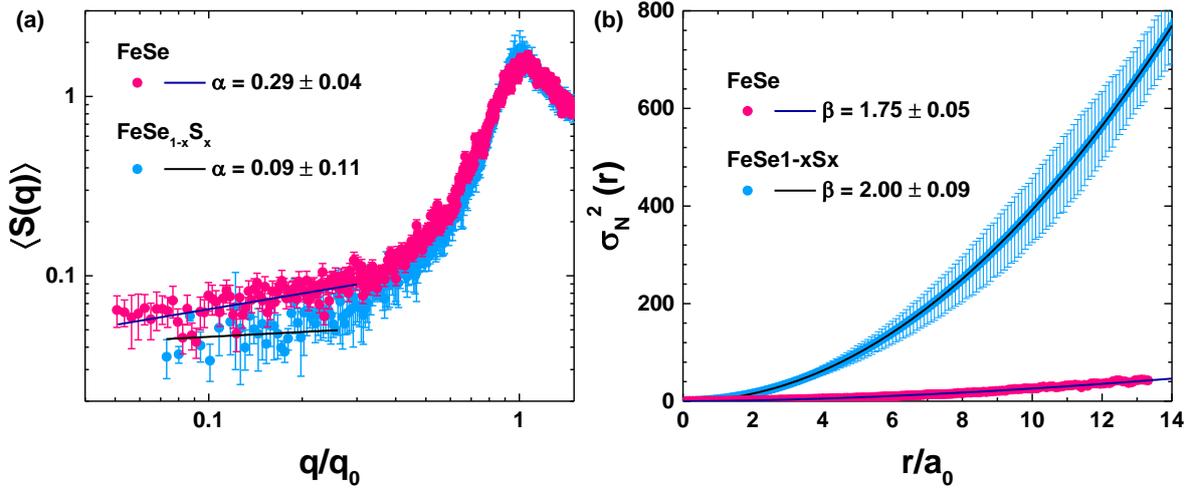
**Figura 5.25:** Triangulaciones de Delaunay de la estructura de vórtices a 5 G en (a) el centro y (b) el borde de una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Cada vórtice se encuentra unido a sus primeros vecinos con líneas azules. Se resaltan con puntos rojos a los vórtices con un número de vecinos diferente de seis. Se resalta con una línea negra punteada en (a) un dominio hexagonal compuesto por aproximadamente 500 vórtices. El color del borde y el área de cada panel corresponden a los mostrados en las imágenes presentadas en la Fig. 5.24. El rectángulo de líneas punteadas negras resalta un dominio hexagonal isotrópico formado por  $\approx 500$  vórtices.



**Figura 5.26:** (a) Factor de estructura calculado a partir de las posiciones de 20170 vórtices la red de vórtices nucleada a 5 G y 4.2 K en una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . (b) Ángulos entre el centro de los *spots* de difracción (líneas punteadas naranjas) del factor de estructura mostrado en (a). Ángulos entre el centro de los *spots* de difracción correspondientes a dominios de la red de vórtices (c) con distorsiones rómbicas (líneas punteadas blancas) y (d) hexagonales isotrópicos (líneas punteadas rosas).

Para mayor claridad se muestran líneas punteadas negras alineadas en esa dirección que sirven como guía para el ojo. En la Fig. 5.25 (a) se observa una parte de un dominio con simetría hexagonal formado por aproximadamente 500 vórtices. Este dominio, resaltado con un rectángulo de líneas punteadas negras, se encuentra entre dos defectos planares y una de las direcciones principales de la red está alineada con la horizontal.

En la Fig. 5.26 (a) se muestra el factor de estructura calculado a partir de las posiciones de los vórtices nucleados en toda la muestra. Se observan dos líneas, perpendiculares entre sí, orientadas a  $2^\circ$  de la horizontal y la vertical, que corresponden a los vórtices ubicados en los defectos planares. Como la red es policristalina, se espera que los *spots* del factor de estructura sean anchos. A primera impresión se observan cuatro *spots* angularmente anchos, cada uno ubicado en un cuadrante de la imagen. En la Fig. 5.26 (b) se muestra el mismo factor de estructura y cuatro líneas punteadas anaranjadas que indican la dirección de cada *spot*. El ángulo entre estas direcciones es de  $90^\circ$ . Por lo tanto, si estos *spots* provienen de dominios con una simetría diferente, el factor de estructura correspondería a una red con distorsiones cuadradas. Sin embargo,



**Figura 5.27:** (a) Promedio angular del factor de estructura,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , y (b) varianza del número de vórtices,  $\sigma_N^2(r)$ , en función de la distancia de las posiciones de la red de vórtices nucleada a 5 G y 4.2 K en una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  (puntos celestes) y en un cristal de FeSe a 5 G y 2.3 K (puntos rosas). En cada panel se indican con líneas los ajuste de los datos para cada muestra, siendo  $\alpha$  el exponente del decaimiento algebraico para  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , y  $\beta$  el exponente de la función  $\propto (r/a_0)^\beta$  considerada para el ajuste de  $\sigma_N^2(r)$ .

esto no se condice con lo observado en las triangulaciones de Delaunay presentadas en la Fig. 5.25 ya que no se observan dominios con una simetría cuadrada.

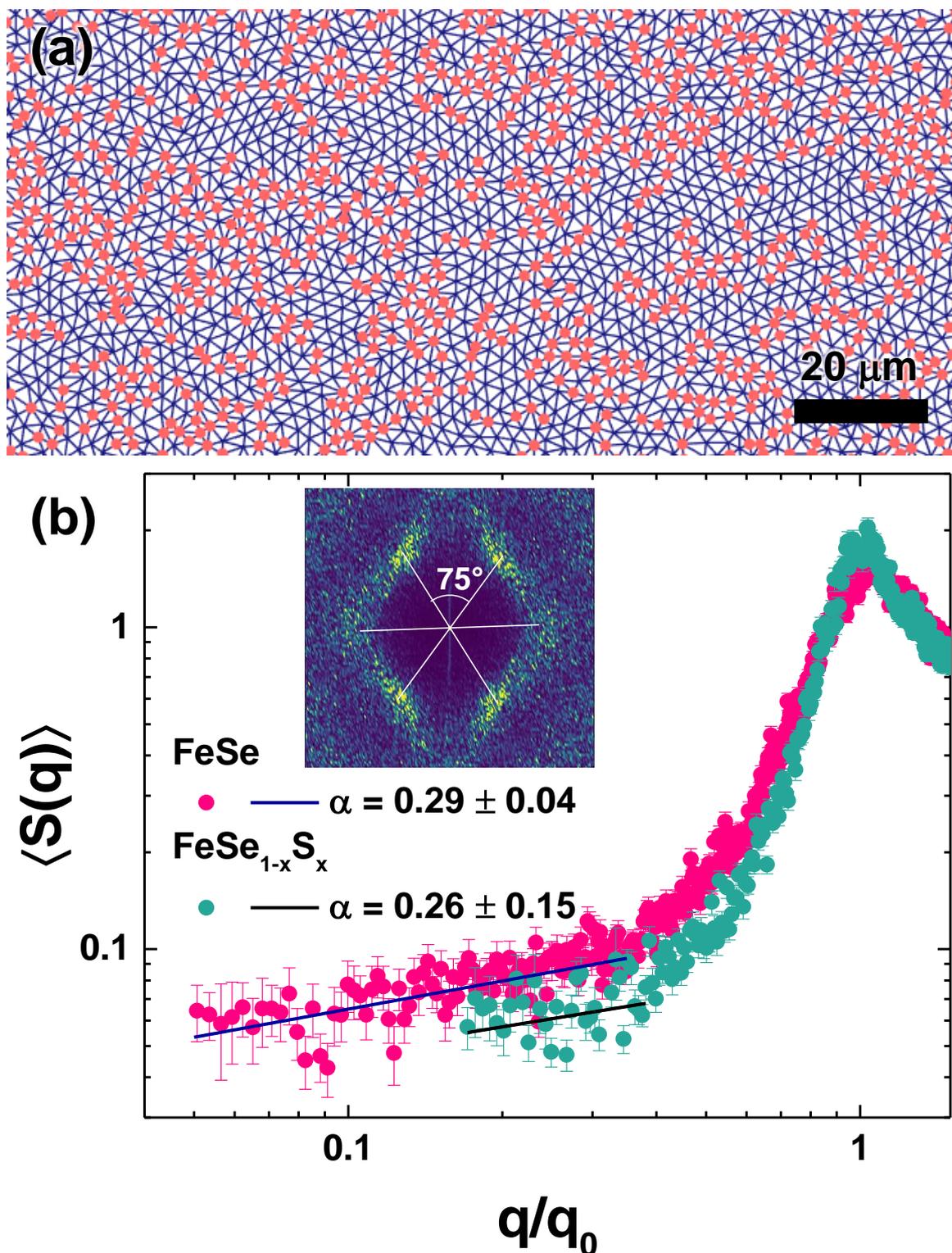
Si se observa más detalladamente el factor de estructura presentado en la Fig. 5.26 (a), es posible llegar a notar que en realidad hay dos *spots* en cada cuadrante, cada uno proveniente de dominios distintos de la red. En la Fig. 5.26 (c) se indican con líneas punteadas blancas las direcciones de los centros del primer dominio y los ángulos entre ellas. Estos *spots* describen una red desordenada con una celda unidad formada por triángulos con ángulos de  $52.5^\circ$  y  $75^\circ$ . Además, se observa que una de las direcciones de esta red es paralela a los defectos planares. El segundo dominio corresponde a una red con simetría hexagonal, como se muestra con líneas punteadas rosas en la Fig. 5.26 (b). La orientación de estos *spots* corresponde con la observada en el dominio hexagonal, resaltado con un rectángulo negro en la triangulación de la Fig. 5.25 (a).

Por lo tanto, el factor de estructura calculado para todos los vórtices nucleados en la muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  con maclas a  $5^\circ$ , describe una red compuesta por dominios hexagonales y rómbicos, que tienden a alinearse en la misma dirección que los defectos planares. Más aún, a partir de los ángulos entre las direcciones principales de los *spots*, se muestra que las distorsiones rómbicas en esta estructura de vórtices son levemente mayores a las observadas en FeSe al mismo campo ( $75$  contra  $70^\circ$ ). Este resultado sugiere que el grado de distorsión de la red de vórtices en los superconductores basados en FeSe a bajo campo, está fuertemente relacionado con la magnitud del acople magnetoelástico del material, observándose una mayor distorsión en las redes nucleadas en el material con  $\eta \propto (dT_c/dP)^2$  más grande.

En la Fig. 5.27 (a) se muestra el promedio angular,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , del factor de estructura

mostrado en la Fig. 5.26. En esta gráfica se agregaron, con fines comparativos, los datos obtenidos para la red de vórtices en FeSe nucleada al mismo campo. A diferencia de los datos obtenidos en esta última muestra, se observa que, dentro del error, los datos obtenidos para la estructura en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  (puntos celestes) no presentan un decaimiento algebraico en el límite de  $q \rightarrow 0$ . En el ajuste de los datos en este límite para los datos de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  (línea negra) se obtiene un exponente  $\alpha = 0.09 \pm 0.1$ . Este valor del exponente  $\alpha$  nulo dentro del error experimental es consistente con el obtenido en el ajuste de la varianza del número de partículas con la distancia,  $\beta = 2.00 \pm 0.09$ , mostrado en la Fig. 5.27 (b). Esto indica que la red observada en toda la muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  a 5 G no es hiperuniforme. Sin embargo, no se puede asegurar que esta ausencia de hiperuniformidad en la estructura se deba al grado de distorsión de la red ya que esta estructura presenta varios defectos planares. En la Ref. [31] se reportó que la presencia de defectos planares suprime la hiperuniformidad observada en muestras libres de este tipo de defectos.

Para evitar la influencia de los defectos planares en el factor de estructura, analizamos la zona de la decoración libre de este tipo de defectos con la mayor cantidad de vórtices. La Fig. 5.28 (a) presenta la triangulación de Delaunay de esta zona, en la que se obtuvieron las posiciones de 2042 vórtices. El factor de estructura calculado a partir de estas posiciones se muestra en el detalle de la Fig. 5.28 (b) donde se evidencia la ausencia de líneas provenientes de vórtices nucleados en defectos planares. Además no se detectan *spots* correspondientes a dominios hexagonales como los observados en la Fig. 5.26. En la Fig. 5.28 (b) se presenta el promedio angular,  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$ , del factor de estructura obtenido en esta región libre de defectos planares (puntos cían) y el obtenido en la muestra de FeSe al mismo campo. En el límite de  $q \rightarrow 0$  los datos de ambas redes describen un comportamiento similar que se manifiesta en los valores del exponente  $\alpha$  obtenidos para ambas curvas. Para la red en FeSe,  $\alpha = 0.29 \pm 0.04$ , mientras que para esta región de la red en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\alpha = 0.3 \pm 0.2$ . Estos valores sugieren que, si las maclas no influyen en las propiedades estructurales de la materia de vórtices en los superconductores de la familia  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , la clase de hiperuniformidad que presenta la estructura es clase III. Además, esta hiperuniformidad desordenada se observa para dos sistemas con una magnitud del efecto magnetoelástico levemente diferente.



**Figura 5.28:** (a) Triangulación de Delaunay de la red de vórtices nucleada a 5 G en una muestra de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , en una región libre de defectos planares. (b) Promedio angular, puntos verdes, obtenido del factor de estructura mostrado en el detalle. Este último fue calculado a partir de las posiciones de los vórtices mostrados en (a). Se muestran los datos obtenidos en  $\text{FeSe}$  al mismo campo en puntos rosas. En ambas curvas se muestra el ajuste algebraico realizado en el límite de  $q \rightarrow 0$ , y se indica en la leyenda el valor del exponente obtenido para cada uno.

## 5.9. Conclusiones

Las estructuras de vórtices nucleadas a 5 G en cristales de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ , con  $x \sim 0.04$  son desordenadas,  $\rho_{\text{def}} \sim 50\%$ , con un débil orden orientacional de largo alcance, y se componen de policristales con simetrías hexagonales isotrópicas con distorsiones rómbicas. El grado de distorsión de las redes es proporcional a la magnitud del acople magnetoelástico del material, siendo mayor en el  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . La dirección de distorsión de las redes es paralela a la dirección de los enlaces Fe-Fe de la estructura cristalina del material.

El análisis del factor de estructura en límite de  $q \rightarrow 0$  y la varianza del número de vórtices en el límite de  $r \rightarrow \infty$  revelan que estas estructuras de vórtices nucleadas a 5 G en cristales de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  son hiperuniformes desordenadas isotrópicas clase III y que en la presencia de defectos planares la clase de hiperuniformidad se ve suprimida. Esta llamativa clase de hiperuniformidad contrasta fuertemente con las obtenidas para otros materiales con el mismo tipo de potenciales de anclaje puntuales presentes en las muestras, tales como el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  y el  $\text{NbSe}_2$ . En particular, en este último compuesto la materia de vórtices es policristalina y tiene una  $\rho_{\text{def}}$  cercana a la detectada para el FeSe pero presenta una hiperuniformidad ordenada clase II. Este resultado indica que la degradación de la hiperuniformidad en FeSe no estaría ligada a la policristalinidad de la materia de vórtices sino más bien a las distorsiones rómbicas de la estructura generadas por el acople de los vórtices con las propiedades físicas del material.

El análisis de los diferentes mecanismos presentes en los materiales mediante resultados de simulaciones de redes de vórtices de dinámica molecular que consideran una interacción entre vórtices anisotrópica de largo alcance, originada por el acople magnetoelástico, junto con los resultados experimentales de decoración magnética en FeSe sugieren que para bajas densidades de vórtices el acople magnetoelástico es el efecto dominante. Estos resultados también indican que las fluctuaciones rómbicas debilitan la hiperuniformidad observada en las estructuras de vórtices poco densas, nucleadas en superconductores basados en FeSe.

En las estructuras nucleadas en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  las distorsiones son levemente mayores que en el caso de estructuras nucleadas FeSe. Sin embargo, en ausencia de maclas ambas estructuras de vórtices el decaimiento de  $\langle S(\mathbf{q}) \rangle$  en el límite de  $q/q_0 \rightarrow 0$  para la red de vórtices nucleada a 5 G en ambos materiales puede ser ajustado por una función con  $\propto (q/q_0)^\alpha$  con el mismo valor de  $\alpha$  dentro del error. Este resultado sugiere que la clase de hiperuniformidad no se ve significativamente afectada por el grado de distorsión de la red de vórtices.

Estos materiales son un ejemplo de la relevancia que tiene el acople entre los objetos interactuantes y el medio en la determinación de la clase de hiperuniformidad del

---

sistema formado por ambos. Esto abre una interesante ruta para investigar la existencia de otros mecanismos que pueden llegar a inducir cambios en la hiperuniformidad de los sistemas elásticos nucleados en el sustrato.



## Capítulo 6

# Distribución de fuerzas de interacción entre vórtices: influencia del desorden y el efecto magnetoelástico

Para una configuración estática de vórtices la fuerza de interacción entre vórtices es compensada por la interacción de éstos con los centros de anclaje. Por lo tanto, la distribución espacial de la fuerza de interacción entre vórtices es un indicador de la variación local de la fuerza de anclaje. Además, la forma funcional de la distribución de probabilidad de la fuerza de interacción entre vórtices puede brindar información sobre la naturaleza del desorden en las muestras [34] y, como mostraremos en este capítulo, sobre propiedades cristalinas, electrónicas y elásticas muy particulares de algunos compuestos. Los vórtices interactúan repulsivamente entre sí y en ausencia del desorden introducido por los centros de anclaje tienden a formar una estructura hexagonal perfecta. En las muestras reales, la interacción de los vórtices con los centros de anclaje introduce un desorden posicional y orientacional en la red de vórtices que impacta en la distribución de las fuerzas de interacción de distinta manera dependiendo de la naturaleza del desorden. Los potenciales de anclaje pueden ser puntuales o estar correlacionados espacialmente en líneas (defectos columnares) o planos (maclas, fallas de apilamiento).

Tal como fue discutido en el capítulo anterior, típicamente la interacción entre vórtices es de corto alcance y se la conoce como de London. En el límite  $\lambda \gg \xi$  y  $a_0 \gg \lambda$ , esta fuerza de interacción que ejercen los vórtices vecinos  $j$  sobre el vórtice  $i$  vale por unidad de longitud

$$\mathbf{f}_i^L(\mathbf{r}_i) = \frac{2\epsilon_0}{\lambda(T)} \sum_j \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} K_1 \left( \frac{r_{ij}}{\lambda(T)} \right), \quad (6.1)$$

donde  $r_i$  es la posición del vórtice  $i$ ,  $r_{ij}$  el vector entre los vórtices  $i$  y  $j$ ,  $\epsilon_0 = (\Phi_0/4\pi\lambda(T))^2$  y  $K_1$  la función de Bessel modificada de primer orden [6]. Como fue discutido en el la Sec. 5.7, para ciertos materiales en los que la estructura de vórtices se acopla con las propiedades elásticas del cristal, la fuerza de interacción entre vórtices resulta  $f = f^L + \eta f^{\text{ME}}$  donde el segundo término es la fuerza magnetoelástica de largo alcance y anisotrópica en registro con la simetría tetragonal de la muestra [125, 127]. En este capítulo presentamos resultados en materiales donde la interacción entre vórtices se describe adecuadamente por la fuerza de London ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  y  $\text{NbSe}_2$ ) y realizamos un estudio comparativo con el caso del  $\text{FeSe}$  en el que deben considerarse los dos términos mencionados en la fuerza de interacción.

## 6.1. Fuerzas de interacción entre vórtices en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ con distintos tipos de desorden

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  es un sistema modelo para estudiar el efecto de distintos tipos de desorden en la distribución de la fuerza de interacción entre vórtices ya que las muestras de este compuesto pueden presentar distintos tipos de desorden de forma natural e introducida. En su forma prístina las muestras presentan centros de anclaje del tipo puntual y débil y, dependiendo del método de crecimiento, pueden además presentar planos de defectos cristalinos que constituyen un desorden del tipo correlacionado. Adicionalmente, se pueden introducir defectos *ad hoc* mediante irradiación con iones pesados y electrones. En esta sección presentamos resultados en un conjunto del orden de 50 monocristales de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  crecidos por el mismo fabricante (M. Li en el laboratorio Kamerlingh Onnes de Leiden, Holanda) utilizando el método de *traveling solvent floating zone* [244].

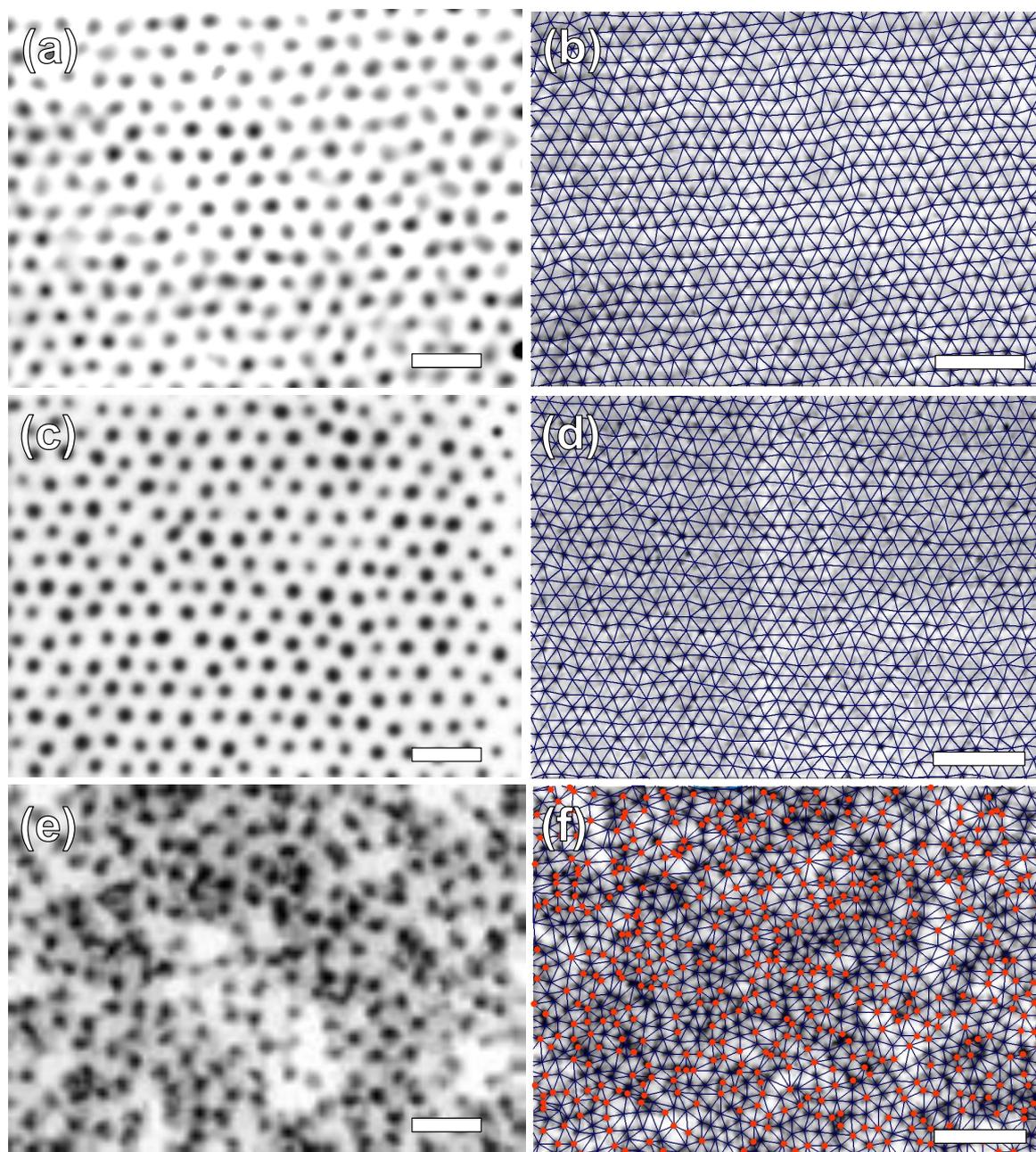
Treinta de estos cristales fueron estudiados en su forma prístina y presentan un potencial de anclaje con centros puntuales débiles distribuidos al azar. Dos de estos cristales fueron irradiados con electrones a bajas temperaturas para generar centros puntuales de anclaje de fuerte magnitud [245]. Esta irradiación se realizó en la École Polytechnique, Palaiseau, Francia. La treintena de cristales restantes fueron irradiados con iones pesados de Xe y Pb con el fin de introducir un potencial de anclaje correlacionado conocido como defectos columnares (columnas de dislocaciones que se extienden en todo el espesor de la muestra). Variando la dosis de iones irradiados en la muestra se puede controlar la densidad de defectos columnares que se expresa en unidades de campo de *matching*,  $B_\Phi = n_{\text{CD}}\Phi_0$  con  $n_{\text{CD}}$  el número de defectos columnares por unidad de área. Esta irradiación se realizó en el Grand Accélérateur National d'Ions

Lourds, Caen, Francia. En el caso de las muestras estudiadas aquí, se generó una distribución aleatoria de defectos columnares paralelos al eje  $\mathbf{c}$  de la muestra. Cada uno de los  $\sim 50$  cristales estudiados fue además clivado del orden una decena de veces de forma sucesiva para realizar experimentos a distintos campos aplicados.

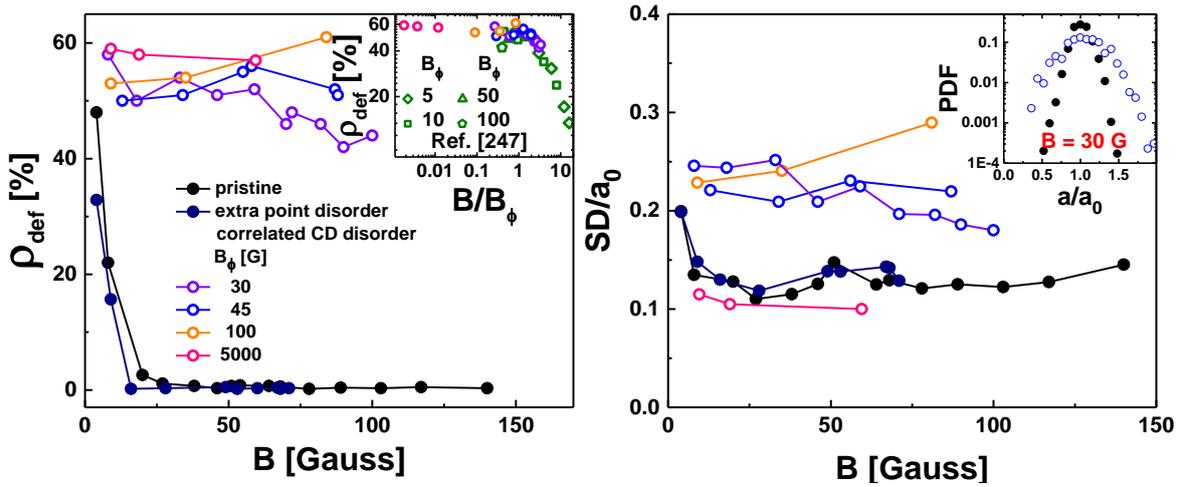
Las muestras prístinas tienen un dopaje en oxígeno cercano al óptimo y por lo tanto su temperatura crítica es del orden de 90 K. La irradiación con electrones disminuye el valor de  $T_c$  y aumenta el valor de  $\lambda(0)$  que crece al aumentar la dosis de irradiación [245]. En las muestras irradiadas con electrones estudiadas en esta sección  $T_c = 66$  K y  $\lambda = 0.23 \mu\text{m}$ . En el caso de las muestras con defectos columnares las dosis de irradiación son tales que ni la temperatura crítica ni  $\lambda$  cambian significativamente respecto a las muestras prístinas [231, 246]. Se utilizaron varias dosis de irradiación con iones que resultaron en potenciales de defectos columnares con campos de *matching*  $B_\phi = 30, 45, 100$  y  $5000$  G.

Para obtener la distribución de la fuerza de interacción entre vórtices es necesario contar con las posiciones  $\mathbf{r}_i$  de los mismos. Éstas fueron obtenidas a partir de imágenes de decoración magnética como las mostradas en la Fig. 6.1 que presentan la estructura de vórtices nucleada a 30 G y decorada a 4.2 K en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con desorden puntual (prístina e irradiada con electrones) y correlacionado (irradiada con iones pesados,  $B_\phi = 30$  G). En las muestras con desorden del tipo puntual la estructura de vórtices presenta una simetría hexagonal con orden orientacional de largo alcance. En contraste, la estructura de vórtices nucleada en la muestra con defectos columnares presenta una degradación del orden orientacional y posicional de largo alcance, con una estructura tipo amorfa. Además, en esta estructura se observan regiones donde los vórtices tienden a aglomerarse y otras en las que están más separados, ver panel (e). Las imágenes mostradas en esta figura son detalles a gran magnificación de campos de visión extendidos en los que se obtuvieron las posiciones de entre 4000 y 13000 vórtices, dependiendo de cada muestra en particular.

En las Figs. 6.1(b), (d) y (f) se presentan imágenes de decoración magnética a las que se ha superpuesto la triangulación de Delaunay. En estas triangulaciones los primeros vecinos se encuentran unidos con líneas azules y los defectos topológicos se resaltan en rojo. En el caso de las muestras con centros de anclaje del tipo puntual no se observan defectos topológicos en las áreas mostradas aunque en el campo de visión completo  $\rho_{\text{def}} \sim 2$  %. En el caso de la estructura con la misma densidad de vórtices pero nucleada en la muestra con defectos columnares se observa una densidad de defectos topológicos en la estructura de vórtices mucho mayor,  $\rho_{\text{def}} = 54$  %.



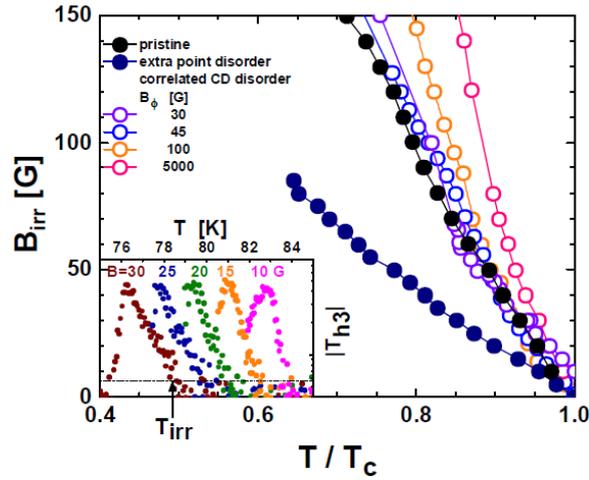
**Figura 6.1:** Imágenes de decoración magnética de la materia de vórtices (puntos negros) nucleada a 30 G en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  (a) y (b) prístina, (c) y (d) irradiada con electrones, (e) y (f) irradiada con iones pesados con  $B_\Phi = 30$  G. Las muestras prístina e irradiada con electrones presentan centros de anclaje débil del tipo puntual y aleatorio. La irradiación con iones pesados genera una distribución aleatoria de centros de anclaje fuerte y correlacionados. La barra blanca corresponde a  $2 \mu\text{m}$ . En los paneles de la derecha se muestra la triangulación de Delaunay superpuesta sobre las imágenes de decoración. Cada vórtice se encuentra unido a sus primeros vecinos con líneas azules y los vórtices con un número de coordinación diferente de seis se resaltan con círculos rojos. En estos paneles las barras blancas corresponden a  $5 \mu\text{m}$ .



**Figura 6.2:** (a) Densidad de defectos y (b) desviación estándar del parámetro de red de la estructura de vórtices nucleada a diferentes campos en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con diferentes tipos y densidades de desorden. El detalle del panel (a) muestra la densidad de defectos en función de  $B/B_\phi$  de estructuras de vórtices nucleadas en muestras irradiadas con iones pesados a distintas densidades estudiadas en esta tesis y reportadas en la Ref. [247].

La Fig. 6.2 (a) muestra la dependencia de  $\rho_{\text{def}}$  en función del campo magnético aplicado para las muestras con diferentes tipos de defectos. En las muestras con defectos del tipo puntual la estructura de vórtices es policristalina a campos bajos. Al aumentar el campo magnético el tamaño de los cristales crece y para  $B > 15$  G la estructura de vórtices es monocristalina. Esto produce una disminución de  $\rho_{\text{def}}$  al aumentar  $B$ . En las muestras prístinas  $\rho_{\text{def}}$  disminuye de 48 % a 4 G, a 1.1 % a 28 G. En el mismo rango de  $B$ ,  $\rho_{\text{def}}$  decrece desde 33 % hasta 0.3 % en la muestra irradiada con electrones. En contraste, la estructura de vórtices nucleada en las muestras con defectos columnares presenta cristales pequeños con no más de 15 vórtices y a campos bajos tiende a la amorfización. Los valores de  $\rho_{\text{def}} > 40$  % en todo el rango de  $B$  estudiado. El detalle de la Fig. 6.2 (a) presenta  $\rho_{\text{def}}$  en función de  $B/B_\phi$  para las estructuras estudiadas en esta tesis y para otras muestras estudiadas en la literatura previamente [247] (puntos verdes). Para densidades tales que  $B/B_\phi < 2$ , la estructura de vórtices es amorfa y  $\rho_{\text{def}}$  es del orden de 50 %. Al aumentar el valor de  $B/B_\phi$  la red de vórtices es policristalina y  $\rho_{\text{def}}$  decrece sistemáticamente hasta  $\sim 13$  % a  $B/B_\phi \sim 16$ . El panel central de esta figura muestra que para densidades de vórtices bajas las estructuras de vórtices presentan valores de  $\rho_{\text{def}}$  altos, independientemente del tipo de desorden, pero para densidades de vórtices altas  $\rho_{\text{def}}$  es cuantitativamente diferente en las muestras con defectos puntuales y correlacionados.

En las muestras con defectos correlacionados se observan regiones donde los vórtices tienden a formar aglomeraciones y otras en las que se encuentran más alejados unos de otros. Esto resulta en que la distribución de distancia a primeros vecinos tiene una desviación estándar normalizada,  $SD/a_0$ , mayor en el caso de muestras con desorden correlacionado que para muestras con desorden puntual, ver Fig. 6.2 (b). Por ejemplo, el

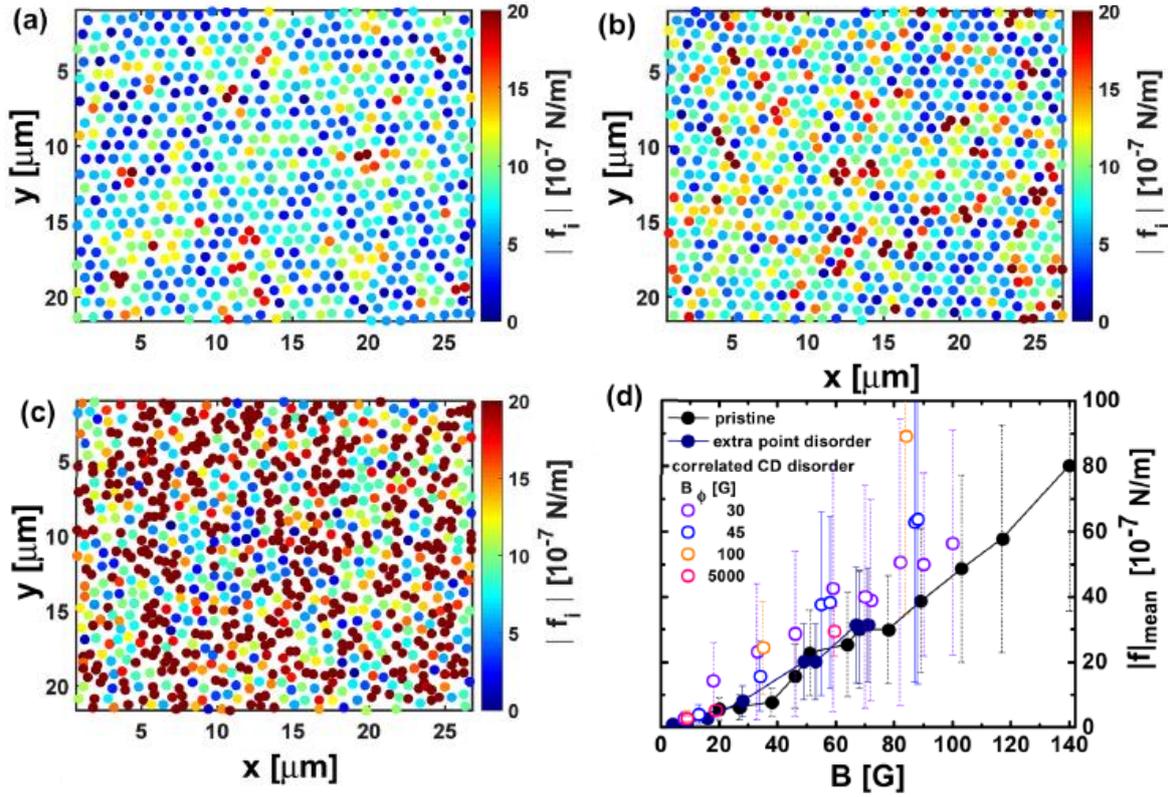


**Figura 6.3:** Línea de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con defectos del tipo puntual (prístinas e irradiada con electrones) y correlacionados (irradiadas con iones pesados) estudiadas en esta tesis. Para estas últimas, se indica el valor del campo de conmensurabilidad  $B_\phi$  en cada caso. Detalle: Dependencia con temperatura del módulo de la señal del tercer armónico,  $|T_{h3}|$  obtenido de mediciones de magnetización AC. Los datos mostrados en este ejemplo ilustrativo fueron obtenidos en la muestra con  $B_\phi = 30$  G. Se indica con una línea punteada el nivel de ruido de la medición. La temperatura de irreversibilidad  $T_{\text{irr}}$  se determina cuando  $|T_{h3}|$  sobrepasa este nivel al enfriar. A esta temperatura la respuesta del sistema comienza a ser no lineal. Por ejemplo, la flecha negra indica el valor de  $T_{\text{irr}}$  para  $B = 30$  G

detalle de la Fig. 6.2 (b) muestra la PDF de la distancia a primeros vecinos normalizada por su valor medio,  $a/a_0$ , para las estructuras de vórtices nucleadas a 30 G en una muestra prístina y otra con columnares con  $B_\phi = 30$  G. Este resultado revela que hay una mayor variación local de las distancias a primeros vecinos en la estructura nucleada en la muestra con defectos correlacionados respecto a la nucleada en la prístina. Es probable que la importante ganancia en energía por anclar un vórtice en un defecto correlacionado sea lo que propicia que los vórtices tiendan a imitar la distribución aleatoria de los defectos columnares.

Para calcular la fuerza de interacción entre vórtices es importante destacar que en los experimentos de decoración las posiciones de los vórtices se decoran a 4.2 K después de un proceso *field-cooling*. Sin embargo, la estructura de vórtices observada corresponde a la congelada, a escalas del orden de  $a_0$ , a una temperatura  $T_{\text{cong}} \sim T_{\text{irr}}$  K (ver discusión en Cap. 2). Por lo tanto, para calcular la fuerza de interacción entre vórtices de la estructura decorada, hay que considerar  $\lambda(T_{\text{irr}}) = \lambda(0)/(\sqrt{1 - (T_{\text{irr}}/T_c)^4})$  [6]. Consideramos  $\lambda(0) = 0.18 \mu\text{m}$  para las muestras prístinas y con defectos correlacionados [231, 246], y  $\lambda(0) = 0.23 \mu\text{m}$  [245] para las muestras irradiadas con electrones.

La dependencia de  $T_{\text{irr}}$  con el campo aplicado en las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  estudiadas se obtuvo mediante mediciones de transmitividad magnética utilizando la técnica de magnetometría Hall local [152]. Para cada valor de campo magnético aplicado, el valor de  $T_{\text{irr}}$  se estima a partir del *onset* de no linealidades en la respuesta magnética alterna de la materia de vórtices, es decir, cuando el módulo del tercer



**Figura 6.4:** Mapas del módulo de la fuerza de interacción entre vórtices,  $|f_i|$ , para estructuras nucleadas a 30 G en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  (a) prístina, (b) irradiada con electrones, y (c) irradiada con iones pesados ( $B_\phi = 30$  G). (d) Dependencia del valor medio de  $|f_i|$ ,  $|f_{\text{mean}}|$ , con  $B$  obtenida en mapas con 7000-15000 vórtices para todas las muestras estudiadas. Las barras corresponden a la desviación estándar de la distribución de  $|f_i|$  para cada caso.

armónico de la transmitividad magnética,  $|T_{h3}|$ , supera el valor del ruido experimental al enfriar [152]. Este criterio se muestra en el detalle de la Fig. 6.3. Una vez obtenido el valor de  $T_{\text{irr}}$  para cada campo, los datos son invertidos para obtener  $B_{\text{irr}}$  en función de la temperatura como se presenta en la Fig. 6.3. En esta figura se presenta la línea de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  para todas las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  estudiadas en este trabajo. La pendiente de  $B_{\text{irr}}$  en función de  $T/T_c$  es similar para las muestras prístinas y con defectos correlacionados. El caso de la muestra irradiada con electrones es diferente: la pendiente  $B_{\text{irr}}$  se reduce concomitantemente con la disminución de  $T_c$  a 66 K.

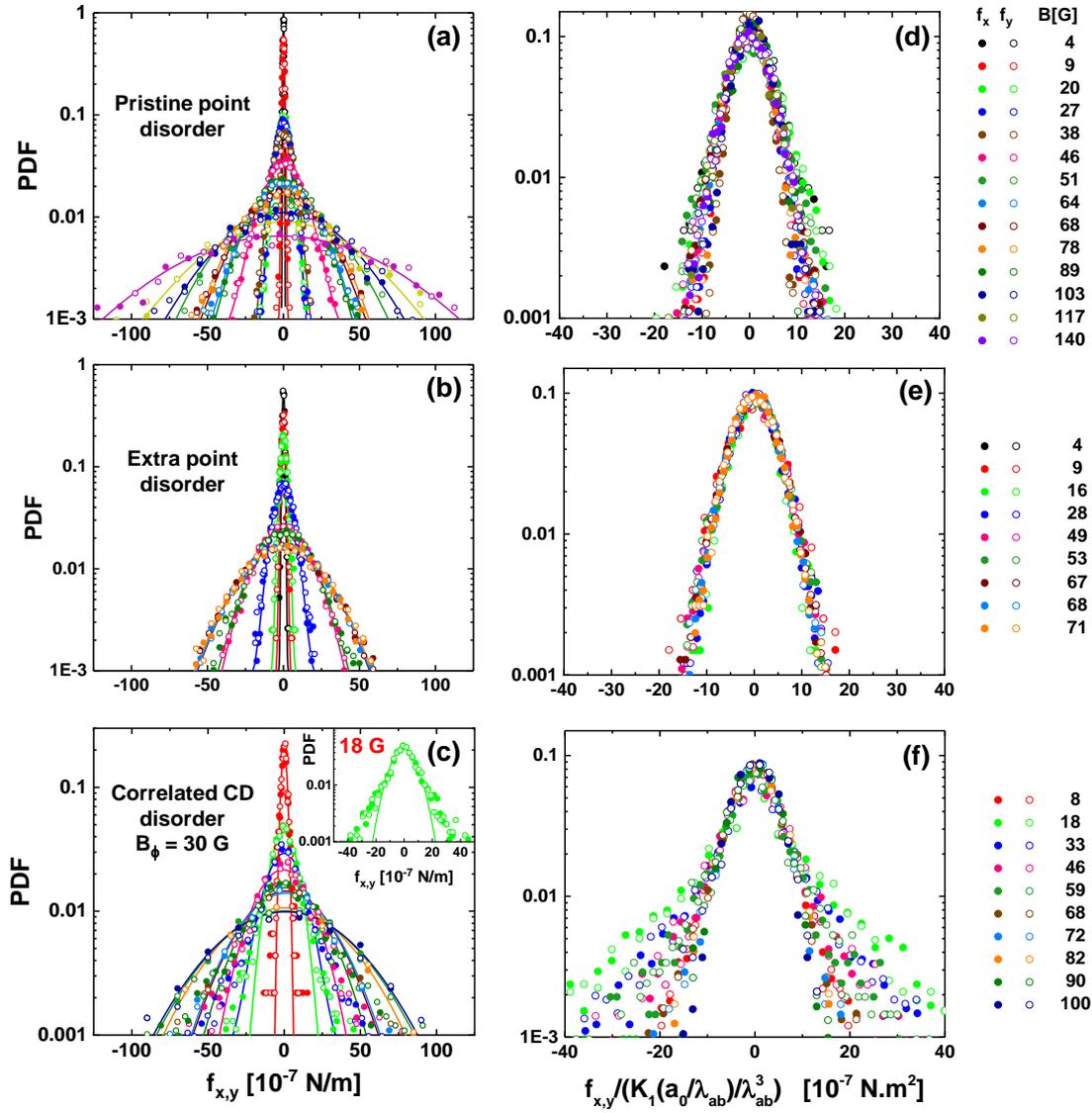
La fuerza de interacción entre vórtices nucleados en las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  estudiadas puede calcularse adecuadamente considerando únicamente la fuerza de London, ver ecuación 6.1. Seguimos este procedimiento para obtener mapas del módulo de la fuerza,  $|f_i|$ , en todos los casos estudiados. La Fig. 6.4 muestra ejemplos de estos mapas para estructuras de vórtices nucleadas a 30 G. En los mapas calculados para la estructura de vórtices nucleada en las muestras con desorden puntual no se detecta un patrón espacial particular. En contraste, en el caso de las muestras con desorden

correlacionado se observan aglomeraciones de vórtices con  $|\mathbf{f}_i|$  mucho mayor al resto, ver racimos color bordó en el panel (c). Estas regiones corresponden a áreas en las que los vórtices están más cerca que en el resto de la estructura.

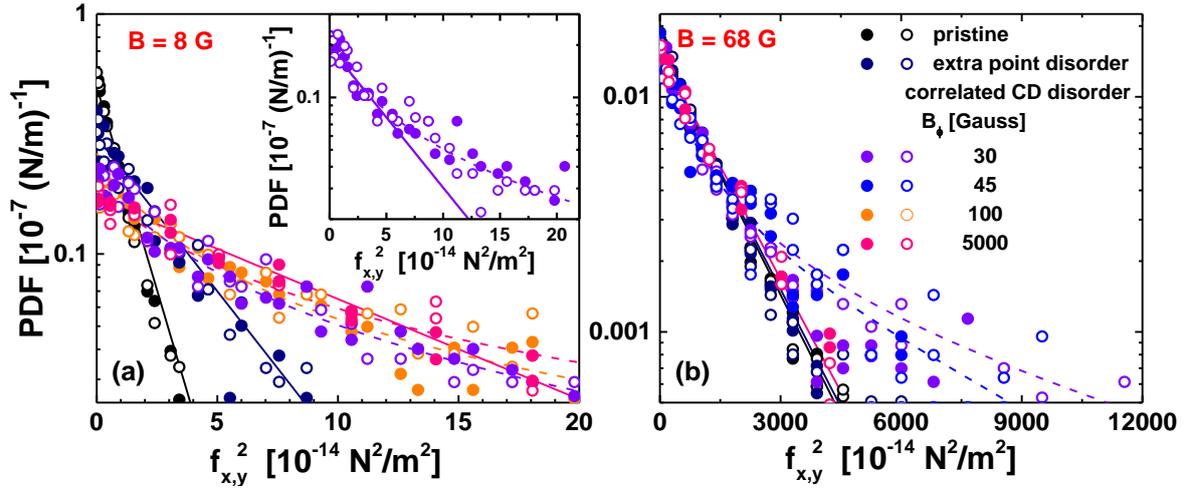
El promedio de  $|\mathbf{f}_i|$  calculado considerando todos los vórtices observados en las decoraciones,  $|\mathbf{f}|_{mean}$ , para todas las muestras estudiadas se presenta en la Fig. 6.4 (d) en función del campo aplicado. Esta magnitud es mayor en las estructuras nucleadas en las muestras con defectos correlacionados que en aquellas con defectos puntuales: el valor de  $|\mathbf{f}|_{mean}$  es entre 30 y 50 % mayor en las primeras y a campos altos tiene un valor 300 % más alto en la muestra con  $B_\phi = 100$  G. El caso de la muestra con  $B_\phi = 5000$  G es especial ya que se observan valores de  $|\mathbf{f}|_{mean}$  muy parecidos a los obtenidos en las muestras con defectos puntuales. Esto se debe a que en este caso la desviación estándar de la distancia a primeros vecinos es similar al caso de estructuras nucleadas en muestras prístinas.

Las componentes de la fuerza de interacción entre vórtices,  $f_x$  y  $f_y$ , tienen una distribución de probabilidad cualitativamente diferente en el caso de muestras con desorden puntual y correlacionado. En la Fig. 6.5 se presentan ejemplos de la PDF para ambas componentes obtenidas en las muestras con defectos puntuales y correlacionados con  $B_\phi = 30$  G. Los datos presentados en esta figura son ejemplos representativos de más de 50 casos estudiados en el rango de 4 a 140 G en muestras prístinas, irradiada con electrones e irradiadas con iones pesados. En todas la estructuras decoradas en este trabajo los valores de moda de las curvas de  $|\mathbf{f}_i|$  son finitos, debido a que las estructuras observadas no presentan una simetría hexagonal perfecta. Sin embargo, los valores de moda observados en las curvas de PDF de las componentes  $f_{x,y}$  son cero. Esto se debe a que las direcciones  $x$  e  $y$  positivas y negativas son equivalentes. Al aumentar el campo magnético se observa que las distribuciones de las componentes de  $f_{x,y}$  se ensanchan y que aumenta la probabilidad de observar valores de  $f_{x,y}$  más altos, independientemente del tipo de desorden presente en las muestras.

Los paneles de la derecha de la Fig. 6.5 muestran una escaleo de los datos que destaca que la forma de la PDF para valores altos de  $f_{x,y}$  es cualitativamente diferente para las muestras con defectos puntuales y correlacionados. Este escaleo se hace dividiendo los valores de las componentes de las fuerzas por un factor  $K_1(a_0\lambda(T_{irr}(B)))/\lambda(T_{irr}(B))^3$  proporcional a la interacción promedio para cada campo estudiado en cada material. Todas las curvas obtenidas en las muestras con defectos del tipo puntual colapsan en una misma curva. Por el contrario, en las muestras con defectos correlacionados las curvas no colapsan en el rango de fuerzas grandes: las colas de las distribuciones escaleadas se vuelven más estrechas al aumentar el campo.



**Figura 6.5:** Funciones de densidad de probabilidad (PDF) de las componentes de la fuerza de interacción vórtice-vórtice,  $f_x$  (puntos llenos) y  $f_y$  (puntos abiertos), para las estructuras de vórtices nucleadas a varios campos aplicados en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  (a) prístinas, (b) irradiada con electrones y (c) irradiada con iones pesados con  $B_\phi = 30$  G. Las líneas presentan los ajustes de los datos con funciones gaussianas  $\propto (1/\sigma_G) \cdot \exp(-x^2/2\sigma_G^2)$ . Esta función describe bien las PDFs en el caso de las muestras con desorden puntual, pero en el caso de las muestras con desorden correlacionado el ajuste no es bueno para valores de  $f_{x,y}$  altos. El detalle mostrado en el panel (c) muestra el ajuste para la estructura nucleada a 18 G. En este ejemplo se observa que el ajuste subestima los datos experimentales en el rango de fuerzas  $|f_{x,y}| > 20 \times 10^{-7}$  N/m. En los paneles (d), (e) y (f) se muestran las curvas de PDFs de los paneles de la izquierda normalizadas primero en el eje  $-x$  por el factor  $K_1(a_0\lambda)/\lambda^3$ , y luego por un factor tal que el área bajo a curva es uno. En esta representación las PDFs para las muestras con defectos puntuales colapsa en una sola curva, mientras que para la muestra con defectos correlacionados las curvas no coinciden en el rango de fuerzas altas.



**Figura 6.6:** PDF de las componentes de la fuerza de interacción entre vórtices en función de  $f_x^2$  (puntos llenos) y  $f_y^2$  (puntos abiertos) para estructuras de vórtices con densidades de (a) 8 y (b) 68 G nucleadas en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con defectos del tipo puntual y correlacionado con diferentes densidades. Se presentan con líneas continuas los ajustes de los datos con funciones gaussianas y con líneas punteadas los ajustes con un decaimiento algebraico  $\propto f_{x,y}^{-3}$ . Detalle: PDF en función de  $f_{x,y}^2$  con un ajuste gaussiano en línea continua y un ajuste algebraico con línea punteada.

Las PDF de  $f_{x,y}$  de las estructuras nucleadas en muestras con defectos puntuales se ajustan por una distribución gaussiana  $\propto (1/\sigma_G) \cdot \exp(-x^2/2\sigma_G^2)$ , como se muestra con los ajustes de líneas en los paneles (a) y (b) de la Fig. 6.5. En contraste, en el panel (c) se observa que para el caso de la PDF de  $f_{x,y}$  de estructuras de vórtices nucleadas en muestras con defectos columnares una función gaussiana sólo ajusta bien a los datos en el rango de fuerzas chicas. Para el rango de fuerzas altas, los datos experimentales decaen más lentamente que una gaussiana como se observa claramente en el ejemplo mostrado en el detalle de esta figura para la estructura nucleada a 18 G. Estas colas no gaussianas se ensanchan al incrementar  $B$ , lo que indica que los ajustes gaussianos gradualmente subestiman los datos experimentales al aumentar  $B$ .

La Fig. 6.6 muestra una representación diferente de los datos experimentales. El panel (a) de esta figura muestra los datos de la PDF a 8 G y el panel (b) presenta los datos a 68 G para todas las muestras estudiadas. Los datos se presentan en una escala log – lineal con el eje  $x$  en función de  $f_{x,y}^2$ . Esta representación pone en evidencia que cuando la muestra presenta centros de anclaje puntuales las curvas de PDF de las componentes de la fuerza siguen una distribución gaussiana, independientemente del valor de  $B$ . Por el contrario, para una muestra con desorden correlacionado diluido, las distribuciones siguen una funcionalidad gaussiana sólo en el rango de fuerzas muy chicas pero para fuerzas intermedias y grandes se apartan de este comportamiento. Esto se ilustra claramente en el detalle de la Fig. 6.6 (a) para el caso de la estructura nucleada a 8 G en la muestra irradiada con iones pesados con  $B_\phi = 30$  G. Se observa que los datos se apartan de la recta a  $f_{x,y}^2 > 5 \times 10^{-14} \text{ N}^2/\text{m}^2$  donde se desarrollan

las colas no gaussianas que se describen por una decaimiento algebraico  $\propto f_{x,y}^3$ , ver línea punteada en el detalle de esta figura. Este comportamiento se observa para todas las estructuras de vórtices nucleadas en muestras con desorden correlacionado diluido independientemente del valor de  $B$ , pero el valor de  $f_{x,y}^2$  a partir del que las curvas de las PDF no siguen un comportamiento gaussiano aumenta con  $B$ .

Los datos para las estructuras nucleadas en muestras con  $B_\phi = 5000$  G nuevamente son especiales. En este caso las curvas en función de  $f_{x,y}^2$  siguen a una recta en una escala log –lineal, independiente del valor de  $B$  (ver datos en rosa en las Figs. 6.6 (a) y (b)). Entonces, para muestras con una densidad alta de defectos correlacionados las componentes de las fuerzas describen un comportamiento gaussiano [231], al igual que las muestras con defectos del tipo puntual. En una perspectiva más general, este resultado indica que se esperan colas gaussianas en las curvas de PDF de las fuerzas de interacción entre vórtices cuando el potencial de anclaje se encuentran en el límite débil (tal como el caso de las muestras con  $B_\phi = 5000$  G), en contraste con las colas algebraicas detectadas en el caso de las muestras con desorden correlacionado fuerte y diluido.

Estos resultados indican que la forma funcional de la PDF de las componentes de la fuerza de interacción entre vórtices es un indicador de la naturaleza del desorden presente en las muestras en que se nuclea la materia de vórtices. Las colas no gaussianas observadas en las curvas de la PDF de las componentes de la fuerza de interacción entre vórtices se originan por vórtices que se encuentran muy cerca entre sí. Estos corresponden a los observados en las regiones donde se detectan racimos de vórtices en las muestras con defectos correlacionados diluidos, ver Figs. 6.1 (c) y (f) y vórtices en color bordó en los mapas de la Fig. 6.4 (c). Por el contrario, en el caso de muestras con desorden puntual o con una densidad alta de defectos correlacionados no se observa que los vórtices tiendan a formar aglomeraciones. La distribución uniforme de los vórtices en estas muestras podría ser el origen de que las curvas de PDF de las componentes de la fuerza presenten un comportamiento gaussiano en todo el rango de  $f_{x,y}$ , independientemente del valor de  $B$ .

Con la finalidad de explicar cómo la distribución espacial de la interacción entre vórtices resulta de la diferente naturaleza de las variaciones de la densidad de vórtices a distancias cortas en muestras con desorden puntual y correlacionado fuerte, ahora estudiamos sistemas modelos de configuraciones de vórtices. Para este estudio consideramos la distribución de probabilidad de las componentes de la fuerza de interacción entre *pares* de vórtices,  $p(f_x^{pair})$ , una magnitud diferente a la PDF estudiada anteriormente. Esta fuerza entre pares se escribe en general a partir de la densidad de probabilidad de encontrar un vórtice en el origen y otro en una posición  $(r, \theta)$ ,  $p'(r, \theta)$  de la forma

$$p(f_x^{pair}) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} p'(r, \theta) \delta(f_x^{pair} - \mathcal{F}(r) \cos(\theta)) r d\theta dr, \quad (6.2)$$

donde  $\mathcal{F}(r) \propto K_1(r/\lambda(T_{\text{cong}}))$  es la fuerza de interacción entre *cualquier* par de vórtices separados una distancia  $r$ . Es importante notar que la fuerza de interacción de pares no es la misma que la componente  $f_x$  de la ecuación 6.1, ya que esta última se obtiene de la suma de la interacción de un vórtice con el resto. Sin embargo, en el límite de  $f_x$  grande se espera que  $p(f_x) \simeq p(f_x^{pair} = f_x)$  debido a que los valores de fuerza grandes se originan por vórtices que se encuentran muy cerca uno de otro. Por lo tanto, ambas distribuciones deberían presentar colas con la misma funcionalidad. El número de pares de vórtices que contribuyen a las colas de  $p(f_x)$  es pequeño, mientras que el comportamiento de  $p(f_x)$  a valores chicos de  $f_x$  resulta de un número grande de fuerzas entre pares de vórtices proporcional a  $\sim (d/a_0)^2$ , con  $d$  el tamaño aproximado de los campos de visión de las estructuras de vórtices. Por lo tanto, se espera que en el rango de fuerzas chicas el teorema central del límite sea válido y  $p(f_x)$  presente un comportamiento gaussiano. Esto explica porqué las curvas de PDF de  $f_{x,y}$  describen un comportamiento gaussiano en el rango de fuerzas bajas, independientemente del tipo de desorden, ver Figs. 6.5 y 6.6.

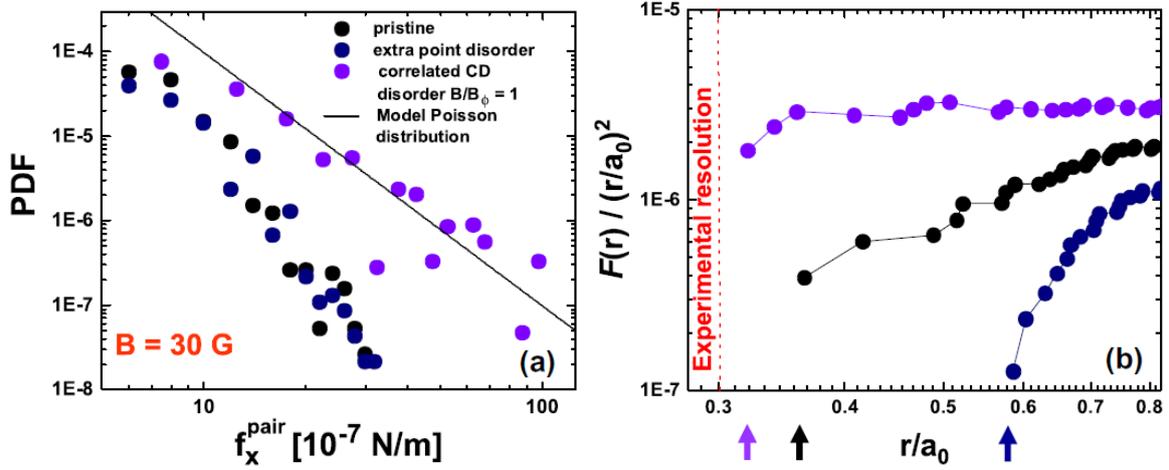
Ahora, para seguir con la discusión, volvemos a enfocarnos en las colas de las distribuciones de las fuerzas entre pares de vórtices. Para ello consideramos el caso general de una distribución isotrópica de vórtices en el que  $p'(r, \theta) = 2\pi g(r)$ . Al integrar la ecuación 6.2 sobre  $\theta$  se obtiene que

$$p(f_x^{pair}) = \int_0^{\mathcal{F}^{-1}(f_x^{pair})} \frac{4\pi r g(r)}{\mathcal{F}(r) \sqrt{1 - (f_x^{pair} / \mathcal{F}(r))^2}} dr, \quad (6.3)$$

donde  $\mathcal{F}^{-1}$  es la función inversa de  $\mathcal{F}$ . Esta última decrece monótonamente con  $r$ , por lo tanto es invertible y el límite de integración queda definido de forma única. En esta ecuación  $g(r)$  es la función de correlación de pares que describe la probabilidad de encontrar dos vórtices separados por una distancia  $r$ . Para estimar analíticamente las colas en la distribución  $p(f_x^{pair})$  consideramos la familia infinita de funciones de correlación de pares tales que  $g(r) \propto r^\alpha$  para  $r \ll a_0$ , con un exponente característico  $\alpha \leq 0$ . Adicionalmente, debido a que  $\mathcal{F}(r) \propto K_1(r/\lambda) \sim 1/r$  para  $r \sim \lambda \ll a_0$ , consideramos que  $\mathcal{F}^{-1}(x) \sim 1/x$  en el rango de  $f$  grandes. Con todas estas suposiciones, la ecuación 6.3 puede integrarse y se obtiene

$$p(f_x^{pair}) \propto [f_x^{pair}]^{-(3+\alpha)} \frac{\Gamma(\frac{\alpha}{2} + 1)}{\Gamma(\frac{\alpha+3}{2})}, \quad (6.4)$$

donde  $\Gamma$  es la función Gamma. Por lo tanto, podemos concluir que en el rango de fuerzas grandes  $p(f_x = f) \sim p(f_x^{pair}) \propto 1/|f|^{3+\alpha}$ .



**Figura 6.7:** (a) PDF de las componentes de la fuerza de interacción entre pares de vórtices,  $f_x^{\text{pair}}$ , para las estructuras de vórtices nucleadas en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con defectos del tipo puntual (puntos negros y azules oscuros) y correlacionados con  $B_\phi = 30$  G (puntos violeta). Todos los datos corresponden a una densidad de 30 G. La curva negra,  $1/f_x^3$ , resulta de una estructura con valores de  $g(r) \approx \mathcal{F}(r)/(r/a_0)^2$  no nulos a distancias pequeñas, tales como distribuciones espaciales poissonianas aleatorias. (b) Función de probabilidad acumulada normalizada por la distancia entre pares de vórtices,  $\mathcal{F}(r)/(r/a_0)^2$ , para los valores de  $r/a_0$  más chicos detectados para las mismas estructuras de vórtices estudiadas en el panel (a). El límite de resolución de vórtices individuales para la técnica de decoración magnética se indica con una línea punteada roja. Las flechas de colores indican los valores  $r/a_0$  correspondientes a las distancias entre vórtices más chicas detectadas en todo el campo de visión para cada caso.

En particular, para una distribución modelo de partículas poissonianas del tipo gas ideal,  $g(r) = 1$  y entonces  $\alpha = 0$ . Por lo tanto, para este caso se predice que  $p(f_x = f) \sim p(f_x^{\text{pair}}) \propto 1/f^3$ . Este resultado es aún más general, ya que también se espera este comportamiento para el caso de una distribución de partículas isotrópica con valores de  $g(r)$  no nulos hasta la distancia entre vórtices observable más pequeña. En sistemas fluidos en los que sus componentes interactúan de manera repulsiva entre sí,  $g(r)$  crece lentamente con una ley de potencias en el rango de  $r \ll a_0$ . En este caso podemos interpretar que  $\alpha = \infty$ . Por lo tanto, en el rango de fuerzas grandes  $p(f_x = f) \sim p(f_x^{\text{pair}})$  decae rápidamente con una ley de potencias.

A pesar de que estas predicciones son para el rango de  $f_x$  grandes, es importante recordar que deberían ser válidas también en el rango de  $f_x < \mathcal{F}(r_{\text{min}})$ , donde  $r_{\text{min}}$  es una distancia de corte característica dada por el límite experimental para resolver vórtices de manera individual. En los experimentos de decoración magnética este límite depende del valor de la longitud de penetración a la temperatura en que se congela la estructura de vórtices observada, es decir,  $r_{\text{min}} \sim \lambda(T_{\text{irr}})$ .

Ahora verificaremos las predicciones teóricas descritas anteriormente comparándolas con los datos experimentales de las curvas de PDF de la fuerza de interacción entre pares para las estructuras nucleadas a 30 G en muestras con desorden puntual (prístinas e irradiada con electrones) y con defectos correlacionados diluidos ( $B_\phi = 30$  G), ver Fig. 6.7)(a). La curva negra en esta figura corresponde al resultado analítico,

$1/(f^{pair})^3$  obtenido para una estructura modelo con una distribución poissoniana con  $g(r) \approx \mathcal{F}(r)/r^2 = cte$  en el rango de  $r \ll a_0$ . Esta figura revela que para la estructura de vórtices nucleada en un medio con desorden correlacionado diluido, la PDF de la interacción entre pares presenta un decaimiento algebraico  $1/(f_x^{pair})^3$ . Por el contrario, las estructuras nucleadas en muestras prístinas e irradiadas con electrones presentan curvas de PDF con un decaimiento algebraico con una potencia mayor.

Para verificar aún más la conexión entre las curvas de PDF de las fuerzas y la distribución de distancias entre pares de vórtices, calculamos la función de probabilidad acumulada de esta distancia,  $F(r) \equiv \int_0^r dr' 2\pi r' g(r')$ , para los valores de  $r/a_0$  más chicos detectados experimentalmente. Para evitar datos espurios en los eventos poco probables en este rango calculamos  $F(r)$  directamente de las posiciones digitalizadas en las imágenes de decoración. Para ello, primero calculamos las distancias entre vórtices y ordenamos estos valores de menor a mayor. Posteriormente, obtenemos los valores de  $F(r)$  para este conjunto discreto de datos calculando el número de distancias menores o iguales a un determinado valor de  $r/a_0$  dividido por el total de pares de vórtices. Si consideramos una estructura tal que  $g(r) \sim r^\alpha$ ,  $F(r) \sim r^{2+\alpha}$ . Por lo tanto,  $F(r)/(r/a_0)^2 \sim (r/a_0)^\alpha$  nos permite obtener un exponente  $\alpha$  que también controla el decaimiento de las PDF de las componentes la fuerza de interacción.

La Fig. 6.7 (b) muestra las curvas de  $F(r)/(r/a_0)^2$  en función de la distancia entre vórtices  $r/a_0$  para las estructuras de vórtices nucleadas a 30 G en las muestras con defectos puntuales y correlacionados con  $B_\phi = 30$  G. Para este último caso, la función de probabilidad acumulada de las distancias entre pares de vórtices presenta un valor casi constante al acercarse al valor más pequeño de separación entre vórtices detectado experimentalmente, indicado con una flecha violeta en esta gráfica. Esto significa que para esta distribución,  $\alpha = 0$ . Este valor es consistente con la dependencia  $a/(f_{x,y})^3$  detectada en las colas de la PDF de las componentes de las fuerzas de interacción entre vórtices para las estructuras nucleadas en muestras con desorden correlacionado diluido.

En el caso de las estructuras nucleadas en muestras con defectos del tipo puntual,  $F(r)/(r/a_0)^2$  presenta un decaimiento algebraico abrupto al disminuir  $r/a_0$ . La curva obtenida para la muestra irradiada con electrones decae más rápidamente que la obtenida para la muestra prístina. En ambos casos el valor mínimo de la distancia entre un par de vórtices se observa a un valor mucho mayor a la resolución experimental. Esto indica que  $\alpha = \infty$ , para ambas estructuras. El hecho de que  $F(r)/(r/a_0)^2$  decae rápidamente a cero cuando  $r/a_0 \rightarrow 0$  en las muestras con desorden puntual concuerda con las distribuciones gaussianas observadas experimentalmente en la PDF de las fuerzas.

Finalmente, es importante mencionar que la predicción de la ecuación 6.4 es robusta porque es independiente del potencial de interacción entre las partículas y de  $g(r)$ , sino más bien a sus comportamientos asintóticos a distancias cortas. Esta ecuación puede

generalizarse para una gran familia de sistemas descritos por  $F(r) \sim 1/r^\beta$  y  $g(r) \sim r^\alpha$  a distancias cortas. Para estos casos se obtiene que  $p(f) \propto f^{(2+\alpha+\beta)/\beta}$  para  $\alpha + \beta > -2$ .

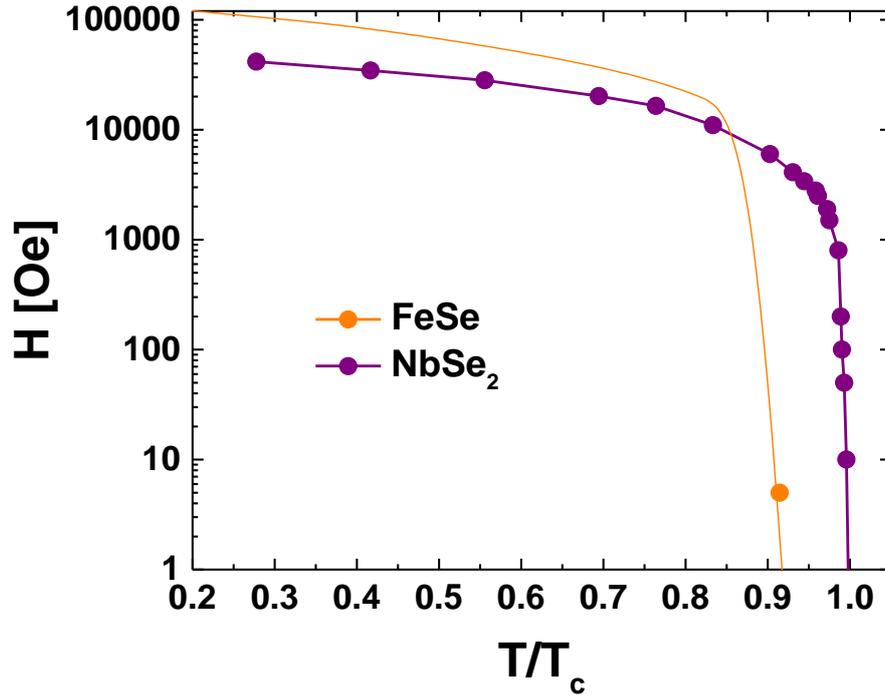
La presencia de diferentes tipos de centros de anclaje con diferente magnitud modifica la curvas de PDF de las componentes de las fuerzas de interacción. Para muestras con desorden del tipo puntual y correlacionado con una alta densidad ( $B_\phi = 5000 \text{ G}$ ) estas curvas presentan distribuciones gaussianas centradas en cero que se ensanchan al aumentar  $B$ . Por el contrario en muestras con desorden correlacionado diluido ( $B_\phi \leq 100 \text{ G}$ ) las curvas de PDF presentan distribuciones que también se ensanchan al aumentar  $B$  pero presentan colas no gaussianas en el rango de fuerzas altas, inclusive para densidades de vórtices mayores a  $100 \text{ G}$ .

## 6.2. Fuerzas de interacción en la materia de vórtices policristalina en NbSe<sub>2</sub>

Los resultados mostrados en la sección anterior muestran que la forma funcional de la PDF de la fuerza de interacción entre vórtices brinda información sobre el acople entre la materia de vórtices y el tipo de desorden presente en la muestra donde se nuclea. Queremos analizar a continuación si la forma funcional de estas distribuciones puede también contener indicios sobre posibles acoples entre la materia de vórtices y propiedades electrónicas y elásticas particulares de los sistemas superconductores en los que se nuclea como es esperable en el caso de FeSe. Para hacer este análisis, primero hacemos una parada intermedia en el material NbSe<sub>2</sub> que presenta una estructura de vórtices policristalina similar a la del FeSe pero sin deformaciones rómbicas. Se comparan estos dos sistemas superconductores porque las muestras presentan desorden puntual y aleatorio en ambos casos.

Como fue mencionado en el capítulo previo, la materia de vórtices nucleada en muestras de NbSe<sub>2</sub> presenta una estructura policristalina en un rango de densidades  $4 < B < 110 \text{ G}$ . A  $5 \text{ G}$ , la estructura de vórtices tiene una densidad de defectos topológicos  $\rho_{\text{def}} \sim 50 \%$  similar a la observada en la materia de vórtices nucleada en FeSe al mismo campo. Para dilucidar el impacto del nivel de desorden de la estructura de vórtices en la fuerza de interacción entre vórtices analizamos los mapas de  $|f_i|$  en la estructura policristalina nucleada en NbSe<sub>2</sub>. Los mapas fueron calculados a partir de las posiciones de los vórtices digitalizadas de imágenes de decoración como las mostradas en la Fig. 5.11.

Las fuerzas de interacción entre vórtices se calcularon mediante la ecuación 6.1 ya que en este material la misma es bien descripta por la interacción de London. Para este cálculo se estimó la longitud de penetración a la temperatura de congelamiento de la estructura,  $T_{\text{cong}} \sim T_{\text{irr}}(B)$  para cada campo. La línea de irreversibilidad se obtuvo

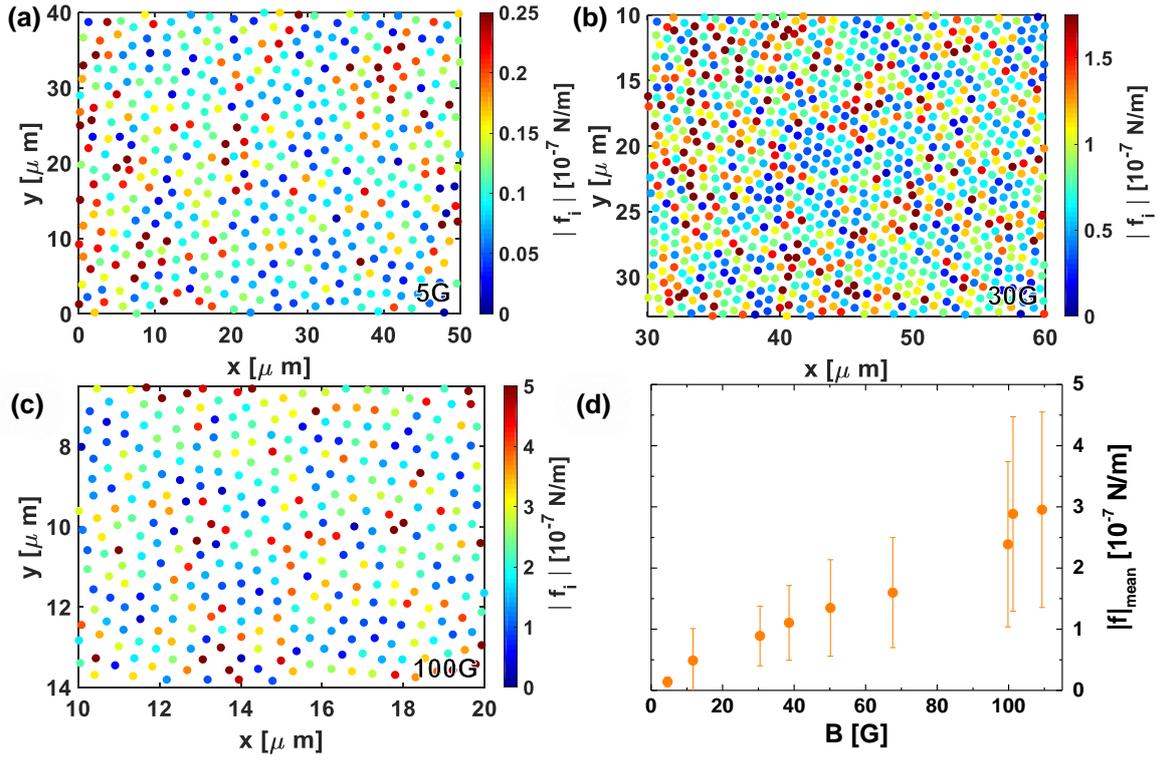


**Figura 6.8:** Línea de irreversibilidad  $H_{irr}(T)$  en función de la temperatura reducida  $T/T_c$  medida en muestras de NbSe<sub>2</sub> y FeSe con diferentes técnicas. La línea de irreversibilidad para el NbSe<sub>2</sub> se determinó mediante mediciones de susceptibilidad magnética ac. En el caso del FeSe  $H_{irr}(T)$  se determinó mediante mediciones de transporte.

mediante mediciones ac de susceptibilidad magnética, ver resultados en la Fig. 6.8. Para este material,  $\lambda(0) = 0.27 \mu\text{m}$  [241] y  $T_c = 7.2 \text{ K}$ .

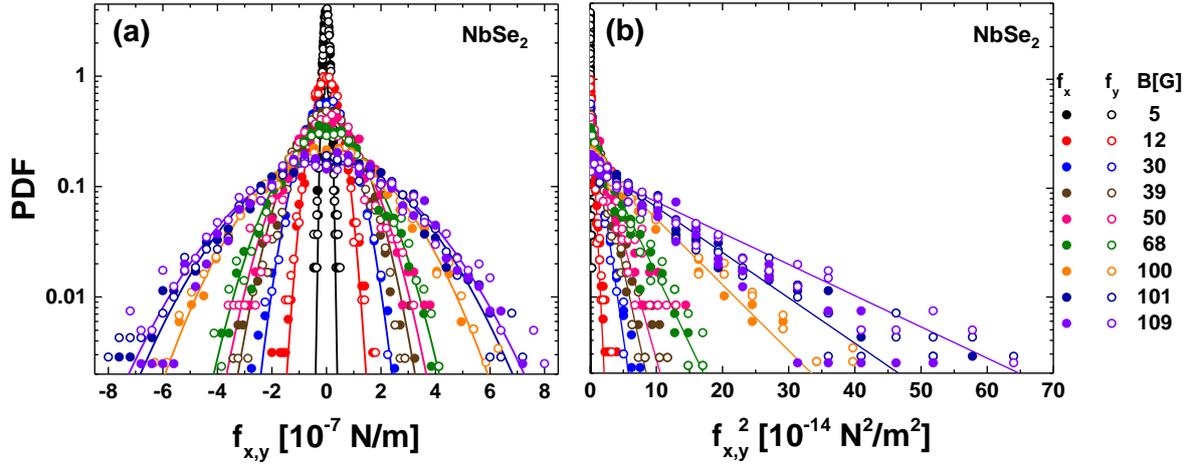
Las Figs. 6.9 (a), (b) y (c) presentan mapas del módulo de la fuerza de interacción entre vórtices correspondientes a la estructura de vórtices nucleada a 5, 30 y 100 G, respectivamente. No se observa que los vórtices que están en bordes de grano tengan una fuerza de interacción significativamente mayor. La Fig. 6.9 (d) muestra que el valor promedio del módulo de la fuerza,  $|f|_{mean}$ , aumenta con el campo aplicado  $B$ . A un campo magnético fijo, los valores de  $|f|_{mean}$  en el caso de NbSe<sub>2</sub> son aproximadamente un orden de magnitud menores a los observados para las estructuras nucleadas en las muestras de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub> . En ambos compuestos  $\lambda(0)$  es similar pero  $\lambda(T_{irr}(B))$  es aproximadamente 5 veces más grande en NbSe<sub>2</sub> que en Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub> . Esto se debe a que la pendiente de la línea de irreversibilidad en el NbSe<sub>2</sub> es más de dos órdenes de magnitud mayor que en Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub> .

En la Fig. 6.10 (a) se presentan las PDF obtenidas para las componentes de las fuerzas de interacción  $f_x$  y  $f_y$ . Estas distribuciones están centradas en cero y tal como se espera se ensanchan al aumentar el valor de  $B$ . Los datos se ajustan bien por una distribución gaussiana, lo que se observa con mayor claridad en la Fig. 6.10 (b) donde se presenta las mismas curvas de PDF en función de  $f_{x,y}^2$  en una escala log–lineal. Todas las distribuciones siguen una recta independientemente del valor de  $B$ .



**Figura 6.9:** Mapas del módulo de la fuerza de interacción entre vórtices,  $|f_i|$ , para estructuras nucleadas en muestras de NbSe<sub>2</sub> a (a) 5, (b) 30, y (c) 100 G. (d) Dependencia del valor medio de  $|f_i|$ ,  $|f_{mean}|$ , con  $B$  obtenida en mapas con 2000-10000 vórtices para todos los campos de decoración. Las barras corresponden a la desviación estándar de la distribución de  $|f_i|$  para cada caso.

Las muestras de NbSe<sub>2</sub> estudiadas presentan un valor de  $\rho_{def}$  mayor al observado en las muestras de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub>  con defectos del tipo puntual en todo el rango de  $B < 140$  Oe. La diferencia en el grado de desorden de la estructura de vórtices es más grande en el rango de  $B > 15$  G. En este rango  $\rho_{def}$  es por lo menos un orden de magnitud más grande en las muestras de NbSe<sub>2</sub> que en las de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8- $\delta$</sub>  con defectos del tipo puntual. Sin embargo, en ambos casos las distribuciones de las componentes de las fuerzas se ajustan bien por funcionalidades gaussianas en todo el rango de  $B$ . Por lo tanto, la forma funcional de las distribuciones de las componentes de las fuerzas entre vórtices nucleados en muestras con desorden puntual no se ve alterada por el hecho de que se nuclea una estructura policristalina de vórtices. Si se observara en este último caso una forma funcional no gaussiana sería porque el desorden no es puntual y débil o porque hay algún acople extra entre la materia de vórtices y las propiedades electrónicas y/o elásticas de la muestra en la cual se nuclea.



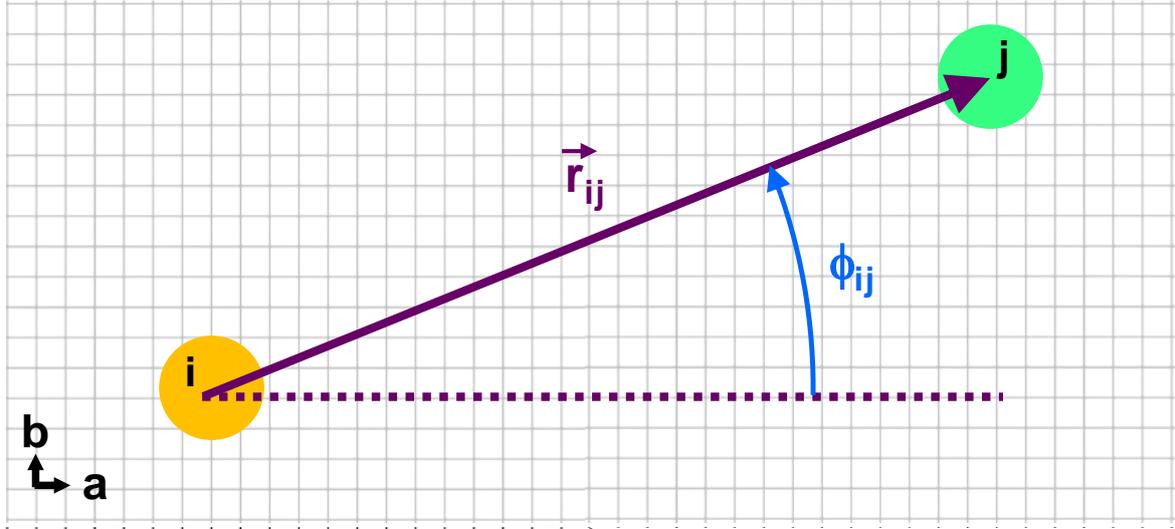
**Figura 6.10:** Funciones de densidad de probabilidad (PDF) de las componentes de la fuerza de interacción vórtice-vórtice,  $f_x$  (puntos llenos) y  $f_y$  (puntos abiertos), para las estructuras de vórtices nucleadas a varios campos aplicados en muestras de NbSe<sub>2</sub> en función de (a)  $f_{x,y}$  y (b)  $f_{x,y}^2$ . Las líneas presentan los ajustes de los datos con funciones gaussianas  $\propto (1/\sigma_G) \cdot \exp(-x^2/2\sigma_G^2)$  en ambos paneles.

### 6.3. Fuerzas de interacción en la materia de vórtices con distorsiones rómbicas en FeSe

Aquí mostramos el análisis de las fuerzas de interacción en la estructura de vórtices hexagonal con distorsiones rómbicas nucleada en FeSe a campo bajo. Estas muestras presentan desorden del tipo puntual y una estructura de vórtices policristalina con  $\rho_{\text{def}} = 50\%$ . A la luz de los resultados obtenidos en NbSe<sub>2</sub> sabemos que la policristalinidad en la estructura de vórtices nucleada en FeSe no puede producir por sí sola que la distribución de  $f_{x,y}$  se aparte de una funcionalidad gaussiana. Como discutimos, el compuesto FeSe presenta un acople magnetoelástico de magnitud importante que induce fluctuaciones rómbicas en la red de vórtices. Para describir adecuadamente la interacción entre vórtices en este material es entonces necesario considerar un término extra al de London con características anisotrópicas y de largo alcance. La magnitud de la interacción magneto elástica se cuantifica mediante el parámetro  $\eta \propto (dT_c/dP)^2$ . Los resultados de las simulaciones de dinámica molecular presentadas en el capítulo 5 muestran que las estructuras con  $\eta = 0.1$  son las que mejor describen a los datos experimentales. Por lo tanto, consideramos este valor de  $\eta$  para calcular las componentes de la fuerza de interacción entre un vórtice  $i$  y el resto de la estructura nucleada en FeSe de la forma

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i) = \mathbf{f}_i^L(r_i) + \eta \mathbf{f}_i^{\text{ME}}(\mathbf{r}_i), \quad (6.5)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  es la posición del vórtice  $i$ ,  $\mathbf{f}_i^L(r_i)$  es el término de London calculado a partir de la ecuación 6.1 y  $\mathbf{f}_i^{\text{ME}}(\mathbf{r}_i)$  el término magnetoelástico considerando la interacción del



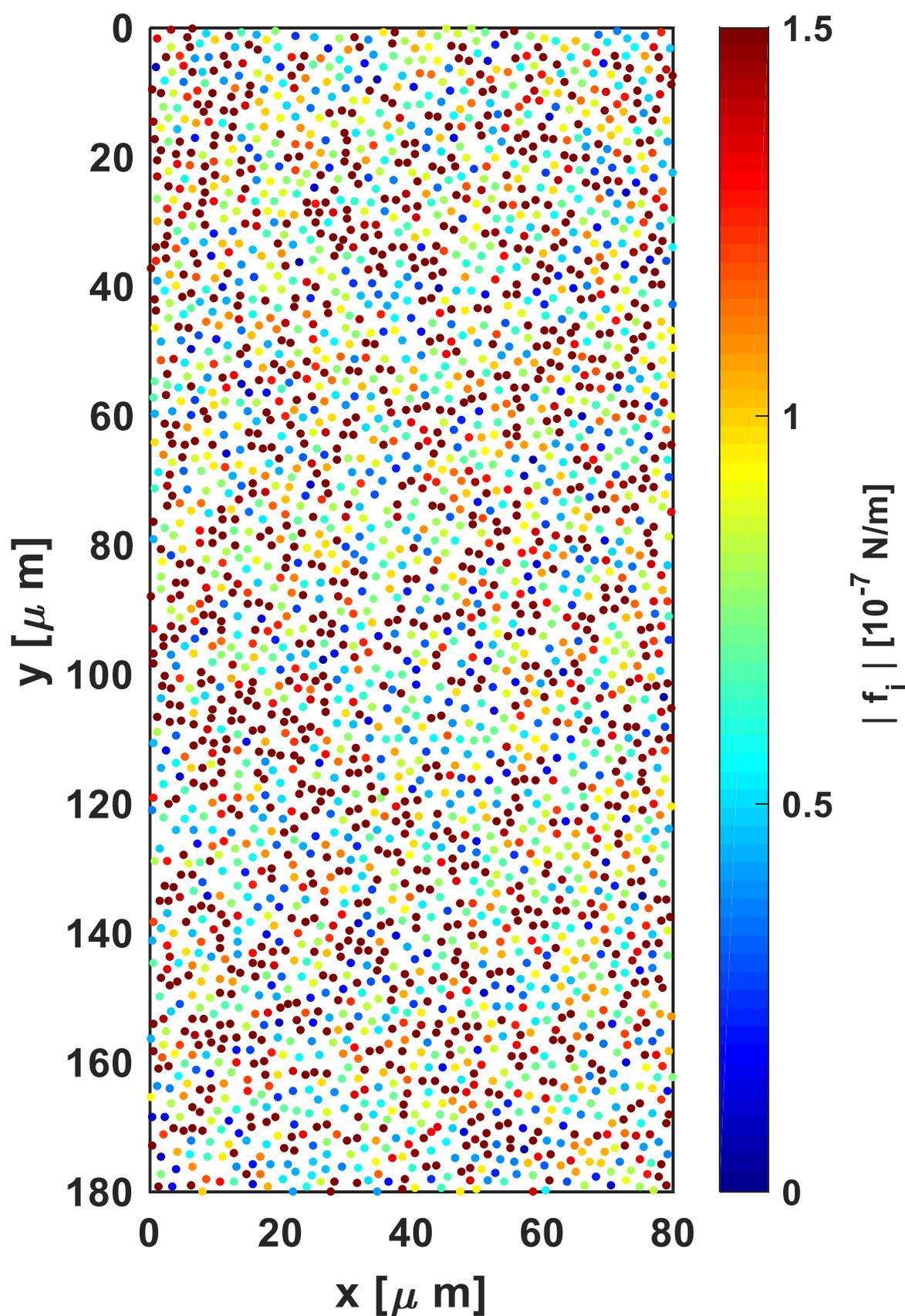
**Figura 6.11:** Representación esquemática de las magnitudes consideradas en el cálculo del término de interacción entre vórtices magnetoelástico,  $\mathbf{f}^{\text{ME}}(r_{ij}, \phi_{ij})$ , entre dos vórtices  $i$  y  $j$  (círculos amarillo y verde) separados por el vector de separación  $\mathbf{r}_{ij}$  (flecha púrpura). Las flechas negras indican la dirección de los ejes  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  de la estructura cristalina. Se resalta con una flecha azul el ángulo  $\phi_{ij}$  entre la dirección  $\mathbf{a}$  y el vector  $\mathbf{r}_{ij}$ .

vórtice  $i$  con el resto de los vórtices, es decir,

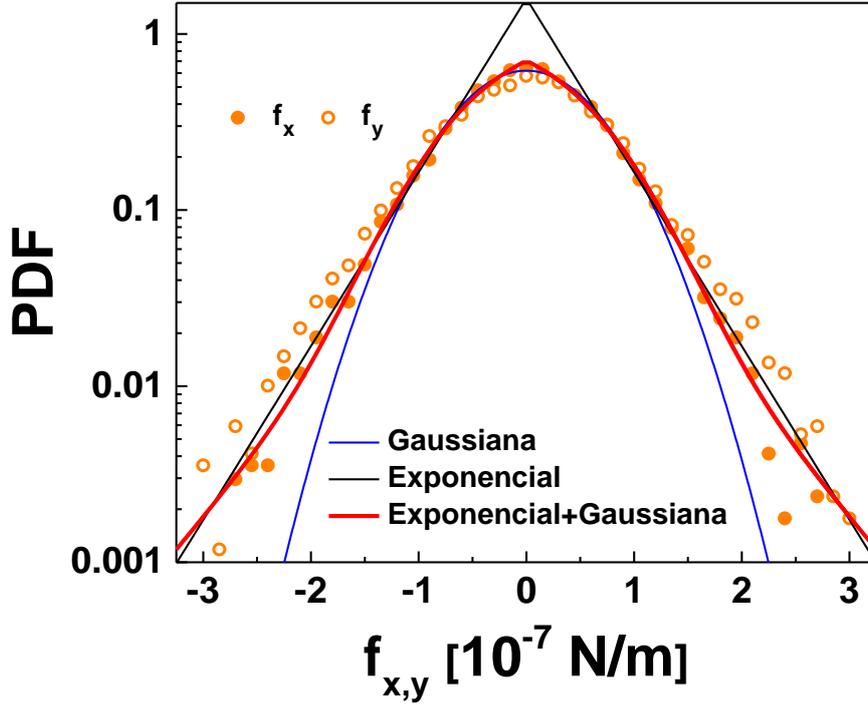
$$\mathbf{f}_i^{\text{ME}}(\mathbf{r}_i) = \sum_j \mathbf{f}^{\text{ME}}(r_{ij}, \phi_{ij}). \quad (6.6)$$

En la última expresión  $r_{ij}$  es la separación entre los vórtices  $i$  y  $j$  y  $\phi_{ij}$  el ángulo entre la dirección  $\mathbf{a}$  del cristal y el vector de separación entre los vórtices  $\mathbf{r}_{ij}$ . La fuerza de interacción magnetoelástica entre los vórtices  $i$  y  $j$ ,  $\mathbf{f}^{\text{ME}}(r_{ij}, \phi_{ij})$ , se calcula a partir de las expresiones de las ecuaciones 5.7 [127]. La Fig. 6.11 muestra un esquema de las magnitudes que hay que considerar para este cálculo considerando la alineación entre los vectores y la estructura cristalina del FeSe.

Para realizar estos cálculos se consideran las posiciones de los  $\sim 15000$  vórtices obtenidas de las imágenes de decoración a 5 G mostradas en el Capítulo 5. Consideramos  $\lambda(T_{\text{cong}} = T_{\text{irr}}) = 0.8 \mu\text{m}$  a partir de los datos de  $T_{\text{irr}}(5 \text{ G})$  mostrados en la Fig. 6.8 obtenidos mediante mediciones de transporte y magnetización (ver *caption* para más detalles).



**Figura 6.12:** Mapa del módulo de la fuerza de interacción entre vórtices nucleada a 5 G en una muestra de FeSe calculada considerando el término de interacción de London (isotrópico y de corto alcance) y el término de interacción magnetoelástica (anisotrópico y de largo alcance) con  $\eta = 0.1$ .

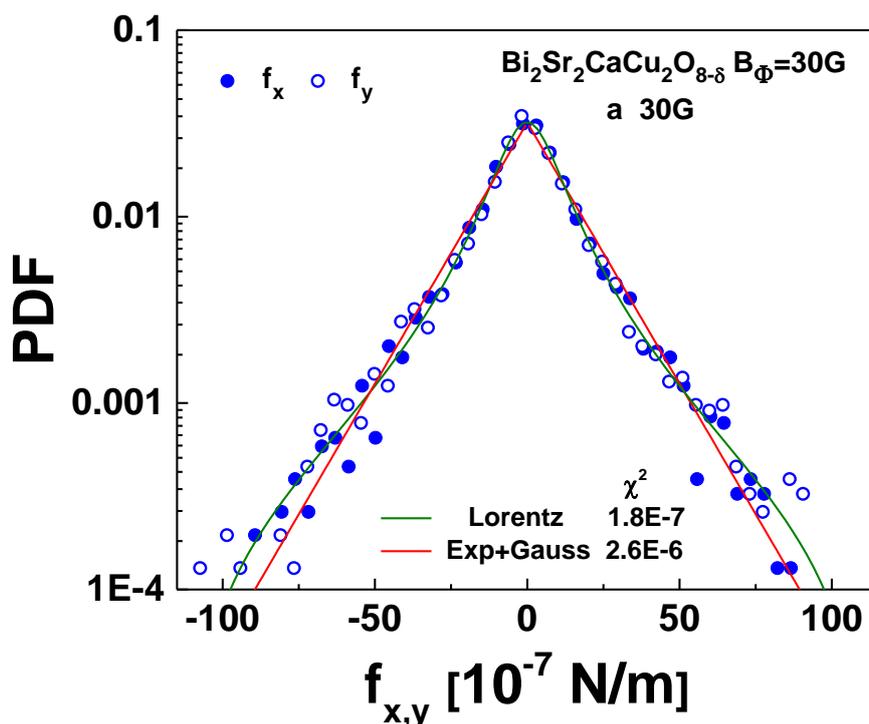


**Figura 6.13:** PDF de las componentes de la fuerza de interacción FeSe,  $f_x$  (puntos llenos) y  $f_y$  (puntos abiertos), calculadas considerando el término de interacción de London (isotrópico y de corto alcance) y el término de interacción magneto elástica (anisotrópica y de largo alcance) con  $\eta = 0.1$ . Las líneas presentan los ajustes de los datos con una función gaussiana  $\propto (1/\sigma_G) \cdot \exp(-x^2/2\sigma_G^2)$  (línea azul), una función exponencial  $\propto \exp(-x/C)$  (línea negra), y una suma de una exponencial y una gaussiana  $\propto C_1(1/\sigma_G) \cdot \exp(-x^2/2\sigma_G^2) + C_2 \exp(-x/cte)$  (curva roja), donde  $C$ ,  $C_1$  y  $C_2$  son constantes.

La Fig. 6.12 muestra un detalle con  $\sim 1000$  vórtices del mapa de  $|\mathbf{f}_i|$  para la estructura nucleada a 5 G en un área extendida de un cristal de FeSe sin maclas. Para minimizar los efectos de tamaño finito en el cálculo del término de la interacción de largo alcance  $\mathbf{f}_i^{\text{ME}}(\mathbf{r}_i)$ , en este caso la fuerza se calcula considerando la interacción de un vórtice con el resto de los miles de vórtices de la red. Es decir, en la sumatoria de la ecuación 6.6 no se considera un radio de *cut off* como es válido hacer en el término de London de corto alcance. Adicionalmente, para construir los histogramas de la distribución espacial de las fuerzas no se tienen en cuenta los valores provenientes de vórtices a una distancia de algunos  $a_0$  del borde de la imagen.

En este mapa se observa una distribución espacial de colores homogénea sin un patrón espacial particular. El valor medio  $|f|_{\text{mean}}$  para esta distribución es del mismo orden de magnitud que el observado en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con desorden puntual y casi un orden de magnitud mayor al observado en  $\text{NbSe}_2$  al mismo campo. Esto se debe a que  $\lambda(0)$  en FeSe es dos veces más grande que en  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  y  $\text{NbSe}_2$ .

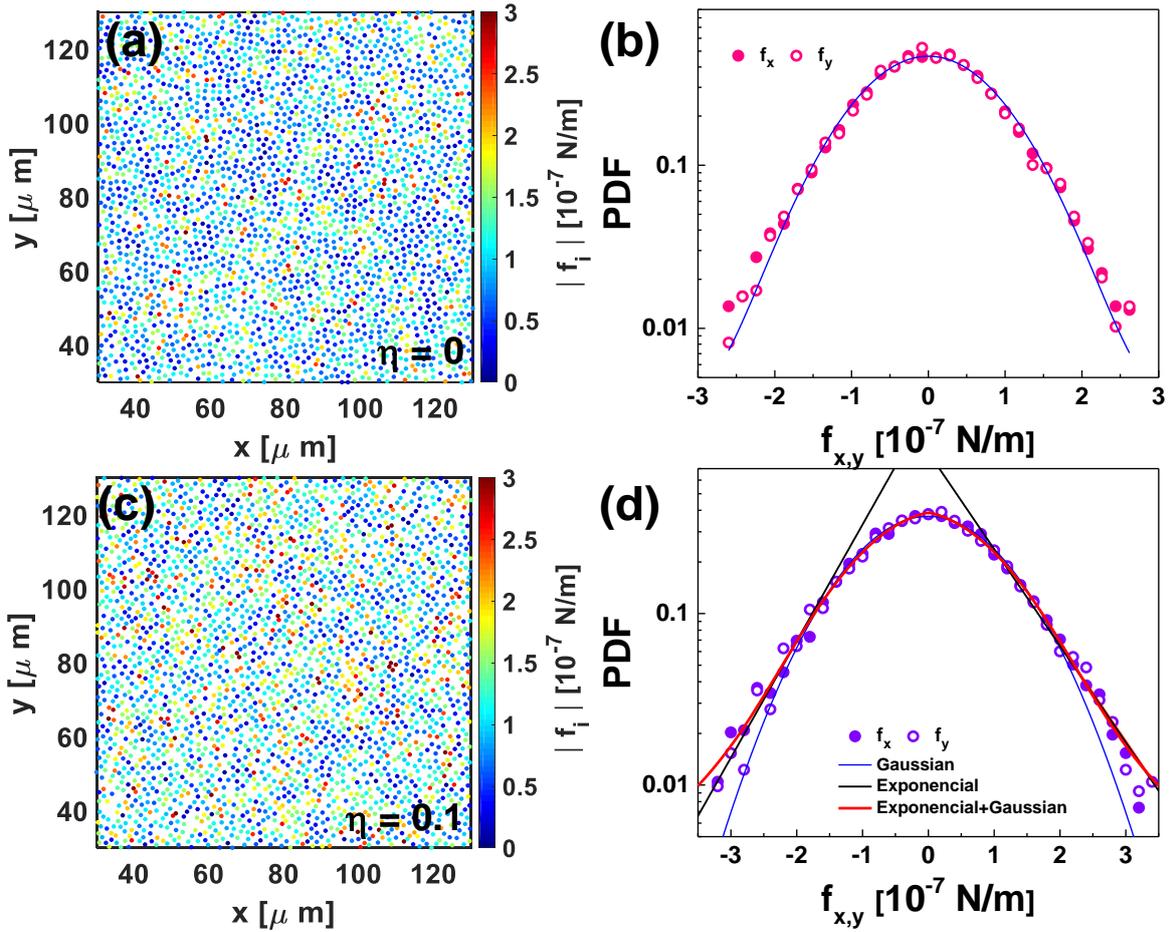
La Fig. 6.13 muestra las curvas de la PDF de las componentes de la fuerza de interacción: ambas son simétricas respecto al valor de moda igual a 0. Inspirándonos en



**Figura 6.14:** PDF de las componentes de la fuerza de interacción,  $f_x$  (puntos llenos) y  $f_y$  (puntos abiertos), para una estructura de vórtices nucleada a 30 G en una muestra de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub> con  $B_\phi = 30$  G. Se muestran los ajustes de los datos por una distribución lorentziana (curva verde) y una función compuesta por la suma de una función exponencial y una gaussiana (curva roja).

los resultados obtenidos en los materiales estudiados en las secciones previas, en esta figura se muestra el ajuste de la PDF con diferentes formas funcionales. En primer lugar, un ajuste gaussiano (línea azul) no es bueno para describir la PDF para valores intermedios y grandes de  $f_{x,y}$ . La PDF presenta colas que decaen más lentamente que una gaussiana a pesar de que el desorden en estas muestras es puntual. En segundo lugar, las colas a fuerzas grandes son bien ajustadas por una función exponencial (línea negra). En todo el rango de fuerzas, la forma funcional que mejor ajusta los datos experimentales es una función compuesta por la suma de una exponencial y una gaussiana (línea roja). Por lo tanto, el origen de las colas no gaussianas de las distribuciones de las fuerzas de interacción en FeSe está probablemente asociado a término de largo alcance y anisotrópico  $\mathbf{f}_i^{\text{ME}}(\mathbf{r}_i)$  que proviene del acople de la materia de vórtices con la propiedad magnetoelástica de este compuesto. Para afirmar esto último vamos a basarnos en dos evidencias adicionales.

Primero, recordamos que las componentes de la fuerza entre vórtices nucleados en Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub> con defectos columnares diluidos presenta colas no gaussianas. Más aún, como muestra el ejemplo de la Fig. 6.14 para una estructura de 30 G nucleada en una muestra con  $B_\phi = 30$  G, la función que mejor ajusta a los datos en este caso es una lorentziana (línea verde). Un ajuste con una función exponencial más gaussiana



**Figura 6.15:** Fuerzas de interacción entre vórtices calculada en redes de 8192 partículas simuladas considerando  $\eta = 0$  y 0.1. (a) Mapa del módulo de módulo y (b) PDF de las componentes de las fuerzas calculadas para una estructura simulada considerando la interacción isotrópica de corto alcance de London. (c) Mapa del módulo de módulo y (d) PDF de las componentes de las fuerzas calculadas para una estructura simulada considerando la interacción isotrópica de corto alcance de London y la interacción anisotrópica de largo alcance con  $\eta = 0.1$ . Los datos de la PDF de  $f_x$  y  $f_y$  se muestran con círculos cerrados y abiertos, respectivamente. Los ajustes mostrados corresponden a una función Gaussiana (línea azul), una función  $\propto \exp(-|f_{x,y}|/cte)$  (línea negra), y una función compuesta por la suma de una función Gaussiana y una función exponencial (línea roja).

como el que se encuentra en FeSe no ajusta tan bien los datos como una lorentziana ( $\chi^2 = 2.6 \times 10^{-6}$  contra  $1.8 \times 10^{-7}$ ). Adicionalmente, la función exponencial más gaussiana no describe el quiebre en los datos de la PDF observable a  $f_{x,y} \sim 40 \times 10^{-7}$ . Esta fenomenología se observó en los ajustes de la PDF de la interacción entre vórtices nucleados en  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  con defectos columnares diluidos a todos los campos estudiados. Por lo tanto, las colas exponenciales observadas en el caso de FeSe no parecerían deberse a la presencia de un potencial de anclaje fuerte en las muestras.

Segundo, del análisis de las configuraciones obtenidas en simulaciones de redes de vórtices nucleadas en FeSe (ver Capítulo 5 para detalles técnicos) para los casos de  $\eta = 0$  y 0.1 se puede concluir que las colas exponenciales se deben exclusivamente a considerar un término  $f^{EM}$  no nulo. La Fig. 6.15 muestra en los paneles (a) y (b)

los resultados de simulaciones para  $\eta = 0$ : la estructura no presenta deformaciones rómbicas y la PDF de  $f_{x,y}$  es bien ajustada por una función gaussiana en todo el rango de las fuerzas. En contraste, para  $\eta = 0.1$  la PDF tiene colas que decaen más lentamente que una gaussiana y son bien ajustadas por un decaimiento exponencial.

## 6.4. Conclusiones

La forma funcional de la distribución de las componentes de las fuerzas de interacción entre vórtices resulta de la interacción de los vórtices con el potencial de anclaje y el acople de los vórtices con las propiedades eléctricas y elásticas del material en el que nuclean. En el caso de muestras con defectos puntuales o correlacionados densos en los que la interacción entre vórtices se describe bien con la interacción usual de London, las PDF de  $f_{x,y}$  presentan distribuciones gaussianas centradas en cero que se ensanchan al aumentar  $B$ . Esta forma funcional es independiente de las características estructurales de la materia de vórtices ya que se observa tanto en estructuras policristalinas como en estructuras con un orden orientacional y posicional de largo alcance. En contraste, las distribuciones de  $f_{x,y}$  de estructuras nucleadas en muestras con defectos correlacionados diluidos tienen un decaimiento más lento que una gaussiana en el régimen de fuerzas grandes. El estudio de las fuerzas de interacción en sistemas modelos de redes de vórtices sugiere que este cambio en la forma funcional de las PDF de  $f_{x,y}$  está asociado a variaciones de la densidad de vórtices en distancias cortas. En las muestras con defectos puntuales la distribución espacial de los vórtices es uniforme en campos de visión extensos. Por el contrario, en las muestras con defectos columnares existen regiones donde los vórtices tienden a estar más cerca unos de otros y la fuerza de interacción entre ellos es mucho mayor a la de los demás vórtices. En última instancia, las colas no gaussianas que decaen algebraicamente para fuerzas extremas indican que las muestras presentan un desorden correlacionado fuerte.

Llamativamente, en el caso del FeSe las distribuciones de  $f_{x,y}$  también presentan colas no gaussianas a pesar de que las muestras tienen potenciales de anclaje puntuales. Sin embargo, la naturaleza de estas colas es exponencial. Los resultados de las simulaciones de dinámica molecular indican que este cambio en la forma funcional de las PDF de  $f_{x,y}$  resulta de la inclusión del término magnetoelástico en las fuerzas de interacción entre vórtices.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas a escala atómica y las características estructurales de la materia de vórtices nucleada en la familia de superconductores basados en FeSe. La combinación de las distintas técnicas experimentales (STM, XPS, decoración magnética y otras) y de simulación (DFT y dinámica de Langevin) utilizadas nos permitieron revelar el impacto de defectos atómicos en los estados electrónicos de esta familia de superconductores y cómo ciertas particularidades de estos estados afectan la simetría, fluctuaciones de densidad y fuerza de interacción entre los vórtices nucleados en estas muestras.

En las topografías de STM medidas en cristales de FeSe puro, dopados con S ( $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ), e irradiados con iones de K ( $\text{K}_x\text{FeSe}$ ) se detectan variaciones de la altura local aparente en sitios atómicos que se relacionan con diferentes tipos de defectos a nivel atómico. Las simulaciones de DFT realizadas durante esta tesis, considerando las interacciones intracapa de van der Waals y los momentos magnéticos de los átomos de Fe en el estado sAFM, permitieron cuantificar el impacto que tienen estos defectos en las propiedades estructurales y electrónicas de los átomos que los rodean.

Los defectos tipo *dumbbell* son ubicuos en los tres compuestos estudiados. Este defecto está asociado a una vacancia de Fe en el plano inmediatamente inferior al plano de Se en la última capa [1]. Éstos se detectan como pares de átomos de Se más brillantes en las topografías de STM y la densidad de átomos brillantes,  $\sim 2\%$ , es independiente de la temperatura tanto en la fase tetragonal como en la ortorrómbica. Esta densidad es siempre la misma independientemente de la cantidad de veces que fueron clivadas las muestras. Por lo tanto, es esperable que esta densidad de defectos aparezca en todas las capas de FeSe del volumen de la muestra.

Este nivel de defectos indica que la muestra presenta vacancias de Fe en el 1 % de sus sitios. Los resultados de simulaciones de DFT sugieren que una vacancia de Fe produce cambios meramente electrónicos en los átomos de su entorno y no produce una modificación de la distancia entre el Fe y el anión,  $z_{\text{Se}}$ , para los átomos de Se

vecinos al defecto. Un gran número de trabajos realizados previamente en calcogenuros y nicogenuros basados en Fe establecen que hay una correlación sistemática entre la  $T_c$  de estos compuestos y la distancia entre el ión y el anión [2]. La temperatura crítica es máxima para un valor óptimo de esta distancia. Puesto en contexto con esta evidencia, nuestros resultados de que  $z_{Se}$  no cambia en la vecindad de un defecto tipo *dumbbell* implican que estos defectos alteran localmente las nubes electrónicas de los átomos vecinos pero no modificarían la  $T_c$  del material ni siquiera a escala local. Es importante destacar en este punto que nuestras simulaciones consideran el caso en que estos defectos están muy diluidos, tal como se observa en monocristales de la familia de FeSe [115, 117, 203]. Debido a que en el caso de films delgados se observa que el material deja de ser superconductor si la densidad de defectos *dumbbell* es alta, sería interesante realizar simulaciones de DFT con una alta densidad de *dumbbells* para estudiar si en ese caso se modificaría localmente  $z_{Se}$  de tal forma de suprimir la superconductividad en esta familia de compuestos. Este es un problema muy interesante, pero muy costoso computacionalmente.

Otra conclusión muy importante que puede obtenerse de nuestras simulaciones de DFT es el número de átomos de Se y Fe vecinos a un *dumbbell* que tienen una nube electrónica significativamente modificada debido a la vacancia de Fe. Esta conclusión nos permitió entender cuantitativa y cualitativamente los detalles espectrales de la transferencia de carga electrónica medida directamente con XPS. Nuestros resultados de simulaciones indican que por cada vacancia de Fe se modifican las nubes electrónicas de 12 átomos de Se y 4 átomos de Fe, aunque en las topografías de STM sólo se detectan las protuberancias de las nubes electrónicas de 2 de los 12 átomos de Se. Por lo tanto, considerando la densidad de vacancias de Fe estimada a partir de la densidad de defectos tipo *dumbbell* en las topografías, los resultados de simulaciones de DFT sugieren que 12 % de los átomos de Se tienen un entorno electrónico diferente. Los resultados de XPS sugieren que la mayoría de los átomos de Se tiene un entorno electrónico pero una fracción apreciable tiene un entorno con una energía de ligadura mayor, es decir, presenta una deficiencia en la transferencia de carga del Fe. Esto se manifiesta mediante la necesidad de ajustar los picos de Se 3d por una componente principal más una componente secundaria cuya área bajo la curva representa el 14-15 % de todo el espectro, dependiendo del compuesto específico. Considerando la densidad de vacancias de Fe estimada en topografías STM de  $\sim 1$  % y que de acuerdo a nuestras simulaciones de DFT 12 átomos de Se ven afectadas sus nubes electrónicas por este defecto, proponemos que esta segunda componente en los espectros de XPS tiene origen en esta modificación del entorno electrónico asociado al defecto. El hecho de que el peso espectral de esta segunda componente es cercano al porcentaje de átomos de Se que ven afectada su transferencia de carga da sustento cuantitativo a esta propuesta.

En las muestras de  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  y  $\text{K}_x\text{FeSe}$  se detectaron depresiones locales de la altura

aparente con diferentes características. Los perfiles de altura de las topografías de STM medidas en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  presentan un máximo local en el sitio atómico de la depresión. Las simulaciones de DFT sugieren que estas depresiones se encuentran asociadas a sustituciones de átomos de S en el último plano de Se de la estructura cristalina y que las sustituciones en los demás planos de Se no se detectarían en las topografías de STM. Tomando en cuenta este último resultado, se estimó una concentración de átomos de S  $x = 0.028$  a partir de topografías STM, consistente con lo estimado con otras técnicas de volumen. A diferencia de los defectos tipo *dumbbell*, de acuerdo a las simulaciones una sustitución de un átomo de Se por uno de S no modifica significativamente las nubes electrónicas de los átomos a su alrededor. Esto sugiere que los átomos de Se en las muestras de FeSe y  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  tienen un entorno electrónico similar. Como la segunda componente del pico de Se 3d medida con XPS en  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  tiene el mismo peso espectral que en FeSe puro, poniendo en contexto todos estos resultados, los datos obtenidos en el sistema dopado con S dan más sustento a la interpretación de que esta segunda componente se debe a la modificación de las nubes electrónicas introducida por los defectos atómicos tipo *dumbbell*.

Un resultado interesante surge del análisis de los datos y simulaciones de las muestras de  $\text{K}_x\text{FeSe}$ . En éstas se observan depresiones de altura aparente con un mínimo absoluto, en contraste al caso de las depresiones en las muestras dopadas con S. De acuerdo a las simulaciones de DFT estos defectos se deben a vacancias de Se en el último plano que se generarían por la irradiación con iones de K. Este tipo de defecto modifica localmente los parámetros estructurales, particularmente aumenta localmente  $z_{\text{Se}}$  y también altera las nubes electrónicas de los 4 átomos de Se y 4 de Fe más cercanos al sitio de la vacancia. Sin embargo, estas deformaciones electrónicas y estructurales no se detectan en las topografías de STM porque tienen lugar en planos de Fe y Se inferiores que no contribuyen a la señal detectada con esta técnica. Por lo tanto, en este caso el resultado de las simulaciones es fundamental para entender las modificaciones estructurales y electrónicas que ocurren por debajo de la capa expuesta pero que se observan en STM como una depresión topográfica. Es muy interesante notar que el aumento de  $z_{\text{Se}}$  en el plano inferior al expuesto predicho por las simulaciones está en acuerdo con el aumento de temperatura crítica reportado al irradiar FeSe con K [3].

Todas estas propiedades electrónicas particulares del FeSe puestas de manifiesto en los estudios realizados en los capítulos 3 y 4 de esta tesis dan indicio de que este es un sustrato en el que la materia de vórtices va a nuclearse acoplándose fuertemente con propiedades electrónicas no convencionales, que a su vez inducen propiedades elásticas del sustrato que son poco comunes. En particular, el efecto magnetoelástico que presenta la familia FeSe es de importante intensidad  $\eta$  ya que las propiedades electrónicas particulares de este material producen que  $(dT_c/dP)^2 \propto \eta$  tenga uno de los valores más grandes encontrados en los superconductores en general.

La caracterización de las propiedades estructurales de la materia de vórtices en campos de visión con miles de vórtices en muestras de FeSe sin maclas revela que la estructura de vórtices es policristalina con un orden orientacional de casi largo alcance débil y una simetría hexagonal con distorsiones rómbicas. A pesar de que esta estructura es muy desordenada, posee un orden oculto de hiperuniformidad desordenada isotrópica clase III. La comparación de estos resultados con los obtenidos en el estudio de la materia de vórtices desordenada en NbSe<sub>2</sub> que presenta una hiperuniformidad clase II u ordenada indica que la clase de hiperuniformidad y las deformaciones rómbicas observadas en la materia de vórtices en FeSe se deben al acople de los vórtices con las propiedades electrónicas y estructurales de las muestras.

El estudio comparativo sobre las fuerzas de interacción entre vórtices nucleados en cristales de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub>, NbSe<sub>2</sub> y FeSe reveló que la forma funcional de las componentes de la fuerza de interacción es un indicador del acople de la materia de vórtices con el desorden y las propiedades electrónicas y elásticas del sustrato. En materiales cuya interacción entre vórtices se describe adecuadamente con la interacción de London y cuyas muestras presentan desorden puntual, las distribuciones de  $f_{x,y}$  se ajustan adecuadamente por una distribución gaussiana centrada en cero que se ensancha al aumentar la densidad de vórtices. Esta forma funcional se observa tanto en estructuras de vórtices monocristalinas como policristalinas.

Para estructuras de vórtices nucleadas en muestras con centros de anclaje columnares diluidos o con un efecto magnetoelástico relevante, la estructura de vórtices presenta colas no gaussianas para fuerzas de interacción grandes. Sin embargo, el decaimiento en ambos casos no sigue la misma forma funcional. En el caso de un material tal que la interacción entre vórtices es la usual de London pero el desorden es correlacionado y fuerte las colas son lorentzianas. En contraste, en el caso del FeSe con un fuerte acople magnetoelástico de la red de vórtices con la muestra, la interacción entre vórtices tiene un término anisotrópico de largo alcance que produce colas exponenciales que decaen más lentamente que una gaussiana para valores grandes de las fuerzas. En conclusión, la forma funcional de las distribuciones de las fuerzas puede usarse como un indicador de la naturaleza del desorden y las propiedades electrónicas y elásticas de las muestras en las que se nuclea la materia de vórtices.

# Bibliografía

- [1] Huang, D., Webb, T. A., Song, C.-L., Chang, C.-Z., Moodera, J. S., Kaxiras, E., *et al.* Dumbbell defects in FeSe films: A scanning tunneling microscopy and first-principles investigation. *Nano Letters*, **16** (7), 4224–4229, 2016. URL <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01163>, pMID: 27282020. xvii, 66, 67, 68, 98, 99, 104, 106, 116, 118, 124, 125, 128, 129, 130, 132, 144, 221
- [2] Norman, M. R. High-temperature superconductivity in the iron pnictides. *Physics*, **1**, 1–5, Sep 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.1.21>. xix, xxi, 9, 10, 11, 222
- [3] Mogensen, G. A. Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Instituto Balseiro, UNCuyo. 2022. xix, xxi, 69, 70, 71, 144, 223
- [4] Kamerlingh Onnes, H. Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden. v. 12,n.<sup>o</sup> 121-132;v. 121-132. Kamerlingh Onnes laboratorium, Rijksuniversiteit., 1913. URL <https://books.google.com.ar/books?id=UXXkAAAAMAAJ>. 1, 5
- [5] Meissner, W., Ochsenfeld, R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, **21**, 787–788, Nov 1933. URL <https://doi.org/10.1007/BF01504252>. 1
- [6] Tinkham, M. Introduction to Superconductivity. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2004. URL <https://books.google.com.ar/books?id=VpUk3NfwDIkC>. 1, 2, 5, 7, 22, 146, 172, 176, 198, 202
- [7] London, F., London, H., Lindemann, F. A. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, **149** (866), 71–88, 1935. URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1935.0048>. 1
- [8] Landau, L. D., Ginzburg, V. L. On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **20**, 1064, 1950. URL <http://cds.cern.ch/record/486430>. 2

- [9] Abrikosov, A. A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Sov. Phys. JETP*, **5**, 1174–1182, 1957. [2](#), [4](#), [5](#)
- [10] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, **108**, 1175–1204, Dec 1957. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>. [2](#)
- [11] Landau, L. D. On the theory of phase transitions. I. *Phys. Z. Sowjet.*, **11**, 26, 1937. URL <http://cds.cern.ch/record/480039>. [2](#)
- [12] Cooper, L. N. Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. *Phys. Rev.*, **104**, 1189–1190, Nov 1956. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.104.1189>. [2](#)
- [13] Gor'kov, L. P. Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity. *Sov. Phys. - JETP (Engl. Transl.); (United States)*. URL <https://www.osti.gov/biblio/7264935>. [2](#)
- [14] Fischer, O., Kugler, M., Maggio-Aprile, I., Berthod, C., Renner, C. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 353–419, Mar 2007. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.353>. [2](#), [3](#), [31](#)
- [15] Watanabe, T., Nohara, M., Hanaguri, T., Takagi, H. Anisotropy of the superconducting gap of the borocarbide superconductor  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  with ultrasonic attenuation. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 147002, Apr 2004. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.147002>. [3](#)
- [16] Bednorz, J. G., Müller, K. A. Possible high- $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **64**, 189–193, Jun 1986. URL <https://doi.org/10.1007/BF01303701>. [3](#)
- [17] Suhl, H., Matthias, B. T., Walker, L. R. Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 552–554, Dec 1959. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.3.552>. [4](#)
- [18] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T. e. a. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, **410**, 63–64, March 2001. URL <https://www.nature.com/articles/35065039>. [4](#)
- [19] Matthias, B. T., Geballe, T. H., Compton, V. B. Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 1–22, Jan 1963. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.35.1>. [5](#)

- [20] Eisenstein, J. Superconducting elements. *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 277–291, Jul 1954. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.26.277>. 5
- [21] Abdel-Hafeez, M., Zhang, Y.-Y., Cao, Z.-Y., Duan, C.-G., Karapetrov, G., Pudalov, V. M., *et al.* Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide. *Phys. Rev. B*, **91**, 165109, Apr 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.165109>. 5, 146, 149
- [22] Abdel-Hafeez, M., Ge, J., Vasiliev, A. N., Chareev, D. A., Van de Vondel, J., Moshchalkov, V. V., *et al.* Temperature dependence of lower critical field  $H_{c1}$ (T) shows nodeless superconductivity in FeSe. *Phys. Rev. B*, **88**, 174512, Nov 2013. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.174512>. 5
- [23] Lei, H., Hu, R., Petrovic, C. Critical fields, thermally activated transport, and critical current density of  $\beta$ -FeSe single crystals. *Phys. Rev. B*, **84**, 014520, Jul 2011. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.014520>. 5, 146
- [24] Fasano, Y., Menghini, M., de la Cruz, F., Paltiel, Y., Myasoedov, Y., Zeldov, E., *et al.* Order-disorder phase transition in NbSe<sub>2</sub>: Absence of amorphous vortex matter. *Phys. Rev. B*, **66**, 020512, Jul 2002. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.020512>. 5
- [25] Kaul, E., Nieva, G. Oxygen doping effects on the magnetization of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  single crystalline system in the mixed state. *Physica C: Superconductivity*, **341-348**, 1343–1344, 2000. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453400008728>. 5, 9
- [26] Essmann, U., Träuble, H. The direct observation of individual flux lines in type-II superconductors. *Physics Letters A*, **24** (10), 526–527, 1967. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960167908195>. 6, 43
- [27] Blatter, G., Feigel'man, M. V., Geshkenbein, V. B., Larkin, A. I., Vinokur, V. M. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1125–1388, Oct 1994. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.66.1125>. 6
- [28] Giamarchi, T., Doussal, P. L. Statics and dynamics of disordered elastic systems. *arXiv: Disordered Systems and Neural Networks*, 1997. 7
- [29] Sánchez, J. A., Maldonado, R. C., Bolecek, N. R. C., Rumi, G., Pedrazzini, P., Dolz, M. I., *et al.* Unveiling the vortex glass phase in the surface and volume of a type-II superconductor. *Computer Physics Communications*, **2** (143), 1–11, 2019. URL <https://rdcu.be/cRYKi>. 7, 42, 46, 153, 154, 180

- [30] Llorens, J. B., Guillamón, I., Serrano, I. G., Córdoba, R., Sesé, J., De Teresa, J. M., *et al.* Disordered hyperuniformity in superconducting vortex lattices. *Phys. Rev. Research*, **2**, 033133, Jul 2020. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.033133>. 159, 163
- [31] Puig, J., Elías, F., Aragón Sánchez, J., Cortés Maldonado, R., Rumi, G., Nieva, G., *et al.* Anisotropic suppression of hyperuniform of elastic systems in media with planar disorder. *Communications Materials*, **3**, 1–9, May 2022. URL <https://www.nature.com/articles/s43246-022-00250-6>. 7, 159, 192
- [32] Le Doussal, P., Giamarchi, T. Moving glass theory of driven lattices with disorder. *Phys. Rev. B*, **57**, 11356–11403, May 1998. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.11356>. 7
- [33] Crabtree, G. W., Nelson, D. R. Vortex physics in high-temperature superconductors. *Physics Today*, **50** (4), 38–45, 1997. URL <https://doi.org/10.1063/1.881715>. 7
- [34] Sánchez, J., Rumi, G., Maldonado, R. e. a. Non-gaussian tail in the force distribution: a hallmark of correlated disorder in the host media of elastic objects. *Scientific Reports*, **10**, Nov 2020. URL <https://www.nature.com/articles/s41598-020-76529-w>. 7, 197
- [35] Fasano, Y. Tesis Carrera de Doctorado en Física, Instituto Balseiro, UNCuyo. 2003. 8, 44
- [36] Pastoriza, H., Goffman, M. F., Arribére, A., de la Cruz, F. First order phase transition at the irreversibility line of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2951–2954, May 1994. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.2951>. 7
- [37] Klein, T., Joumard, I., Blanchard, S. e. a. A Bragg glass phase in the vortex lattice of a type-II superconductor. *Nature*, **413**, 404–406, Sep 2001. URL <https://www.nature.com/articles/35096534>. 7
- [38] Khaykovich, B., Konczykowski, M., Zeldov, E., Doyle, R., Majer, D., Kes, P., *et al.* Vortex-matter phase transitions in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ : Effects of weak disorder. *Physical Review B*, **56** (2), 4, 1997. 7
- [39] Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M., Kawamura, R., Yanagi, H., Kamiya, T., *et al.* Iron-based layered superconductor:  $\text{LaOFeP}$ . *Journal of the American Chemical Society*, **128** (31), 10012–10013, 2006. URL <https://doi.org/10.1021/ja063355c>, pMID: 16881620. 8

- [40] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., Hosono, H. Iron-based layered superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, **130** (11), 3296–3297, 2008. URL <https://doi.org/10.1021/ja800073m>, pMID: 18293989. 8, 9, 10, 20
- [41] Tapp, J. H., Tang, Z., Lv, B., Sasmal, K., Lorenz, B., Chu, P. C. W., *et al.*  $\text{LiFeAs}$ : An intrinsic  $\text{FeAs}$ -based superconductor with  $T_c = 18$  K. *Phys. Rev. B*, **78**, 060505, Aug 2008. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.060505>. 8, 10
- [42] Pitcher, M. J., Parker, D. R., Adamson, P., Herkelrath, S. J. C., Boothroyd, A. T., Ibberson, R. M., *et al.* Structure and superconductivity of  $\text{LiFeAs}$ . *Chem. Commun.*, págs. 5918–5920, 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B813153H>.
- [43] Wang, X., Liu, Q., Lv, Y., Gao, W., Yang, L., Yu, R., *et al.* The superconductivity at 18 K in  $\text{LiFeAs}$  system. *Solid State Communications*, **148** (11), 538–540, 2008. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109808005851>. 8, 10
- [44] Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 107006, Sep 2008. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.107006>. 8, 10
- [45] Wang, C., Li, L., Chi, S., Zhu, Z., Ren, Z., Li, Y., *et al.* Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ . *EPL (Europhysics Letters)*, **83** (6), 67006, sep 2008. URL <https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/67006>. 8, 10, 20
- [46] Hsu, F.-C., Luo, J.-Y., Yeh, K.-W., Chen, T.-K., Huang, T.-W., Wu, P. M., *et al.* Superconductivity in the  $\text{PbO}$ -type structure  $\alpha\text{-FeSe}$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105** (38), 14262–14264, 2008. URL <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0807325105>. 9, 10
- [47] Mazin, I. Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, **464**, 183–186, March 2010. URL <https://www.nature.com/articles/nature08914>. 9
- [48] Hirschfeld, P. J., Korshunov, M. M., Mazin, I. I. Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors. *Reports on Progress in Physics*, **74** (12), 124508, oct 2011. URL <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/12/124508>.
- [49] Chubukov, A. Pairing mechanism in Fe-based superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **3** (1), 57–92, 2012. URL <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125055>. 9

- [50] Cuk, T., Zocco, D. A., Eisaki, H., Struzhkin, V., Grosche, F. M., Maple, M. B., *et al.* Signatures of pressure-induced superconductivity in insulating  $\text{Bi}_{1.98}\text{Sr}_{2.06}\text{Y}_{0.68}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Phys. Rev. B*, **81**, 184509, May 2010. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.184509>. 9
- [51] de la Cruz, C., Huang, Q., Lynn, J. W., Li, J., Ratcliff II, W., Zarestky, J. L., *et al.* Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  systems. *Nature*, **453**, 899–902, 2008. URL <https://www.nature.com/articles/nature07057>. 9
- [52] Feiner, L. F., Jefferson, J. H., Raimondi, R. Effective single-band models for the high- $T_c$  cuprates. i. coulomb interactions. *Phys. Rev. B*, **53**, 8751–8773, Apr 1996. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.8751>. 9
- [53] Ren, Z. A., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Che, G. C., Dong, X. L., *et al.* Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound  $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Materials Research Innovations*, **12** (3), 105–106, 2008. URL <https://doi.org/10.1179/143307508X333686>. 10
- [54] Wei, Z., Li, H., Hong, W., Lv, Z., Wu, H., Guo, X., *et al.* Superconductivity at 57.3 K in La-doped iron-based layered compound  $\text{Sm}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **21**, 213–215, July 2008. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-008-0327-y>. 10
- [55] Korotkov, N. Y., Frolov, K. V., Lyubutin, I. S., Khlybov, E. P., Pudalov, V. M. Mössbauer study of a new superconductor  $\text{GdOFeAs}$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**, 2877–2879, July 2013. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-013-2211-7>. 10
- [56] Bos, J.-W. G., Penny, G. B. S., Rodgers, J. A., Sokolov, D. A., Huxley, A. D., Attfield, J. P. High pressure synthesis of late rare earth  $\text{RFeAs}(\text{O},\text{F})$  superconductors;  $\text{R} = \text{Tb}$  and  $\text{Dy}$ . *Chem. Commun.*, págs. 3634–3635, 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B808474B>. 10
- [57] Torikachvili, M. S., Bud'ko, S. L., Ni, N., Canfield, P. C. Pressure induced superconductivity in  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 057006, Jul 2008. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.057006>. 10
- [58] Lee, S., Roh, S., Seo, Y.-S., Lee, M., Jung, E., Ok, J. M., *et al.* Temperature-dependent optical properties of self-doped superconducting Fe-pnictide,  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, **31** (44), 445602, aug 2019. URL <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab31cd>. 10

- [59] Alireza, P. L., Ko, Y. T. C., Gillett, J., Petrone, C. M., Cole, J. M., Lonzarich, G. G., *et al.* Superconductivity up to 29 K in SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> at high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (1), 012208, dec 2008. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/1/012208>. 10
- [60] Albedah, M. A., Stadnik, Z. M., Fedoryk, O., Liu, Y.-B., Cao, G.-H. Magnetic properties of EuFeAs<sub>2</sub> and the 14 K superconductor EuFe<sub>0.97</sub>Ni<sub>0.03</sub>As<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **503**, 166603, 2020. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885320300214>. 10
- [61] Parker, D. R., Pitcher, M. J., Baker, P. J., Franke, I., Lancaster, T., Blundell, S. J., *et al.* Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs. *Chem. Commun.*, págs. 2189–2191, 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B818911K>. 10
- [62] Lai, X., Zhang, H., Wang, Y., Wang, X., Zhang, X., Lin, J., *et al.* Observation of superconductivity in tetragonal FeS. *Journal of the American Chemical Society*, **137** (32), 10148–10151, 2015. URL <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06687>, pMID: 26244711. 10, 89, 90
- [63] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., Takano, Y. FeTe as a candidate material for new iron-based superconductor. *Physica C: Superconductivity*, **469** (15), 1027–1029, 2009. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409002135>, proceedings of the 21st International Symposium on Superconductivity (ISS 2008). 10
- [64] Aswathy, P. M., Anooja, J. B., Sarun, P. M., Syamaprasad, U. An overview on iron based superconductors. *Superconductor Science and Technology*, **23** (7), 073001, jun 2010. URL <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/7/073001>. 10
- [65] Matsuura, K., Mizukami, Y., Arai, Y., Sugimura, Y., Maejima, N., Machida, A., *et al.* Maximizing  $T_c$  by tuning nematicity and magnetism in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> superconductors. *Nature Communications*, **8**, 6, 2017. URL <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01277-x>. 10, 13, 187
- [66] Guo, J., Jin, S., Wang, G., Wang, S., Zhu, K., Zhou, T., *et al.* Superconductivity in the iron selenide K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). *Phys. Rev. B*, **82**, 180520, Nov 2010. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.180520>. 10
- [67] Liu, Y., Wang, G., Ying, T., Lai, X., Jin, S., Liu, N., *et al.* Understanding doping, vacancy, lattice stability, and superconductivity in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. *Advanced*

- Science*, **3** (10), 1600098, 2016. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/advs.201600098>. 10, 69
- [68] Izumi, M., Zheng, L., Sakai, Y., Goto, H., Sakata, M., Nakamoto, Y., *et al.* Emergence of double-dome superconductivity in ammoniated metal-doped FeSe. *Scientific Reports*, **5**, 9477, Apr 2015. 10
- [69] Shi, M. Z., Wang, N. Z., Lei, B., Ying, J. J., Zhu, C. S., Sun, Z. L., *et al.* FeSe-based superconductors with a superconducting transition temperature of 50 K. *New Journal of Physics*, **20** (12), 123007, dec 2018. URL <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aaf312>. 10
- [70] Dai, P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **87**, 855–896, Aug 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.87.855>. 10
- [71] Yi, M., Lu, D., Chu, J.-H., Analytis, J. G., Sorini, A. P., Kemper, A. F., *et al.* Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> above the spin density wave transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **108** (17), 6878–6883, 2011. URL <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1015572108>. 11
- [72] Fernandes, R., Chubukov, A., Schmalian, J. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nature Physics*, **10**, 97–104, 2014. URL <https://www.nature.com/articles/nphys2877>. 11
- [73] Margadonna, S., Takabayashi, Y., McDonald, M. T., Kasperkiewicz, K., Mizuguchi, Y., Takano, Y., *et al.* Crystal structure of the new FeSe<sub>1-x</sub> superconductor. *Chem. Commun.*, págs. 5607–5609, 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B813076K>. 11, 12, 22, 63, 65, 69, 70, 105, 145, 146, 175
- [74] Büchner, B., Hess, C. Vital clues from a basic compound. *Nature Materials*, **8**, 615–616, 2009. URL <https://www.nature.com/articles/nmat2501>. 11
- [75] Böhmer, A. E., Kreisel, A. Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **30** (2), 023001, dec 2017. URL <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa9caa>. 105
- [76] Chen, T., Yi, M., Dai, P. Electronic and magnetic anisotropies in FeSe family on iron-based superconductors. *Frontiers in Physics*, **8** (314), 1–7, 2020. URL <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphy.2020.00314/full>. 11

- [77] Amigó, M. L. Tesis de Carrera de Doctorado en Física, Instituto Balseiro, UNCuyo. 2017. [12](#), [13](#), [69](#), [70](#), [113](#)
- [78] Lochner, F., Eremin, I. M., Hickel, T., Neugebauer, J. Ab initio study of the structural response to magnetic disorder and van der Waals interactions in FeSe. *Phys. Rev. B*, **103**, 054506, Feb 2021. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.054506>. [12](#), [58](#), [104](#), [105](#), [106](#), [109](#), [111](#), [112](#), [113](#)
- [79] Amigó, M. L., Crivillero, V. A., Franco, D. G., Nieva, G. Multiband character of  $\beta$ -FeSe: Angular dependence of the magnetoresistance and upper critical field. *Journal of Physics: Conference Series*, **568** (2), 022005, dec 2014. URL <https://doi.org/10.1088/1742-6596/568/2/022005>. [11](#), [62](#), [63](#), [83](#), [145](#)
- [80] McQueen, T. M., Williams, A. J., Stephens, P. W., Tao, J., Zhu, Y., Ksenofontov, V., *et al.* Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor Fe<sub>1.01</sub>Se. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 057002, Jul 2009. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.057002>. [12](#)
- [81] Muratov, A., Sadakov, A., Gavrilkin, S., Prishchepa, A., Epifanova, G., Chareev, D., *et al.* Specific heat of FeSe: Two gaps with different anisotropy in superconducting state. *Physica B: Condensed Matter*, **536**, 785–789, 2018. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452617307743>. [13](#)
- [82] Imai, T., Ahilan, K., Ning, F. L., McQueen, T. M., Cava, R. J. Why does undoped FeSe become a high- $T_c$  superconductor under pressure? *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 177005, Apr 2009. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.177005>. [13](#)
- [83] Watson, M. D., Yamashita, T., Kasahara, S., Knafo, W., Nardone, M., Béard, J., *et al.* Dichotomy between the hole and electron behavior in multiband superconductor FeSe probed by ultrahigh magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 027006, Jul 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.027006>. [13](#), [15](#), [17](#), [62](#), [63](#)
- [84] Suguru, H., Kohei, M., Kousuke, I., Hao, W., Yuta, M., Tatsuya, W., *et al.* Nematic quantum critical point without magnetism in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **113** (29), 8139–8143, 2016. URL <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1605806113>. [13](#), [187](#)
- [85] Watson, M. D., Kim, T. K., Haghighirad, A. A., Blake, S. F., Davies, N. R., Hoesch, M., *et al.* Suppression of orbital ordering by chemical pressure in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>. *Phys. Rev. B*, **92**, 121108, Sep 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.121108>. [14](#), [15](#), [16](#), [17](#)

- [86] Rhodes, L., Eschring, M., Kim, T., Watson, M. FeSe and the missing electron pocket problem. *Frontiers in Physics*, **10**, 859017, May 2022. URL <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphy.2022.859017/full>. 14, 15, 16, 19, 23, 104
- [87] Suzuki, Y., Shimojima, T., Sonobe, T., Nakamura, A., Sakano, M., Tsuji, H., *et al.* Momentum-dependent sign inversion of orbital order in superconducting FeSe. *Phys. Rev. B*, **92**, 205117, Nov 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.205117>. 15
- [88] Huang, W., Lin, H., Zheng, C., Yin, Y., Chen, X., Ji, S.-H. Superconducting FeSe monolayer with millielectronvolt Fermi energy. *Phys. Rev. B*, **103**, 094502, Mar 2021. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.094502>. 15
- [89] Coldea, A. I., Watson, M. D. The key ingredients of the electronic structure of FeSe. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **9** (1), 125–146, 2018. URL <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-033117-054137>. 15, 18, 23
- [90] Rhodes, L. C., Watson, M. D., Haghighirad, A. A., Eschrig, M., Kim, T. K. Strongly enhanced temperature dependence of the chemical potential in FeSe. *Phys. Rev. B*, **95**, 195111, May 2017. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.195111>. 15
- [91] Watson, M. D., Haghighirad, A. A., Rhodes, L. C., Hoesch, M., Kim, T. K. Electronic anisotropies revealed by detwinned angle-resolved photo-emission spectroscopy measurements of FeSe. *New Journal of Physics*, **19** (10), 103021, oct 2017. URL <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa8a04>. 16, 17
- [92] Rhodes, L. C., Watson, M. D., Haghighirad, A. A., Evtushinsky, D. V., Kim, T. K. Revealing the single electron pocket of FeSe in a single orthorhombic domain. *Phys. Rev. B*, **101**, 235128, Jun 2020. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.235128>. 15, 17
- [93] Shimojima, T., Motoyui, Y., Taniuchi, T., Bareille, C., Onari, S., Kontani, H., *et al.* Discovery of mesoscopic nematicity wave in iron-based superconductors. *Science*, **373** (6559), 1122–1125, 2021. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.abd6701>. 15
- [94] Hoesch, M., Kim, T. K., Dudin, P., Wang, H., Scott, S., Harris, P., *et al.* A facility for the analysis of the electronic structures of solids and their surfaces

- by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, **88** (1), 013106, 2017. URL <https://doi.org/10.1063/1.4973562>. 15
- [95] Huh, S. S., Seo, J. J., Kim, B. S., *et al.* Absence of Y-pocket in 1-Fe Brillouin zone and reversed orbital occupation imbalance in FeSe. *Communications Physics*, **3** (52), 52, Feb 2020. URL <https://www.nature.com/articles/s42005-020-0319-1>. 17, 18, 23
- [96] Fedorov, A., Yaresko, T. K., A. Kim, Kushnirenko, Y., Haubold, E., Wolf, T., Hoesch, M., *et al.* Effect of nematic ordering on electronic structure of FeSe. *Scientific reports*, **3**, 52, oct 2016. URL <https://www.nature.com/articles/srep36834>. 18
- [97] Yi, M., Pfau, H., Zhang, Y., He, Y., Wu, H., Chen, T., *et al.* Nematic energy scale and the missing electron pocket in FeSe. *Phys. Rev. X*, **9**, 041049, Dec 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.9.041049>. 19, 23
- [98] Cai, C., Han, T. T., Wang, Z. G., Chen, L., Wang, Y. D., Xin, Z. M., *et al.* Anomalous spectral weight transfer in the nematic state of iron-selenide superconductor. *Chinese Physics B*, **29** (7), 077401, aug 2020. URL <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab90ec>. 19, 23
- [99] Katayama, N., Ji, S., Louca, D., Lee, S., Fujita, M., J. Sato, T., *et al.* Investigation of the spin-glass regime between the antiferromagnetic and superconducting phases in  $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, **79** (11), 113702, 2010. URL <https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.113702>. 20
- [100] Margadonna, S., Takabayashi, Y., Ohishi, Y., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Kagayama, T., *et al.* Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ( $T_c = 37$  K). *Phys. Rev. B*, **80**, 064506, Aug 2009. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.064506>. 20, 111, 113, 115
- [101] Medvedev, S., McQueen, T. M., Troyan, I. A., Palasyuk, T., Eremets, M. I., Cava, R. J., *et al.* Electronic and magnetic phase diagram of  $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$  with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nature Materials*, **8** (8), 630–633, Aug 2009. URL <https://doi.org/10.1038/nmat2491>. 20, 145, 146
- [102] Ying, T. P., Chen, X. L., Wang, G., Jin, S. F., Zhou, T. T., Lai, X. F., *et al.* Observation of superconductivity at 30~46 K in  $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (A=Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb and Eu). *Scientific Repots*, **2** (426), May 2012. URL <https://www.nature.com/articles/srep00426>. 20

- [103] Hrovat, M. c. v. M., Jeglič, P., Klanjšek, M., Hatakeda, T., Noji, T., Tanabe, Y., *et al.* Enhanced superconducting transition temperature in hyper-interlayer-expanded FeSe despite the suppressed electronic nematic order and spin fluctuations. *Phys. Rev. B*, **92**, 094513, Sep 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.094513>. 20
- [104] Wang, Q.-Y., Li, Z., Zhang, W.-H., Zhang, Z.-C., Zhang, J.-S., Li, W., *et al.* Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>. *Chinese Physics Letters*, **29** (3), 037402, mar 2012. URL <https://doi.org/10.1088/0256-307x/29/3/037402>. 20
- [105] Sun, Y., Zhang, W., Xing, Y., Li, F., Zhao, Y., Xia, Z., *et al.* High temperature superconducting FeSe films on SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Scientific reports*, **4** (6040), Aug 2014. URL <https://www.nature.com/articles/srep06040>. 20
- [106] Ge, J.-J., Liu, Z.-L., Liu, C., Gao, C.-L., Qian, D., Xue, Q.-K., *et al.* Superconductivity above 100 K in single layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials*, **14**, 285–289, Nov 2015. URL <https://www.nature.com/articles/nmat4153>. 20
- [107] Miyata, Y., Nakayama, K., Sugawara, K., Sato, T., T., T. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films. *Nature Materials*, **14**, 775–779, Jun 2015. URL <https://rdcu.be/cU11I>. 20, 94
- [108] Wang, Q., Shen, Y., Pan, B., Hao, Y., Ma, M., Zhou, F., *et al.* Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nature Materials*, **15**, 159–163, Feb 2016. URL <https://rdcu.be/cSmVn>. 20, 63, 122
- [109] Sprau, P. O., Kostin, A., Kreisel, A., Böhmer, A. E., Taufour, V., Canfield, P. C., *et al.* Discovery of orbital-selective Cooper pairing in FeSe. *Science*, **357** (6346), 75–80, 2017. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aal1575>. 20
- [110] Hirschfeld, P. J., Altenfeld, D., Eremin, I., Mazin, I. I. Robust determination of the superconducting gap sign structure via quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, **92**, 184513, Nov 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.184513>.
- [111] Martiny, J. H. J., Kreisel, A., Hirschfeld, P. J., Andersen, B. M. Robustness of a quasiparticle interference test for sign-changing gaps in multiband superconductors. *Phys. Rev. B*, **95**, 184507, May 2017. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.184507>.

- [112] Jiao, L., Rößler, S., Koz, C., Schwarz, U., Kasinathan, D., Rößler, U. K., *et al.* Impurity-induced bound states inside the superconducting gap of FeSe. *Phys. Rev. B*, **96**, 094504, Sep 2017. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.094504>. 20
- [113] Gerber, S., Yang, S.-L., Zhu, D., Soifer, H., Sobota, J. A., Rebec, S., *et al.* Femtosecond electron-phonon lock-in by photoemission and X-ray free-electron laser. *Science*, **357** (6346), 71–75, 2017. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aak9946>. 20
- [114] Song, C.-L., Wang, Y.-L., Jiang, Y.-P., Li, Z., Wang, L., He, K., *et al.* Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, **84**, 020503, Jul 2011. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.020503>. 20, 147
- [115] Putilov, A. V., Di Giorgio, C., Vadimov, V. L., Trainer, D. J., Lechner, E. M., Curtis, J. L., *et al.* Vortex-core properties and vortex-lattice transformation in FeSe. *Phys. Rev. B*, **99**, 144514, Apr 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.144514>. 21, 22, 24, 67, 68, 145, 147, 158, 159, 173, 174, 222
- [116] Hussey, N. E. Low-energy quasiparticles in high- $T_c$  cuprates. *Advances in Physics*, **51** (8), 1685–1771, 2002. URL <https://doi.org/10.1080/00018730210164638>. 21
- [117] Hanaguri, T., Kasahara, S., Böker, J., Eremin, I., Shibauchi, T., Matsuda, Y. Quantum vortex core and missing pseudogap in the multiband BCS-BEC crossover superconductor FeSe. *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 077001, Feb 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.077001>. 21, 24, 78, 131, 132, 145, 147, 173, 222
- [118] Song, C.-L., Wang, Y.-L., Cheng, P., Jiang, Y.-P., Li, W., Zhang, T., *et al.* Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor. *Science*, **332** (6036), 1410–1413, 2011. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1202226>. 24, 104, 145, 173, 174
- [119] Lu, D.-C., Lv, Y.-Y., Li, J., Zhu, B.-Y., Wang, Q.-H., Wang, H.-B., *et al.* Elliptical vortex and oblique vortex lattice in the FeSe superconductor based on the nematicity and mixed superconducting orders. *npj Quantum Materials*, **3** (1), 12, Mar 2018. URL <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0087-2>. 21, 145, 147

- [120] Kogan, V. G., Bullock, M., Harmon, B., Miranovic-acute, P., Dobrosavljevic-acute Grujic-acute, L., Gammel, P. L., *et al.* Vortex lattice transitions in borocarbides. *Phys. Rev. B*, **55**, R8693–R8696, Apr 1997. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.R8693>. 22, 145, 172
- [121] De Wilde, Y., Iavarone, M., Welp, U., Metlushko, V., Koshelev, A. E., Aranson, I., *et al.* Scanning tunneling microscopy observation of a square Abrikosov lattice in LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4273–4276, Jun 1997. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4273>.
- [122] Bianchi, A. D., Kenzelmann, M., DeBeer-Schmitt, L., White, J. S., Forgan, E. M., Mesot, J., *et al.* Superconducting vortices in CeCoIn<sub>5</sub>: Toward the Pauli-limiting field. *Science*, **319** (5860), 177–180, 2008. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1150600>.
- [123] White, J. S., Das, P., Eskildsen, M. R., DeBeer-Schmitt, L., Forgan, E. M., Bianchi, A. D., *et al.* Observations of Pauli paramagnetic effects on the flux line lattice in CeCoIn<sub>5</sub>. *New Journal of Physics*, **12** (2), 023026, feb 2010. URL <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/2/023026>.
- [124] Kawano-Furukawa, H., Bowell, C. J., White, J. S., Heslop, R. W., Cameron, A. S., Forgan, E. M., *et al.* Gap in KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> studied by small-angle neutron scattering observations of the magnetic vortex lattice. *Phys. Rev. B*, **84**, 024507, Jul 2011. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.024507>. 22
- [125] Kogan, V. G. Elastic contribution to interaction of vortices in uniaxial superconductors. *Phys. Rev. B*, **88**, 144514, Oct 2013. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.144514>. 146, 175, 176, 180, 185, 198
- [126] Das, P., White, J. S., Holmes, A. T., Gerber, S., Forgan, E. M., Bianchi, A. D., *et al.* Vortex lattice studies in CeCoIn<sub>5</sub> with  $H \perp c$ . *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 087002, Feb 2012. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.087002>. 22
- [127] Lin, S.-Z., Kogan, V. G. Strain-induced intervortex interaction and vortex lattices in tetragonal superconductors. *Phys. Rev. B*, **95**, 054511, Feb 2017. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.054511>. 22, 145, 146, 175, 176, 180, 185, 187, 198, 215
- [128] G. Binnig, C. G., H. Rohrer, Weibel, E. Vacuum tunneling. *Physica B+C*, **109**, 2075–2077, 1982. 27

- [129] G. Binnig, C. G., H. Rohrer, Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, **40** (2), 178–180, 1982.
- [130] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61, Jul 1982. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>.
- [131] Binnig, G., Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, **126** (1), 236–244, 1983. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602883907161>. 27
- [132] Chen, C. J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition. Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford: Oxford University Press, 2008. URL <https://oxford.universitypressscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001/acprof-9780199211500#>. 28, 29
- [133] Rajput, R., Vaid, R. Flash memory devices with metal floating gate/metal nanocrystals as the charge storage layer: A status review. *Facta universitatis - series: Electronics and Energetics*, **33**, 155–167, 01 2020. 29
- [134] Berthod, C., Fasano, Y., Maggio-Aprile, I., Piriou, A., Giannini, E., Levy de Castro, G., *et al.* Strong-coupling analysis of scanning tunneling spectra in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ . *Phys. Rev. B*, **88**, 014528, Jul 2013. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.014528>. 29
- [135] Bardeen, J. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 57–59, Jan 1961. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.6.57>. 29, 30
- [136] Tersoff, J., Hamann, D. R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1998–2001, Jun 1983. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1998>. 29, 58, 116
- [137] Tersoff, J., Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, **31**, 805–813, Jan 1985. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>. 29, 58, 116
- [138] Giaever, I., Megerle, K. Study of superconductors by electron tunneling. *Phys. Rev.*, **122**, 1101–1111, May 1961. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1101>. 33

- [139] Meservey, R., Tedrow, P. Spin-polarized electron tunneling. *Physics Reports*, **238** (4), 173–243, 1994. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157394901058>. 33
- [140] Carlson, T. A. Auger Electron Spectroscopy, págs. 279–335. Boston, MA: Springer US, 1975. URL [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0_6). 37
- [141] Azároff, L. V. Overview of X-Ray diffraction methods for nondestructive testing. En: J. J. Burke, V. Weiss (eds.) *Nondestructive Evaluation of Materials*, págs. 1–19. Boston, MA: Springer US, 1979. 37
- [142] Turner, D. W., Al-Joboury, M. L. *Journal of Chemical Physics*, **37**, 3007, 1962. 37
- [143] Nordling, C., Sokolowski, E., Siegbahn, K. Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies. *Phys. Rev.*, **105**, 1676–1677, Mar 1957. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.105.1676>. 37
- [144] Martinez, E. Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Instituto Balseiro, UNCuyo. 2018. 39
- [145] Seah, M. P., Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, **1** (1), 2–11, 1979. URL <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.740010103>. 39
- [146] Fasano, Y., Menghini, M. Magnetic-decoration imaging of structural transitions induced in vortex matter. *Supercond. Sci. Tech.*, **21** (023001), 2008. 40, 41
- [147] Eskildsen, M. R., Forgan, E. M., Kawano-Furukawa, H. Vortex structures, penetration depth and pairing in iron-based superconductors studied by small-angle neutron scattering. *Reports on Progress in Physics*, **74** (12), 124504, sep 2011. URL <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/12/124504>. 40, 159
- [148] Hess, H., Robinson, R., Waszczak, J. STM spectroscopy of vortex cores and the flux lattice. *Physica B: Condensed Matter*, **169** (1), 422–431, 1991. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269190262D>. 41, 42
- [149] Eskildsen, M. R. Vortex lattices in type-II superconductors studied by small-angle neutron scattering. *Frontiers of Physics*, **6** (4), 398, 2011. URL [https://academic.hep.com.cn/fop/EN/abstract/article\\_2662.shtml](https://academic.hep.com.cn/fop/EN/abstract/article_2662.shtml). 42

- [150] Herrera, E., Guillamón, I., Galvis, J. A., Correa, A., Fente, A., Luccas, R. F., *et al.* Magnetic field dependence of the density of states in the multiband superconductor  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Pd. *Phys. Rev. B*, **92**, 054507, Aug 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.054507>. 42
- [151] Bitter, F. On inhomogeneities in the magnetization of ferromagnetic materials. *Phys. Rev.*, **38**, 1903–1905, Nov 1931. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.1903>. 43
- [152] Dolz, M. I., Fasano, Y., Pastoriza, H., Mosser, V., Li, M., Konczykowski, M. Latent heat and nonlinear vortex liquid in the vicinity of the first-order phase transition in layered high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. B*, **90**, 144507, Oct 2014. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.144507>. 46, 202, 203
- [153] Parr, R. G., Weitao, Y. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, 1995. URL <https://doi.org/10.1093/oso/9780195092769.001.0001>. 49
- [154] Dreizler, R., Gross, E. Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem. Springer Berlin Heidelberg, 2012. URL <https://books.google.com.ar/books?id=t6PvCAAAQBAJ>. 49
- [155] Rademaker, L. A practical introduction to density functional theory, 11 2020. 49, 53
- [156] Born, M., Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, **389** (20), 457–484, 1927. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>. 49
- [157] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**, B864–B871, Nov 1964. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. 50
- [158] Kohn, W., Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**, A1133–A1138, Nov 1965. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 51
- [159] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part II. Some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24** (1), 111–132, 1928. 51

- [160] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188–5192, Jun 1976. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>. 53
- [161] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868, Oct 1996. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. 53, 57, 106
- [162] Perdew, J. P., Schmidt, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, **577** (1), 1–20, 2001. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1390175>. 53
- [163] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045–1097, Oct 1992. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>. 54
- [164] Phillips, J. C., Kleinman, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, **116**, 287–294, Oct 1959. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>. 54
- [165] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953–17979, Dec 1994. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>. 54
- [166] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, **41**, 7892–7895, Apr 1990. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>. 54
- [167] Laasonen, K., Car, R., Lee, C., Vanderbilt, D. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, **43**, 6796–6799, Mar 1991. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.6796>.
- [168] Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C., Vanderbilt, D. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, **47**, 10142–10153, Apr 1993. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.10142>. 54
- [169] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (39), 395502, sep 2009. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>. 55, 57, 106

- [170] Kresse, G., Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169–11186, Oct 1996. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>. 55
- [171] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, **59** (2), 399–415, 1990. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465590901876>. 55
- [172] Woods, N. D., Payne, M. C., Hasnip, P. J. Computing the self-consistent field in Kohn-Sham density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **31** (45), 453001, aug 2019. URL <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab31c0>. 55
- [173] Sun, W., Ceder, G. Efficient creation and convergence of surface slabs. *Surface Science*, **617**, 53–59, 2013. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960281300160X>. 56
- [174] Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*, **95**, 337–350, 2014. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614005187>. 57, 106
- [175] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, **132** (15), 154104, 2010. URL <https://doi.org/10.1063/1.3382344>. 58, 106, 107
- [176] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, **27** (15), 1787–1799, 2006. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20495>. 58, 106
- [177] Tkatchenko, A., Scheffler, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 073005, Feb 2009. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.073005>. 58, 106
- [178] de-la Roza, A. O., Blanco, M., Pendás, A. M., Luaña, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Computer Physics Communications*, **180** (1), 157–166, 2009. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465508002865>. 58, 116, 118

- [179] Choudary, K., Garrity, K. F., Camp, C., Kalinin, S. V., Vasudevan, R., Ziatdinov, M., *et al.* Computational scanning tunneling microscope image database. *Scientific data*, **8** (57), Feb 2021. URL <https://www.nature.com/articles/s41597-021-00824-y>. 58, 118
- [180] Aragón Sánchez, J., Amigó, M. L., Belussi, C. H., Ale Crivillero, M. V., Suárez, S., Guimpel, J., *et al.* Impact of atomic defects in the electronic states of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  superconducting crystals. *Journal of Physics: Materials*, 2022. URL <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/ac9dc1>. 62
- [181] Ale Crivillero, M. V., Amigó, M. L., Haberkorn, N., Nieva, G., Guimpel, J. Microstructural control of the transport properties of  $\beta$ -FeSe films grown by sputtering. *Journal of Applied Physics*, **126** (11), 115303, 2019. URL <https://doi.org/10.1063/1.5094131>. 62, 63
- [182] Mayer, M. Simnra code: Computer simulation of rbs, erda, nra, meis and pge. URL <https://mam.home.ipp.mpg.de>. 64
- [183] McQueen, T. M., Huang, Q., Ksenofontov, V., Felser, C., Xu, Q., Zandbergen, H., *et al.* Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ . *Phys. Rev. B*, **79**, 014522, Jan 2009. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.014522>. 65
- [184] Hanaguri, T., Iwaya, K., Kohsaka, Y., Machida, T., Watashige, T., Kasahara, S., *et al.* Two distinct superconducting pairing states divided by the nematic end point in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . *Science Advances*, **4** (5), eaar6419, 2018. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.aar6419>. 68
- [185] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Ziegler, J. P. The stopping and range of ions in solids, 2008. URL <http://www.srim.org/>. 70, 71
- [186] Querales-Flores, J. D., Amigó, M. L., Nieva, G., Ventura, C. I. Normal-state magnetotransport properties of  $\beta$ -FeSe superconductors. *EPL (Europhysics Letters)*, **113** (1), 17005, jan 2016. URL <https://doi.org/10.1209/0295-5075/113/17005>. 83
- [187] Shimojima, T., Suzuki, Y., Sonobe, T., Nakamura, A., Sakano, M., Omachi, J., *et al.* Lifting of  $xz/yz$  orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe. *Phys. Rev. B*, **90**, 121111, Sep 2014. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.121111>. 83
- [188] Feng, Q., Shen, D., Zhang, J., Shan, C., Lu, Y., Liu, Y., *et al.* High oriented FeSe thin film on GaAs(100) substrate prepared by low-pressure metalor-

- ganic chemical vapor deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **279** (2), 435–439, 2004. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885304002264>. 87, 89
- [189] Wu, X., Zhang, Z., Zhang, J., Ju, Z., Shen, D., Li, B., *et al.* Structural and electrical characterizations of single tetragonal FeSe on Si substrate. *Journal of Crystal Growth*, **300** (2), 483–485, 2007. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024806015831>. 89
- [190] Yoshida, R., Wakita, T., Okazaki, H., Mizuguchi, Y., Tsuda, S., Takano, Y., *et al.* Electronic structure of superconducting FeSe studied by high-resolution photoemission spectroscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78** (3), 034708, 2009. URL <https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.034708>.
- [191] Chen, T.-K., Luo, J.-Y., Ke, C.-T., Chang, H.-H., Huang, T.-W., Yeh, K.-W., *et al.* Low-temperature fabrication of superconducting FeSe thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, **519** (5), 1540–1545, 2010. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609010008321>, 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF). 88, 89, 91
- [192] Tsukada, A., Luna, K. E., Hammond, R. H., Beasley, M. R., Zhao, J. F., Rissbud, S. H. Pulsed laser deposition conditions and superconductivity of FeSe thin films. *Applied Physics A*, **104**, 311–318, 2011. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-010-6136-8>. 88
- [193] Qi, X., Wang, J.-Y., Kuo, J.-C., Yates, K. A., Cohen, L. F. Superconducting property and Fe valence state of FeSe thick films grown from high temperature solution. *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (22), 6350–6353, 2011. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811006244>. 89
- [194] Telesca, D., Nie, Y., Budnick, J. I., Wells, B. O., Sinkovic, B. Impact of valence states on the superconductivity of iron telluride and iron selenide films with incorporated oxygen. *Phys. Rev. B*, **85**, 214517, Jun 2012. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.214517>. 91
- [195] Chaluvadi, S. K., Mondal, D., Bigi, C., Fujii, J., Adhikari, R., Ciancio, R., *et al.* Direct-ARPES and STM investigation of FeSe thin film growth by Nd:YAG laser. *Coatings*, **11** (3), 2021. URL <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/3/276>. 87, 88, 89, 91
- [196] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, W. M., Bomben, K. D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 1992. 87, 88, 90

- [197] Yamasaki, A., Matsui, Y., Imada, S., Takase, K., Azuma, H., Muro, T., *et al.* Electron correlation in the FeSe superconductor studied by bulk-sensitive photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **82**, 184511, Nov 2010. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.184511>. 88, 91, 97
- [198] Subedi, A., Zhang, L., Singh, D. J., Du, M. H. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys. Rev. B*, **78**, 134514, Oct 2008. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.134514>. 88, 173
- [199] Singh, D. Electronic structure of Fe-based superconductors. *Physica C: Superconductivity*, **469** (9), 418–424, 2009. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409000768>, superconductivity in Iron-Pnictides. 88
- [200] Yeh, J., Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32** (1), 1–155, 1985. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X85900166>. 90
- [201] Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, **5**, 4709–4714, Jun 1972. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4709>. 91
- [202] Guillamón, I., Suderow, H., Vieira, S., Fernández-Pacheco, A., Sesé, J., Córdoba, R., *et al.* Nanoscale superconducting properties of amorphous W-based deposits grown with a focused-ion-beam. *New Journal of Physics*, **10** (9), 093005, sep 2008. URL <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/9/093005>. 96
- [203] Bu, K., Wang, B., Zhang, W., Fei, Y., Zheng, Y., Ai, F., *et al.* Study of intrinsic defect states of FeSe with scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, **100**, 155127, Oct 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.155127>. 104, 132, 138, 222
- [204] Yee Lin, T., Abu Kassim, H., Shrivastava, K. N. DFT computation of the electronic band structure of FeSe. *AIP Conference Proceedings*, **1169** (1), 283–288, 2009. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3243266>. 104
- [205] Ricci, F., Profeta, G. van der Waals interaction in iron-chalcogenide superconductors. *Phys. Rev. B*, **87**, 184105, May 2013. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.184105>. 104

- [206] Guterding, D., Jeschke, H. O., Valentí, R. Basic electronic properties of iron selenide under variation of structural parameters. *Phys. Rev. B*, **96**, 125107, Sep 2017. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.125107>. 105
- [207] Li, Y.-F., Zhu, L.-F., Guo, S.-D., Xu, Y.-C., Liu, B.-G. Distorted magnetic orders and electronic structures of tetragonal FeSe from first principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (11), 115701, feb 2009. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/11/115701>. 104, 105
- [208] Liu, K., Lu, Z.-Y., Xiang, T. Nematic antiferromagnetic states in bulk FeSe. *Phys. Rev. B*, **93**, 205154, May 2016. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.205154>. 105
- [209] Böhmer, A. E., Kothapalli, K., Jayasekara, W. T., Wilde, J. M., Li, B., Sapkota, A., *et al.* Distinct pressure evolution of coupled nematic and magnetic orders in FeSe. *Phys. Rev. B*, **100**, 064515, Aug 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.064515>. 105
- [210] Goerigk, L. Chapter 6 - A comprehensive overview of the DFT-D3 London-dispersion correction. En: A. Otero de la Roza, G. A. DiLabio (eds.) Non-Covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics, págs. 195–219. Elsevier, 2017. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128098356000074>. 106, 107
- [211] Vinet, P., Ferrante, J., Rose, J. H., Smith, J. R. Compressibility of solids. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **92** (B9), 9319–9325, 1987. URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JB092iB09p09319>. 109, 110, 111
- [212] Latimer, K., Dwaraknath, S., Mathew, K., Winston, D., Persson, K. A. Evaluation of thermodynamic equations of state across chemistry and structure in the materials project. *npj Computational Materials*, **4** (40), 7, 2018. URL <https://rdcu.be/cTaPZ>. 110
- [213] Hofer, W. A., Foster, A. S., Shluger, A. L. Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 1287–1331, Oct 2003. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.1287>. 118, 120
- [214] Fang, C., Yao, H., Tsai, W.-F., Hu, J., Kivelson, S. A. Theory of electron nematic order in LaFeAsO. *Phys. Rev. B*, **77**, 224509, Jun 2008. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.224509>. 145

- [215] Chowdhury, D., Berg, E., Sachdev, S. Nematic order in the vicinity of a vortex in superconducting FeSe. *Phys. Rev. B*, **84**, 205113, Nov 2011. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.205113>. 145, 173
- [216] Tanatar, M. A., Böhrer, A. E., Timmons, E. I., Schütt, M., Drachuck, G., Taufour, V., *et al.* Origin of the resistivity anisotropy in the nematic phase of FeSe. *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 127001, Sep 2016. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.127001>.
- [217] Baek, S.-H., Efremov, D. V., Ok, J. M., Kim, J. S., van den Brink, J., Büchner, B. Orbital-driven nematicity in FeSe. *Nature Materials*, **14**, 210–214, Feb 2015. URL <https://www.nature.com/articles/nmat4138>. 145
- [218] Watashige, T., Tsutsumi, Y., Hanaguri, T., Kohsaka, Y., Kasahara, S., Furusaki, A., *et al.* Evidence for time-reversal symmetry breaking of the superconducting state near twin-boundary interfaces in FeSe revealed by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. X*, **5**, 031022, Aug 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.5.031022>. 145, 173
- [219] Man, W., Florescu, M., Williamson, E. P., He, Y., Hashemizad, S. R., Leung, B. Y. C., *et al.* Isotropic band gaps and freeform waveguides observed in hyperuniform disordered photonic solids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110** (40), 15886–15891, 2013. URL <https://www.pnas.org/content/110/40/15886>. 147
- [220] Le Thien, Q., McDermott, D., Reichhardt, C. J. O., Reichhardt, C. Enhanced pinning for vortices in hyperuniform pinning arrays and emergent hyperuniform vortex configurations with quenched disorder. *Phys. Rev. B*, **96**, 094516, Sep 2017. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.094516>.
- [221] Zheng, Y., Liu, L., Nan, H., Shen, Z.-X., Zhang, G., Chen, D., *et al.* Disordered hyperuniformity in two-dimensional amorphous silica. *Science Advances*, **6** (16), eaba0826, 2020. URL <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.aba0826>. 159
- [222] Chen, D., Torquato, S. Designing disordered hyperuniform two-phase materials with novel physical properties. *Acta Materialia*, **142**, 152–161, 2018. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645417308194>.
- [223] Froufe-Pérez, L. S., Engel, M., Damasceno, P. F., Muller, N., Haberko, J., Glotzer, S. C., *et al.* Role of short-range order and hyperuniformity in the formation of band gaps in disordered photonic materials. *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 053902, Jul 2016. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.053902>. 147

- [224] Jiao, Y., Lau, T., Hatzikirou, H., Meyer-Hermann, M., Corbo, J. C., Torquato, S. Avian photoreceptor patterns represent a disordered hyperuniform solution to a multiscale packing problem. *Phys. Rev. E*, **89**, 022721, Feb 2014. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.022721>. 147
- [225] Mayer, A., Balasubramanian, V., Mora, T., Walczak, A. M. How a well-adapted immune system is organized. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112** (19), 5950–5955, 2015. URL <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1421827112>.
- [226] Chieco, A. T., Durian, D. J. Quantifying the long-range structure of foams and other cellular patterns with hyperuniformity disorder length spectroscopy. *Phys. Rev. E*, **103**, 062609, Jun 2021. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.103.062609>.
- [227] Klatt, M. A., Lovrić, J., Chen, D., Kapfer, S. C., Schaller, F. M., Schönhöfer, P. W. A., *et al.* Universal hidden order in amorphous cellular geometries. *Nature Comm.*, **10** (1), 811, Feb 2019. URL <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08360-5>. 147
- [228] Torquato, S. Hyperuniform states of matter. *Physics Reports*, **745**, 1–95, 2018. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037015731830036X>, hyperuniform States of Matter. 147, 158
- [229] Shibauchi, T., Hanaguri, T., Matsuda, Y. Exotic superconducting states in FeSe-based materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, **89** (10), 102002, 2020. URL <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.102002>. 147
- [230] Zhang, I. P., Palmstrom, J. C., Noad, H., Bishop-Van Horn, L., Iguchi, Y., Cui, Z., *et al.* Imaging anisotropic vortex dynamics in FeSe. *Phys. Rev. B*, **100**, 024514, Jul 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.024514>. 147
- [231] Bolecek, N. R. C., Kolton, A. B., Konczykowski, M., Pastoriza, H., Domínguez, D., Fasano, Y. Vortex matter freezing in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  samples with a very dense distribution of columnar defects. *Phys. Rev. B*, **93**, 054505, Feb 2016. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.054505>. 149, 150, 199, 202, 207
- [232] Ito, Y. Delaunay Triangulation, págs. 332–334. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. URL [https://doi.org/10.1007/978-3-540-70529-1\\_314](https://doi.org/10.1007/978-3-540-70529-1_314). 151

- [233] Fasano, Y., Seta, M. D., Menghini, M., Pastoriza, H., de la Cruz, F. Commensurability and stability in nonperiodic systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102** (11), 3898–3902, 2005. URL <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0408016102>. 153
- [234] Torquato, S., Kim, J., Klatt, M. A. Local number fluctuations in hyperuniform and nonhyperuniform systems: Higher-order moments and distribution functions. *Phys. Rev. X*, **11**, 021028, May 2021. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.11.021028>. 158
- [235] Kim, J., Torquato, S. Effect of imperfections on the hyperuniformity of many-body systems. *Phys. Rev. B*, **97**, 054105, Feb 2018. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.054105>. 159
- [236] Olszewski, M. W., Eskildsen, M. R., Reichhardt, C., Reichhardt, C. J. O. Structural transitions in vortex systems with anisotropic interactions. *New Journal of Physics*, **20** (2), 023005, feb 2018. URL <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aaa472>. 159, 181
- [237] Zhang, S. S., Yin, J.-X., Dai, G., Zheng, H., Chang, G., Belopolski, I., *et al.* Vector field controlled vortex lattice symmetry in LiFeAs using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, **99**, 161103, Apr 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.161103>. 159
- [238] Lu, D.-C., Lv, Y.-Y., Zhu, B.-Y., Wang, Q.-H., Wang, H.-B., Wu, P.-H. Elliptical vortex and oblique vortex lattice in the FeSe superconductor based on the nematicity and mixed superconducting orders. *npj Quantum Materials*, **3**, 1–8, March 2018. URL <https://rdcu.be/cTFvb>. 159
- [239] Rumi, G., Aragón Sánchez, J., Elías, F., Cortés Maldonado, R., Puig, J., Cejas Bolecek, N. R., *et al.* Hyperuniform vortex patterns at the surface of type-II superconductors. *Phys. Rev. Res.*, **1**, 033057, Oct 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.1.033057>. 159, 164, 172
- [240] Torquato, S., Stillinger, F. H. Local density fluctuations, hyperuniformity, and order metrics. *Phys. Rev. E*, **68**, 041113, Oct 2003. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.68.041113>. 164
- [241] Hess, H. F., Murray, C. A., Waszczak, J. V. Scanning-tunneling-microscopy study of distortion and instability of inclined flux-line-lattice structures in the anisotropic superconductor 2H-NbSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2138–2141, Oct 1992. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.2138>. 165, 212

- [242] Kogan, V. G., Bulaevskii, L. N., Miranović, P., Dobrosavljević-Grujić, L. Vortex-induced strain and flux lattices in anisotropic superconductors. *Phys. Rev. B*, **51**, 15344–15350, Jun 1995. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.15344>. 175
- [243] Sun, J. P., Matsuura, K., Ye, G. Z., Mizukami, Y., Shimozawa, M., Matsubayashi, K., *et al.* Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe. *Comm. Phys. Nat.*, **7**, 12146, Jul 2016. 187
- [244] Li, T., Kes, P., Hien, N., Franse, J., Menovsky, A. Growth of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  single crystals at different oxygen ambient pressures. *Journal of Crystal Growth*, **135** (3), 481–486, 1994. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024894901384>. 198
- [245] Konczykowski, M., van der Beek, C. J., Koshelev, A. E., Mosser, V., Li, M., Kes, P. H. Vortex matter in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  with pointlike disorder. *Journal of Physics: Conference Series*, **150** (5), 052119, mar 2009. URL <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/150/5/052119>. 198, 199, 202
- [246] van der Beek, C. J., Konczykowski, M., Drost, R. J., Kes, P. H., Chikumoto, N., Bouffard, S. Entropy, vortex interactions, and the phase diagram of heavy-ion-irradiated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Phys. Rev. B*, **61**, 4259–4269, Feb 2000. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.4259>. 199, 202
- [247] Menghini, M., Fasano, Y., de la Cruz, F., Banerjee, S. S., Myasoedov, Y., Zeldov, E., *et al.* First-Order phase transition from the vortex liquid to an amorphous solid. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 147001, Apr 2003. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.147001>. 201



# Publicaciones asociadas

1. Direct visualization of local interaction forces in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  vortex matter, **J. Aragón Sánchez**, R. Cortés Maldonado, M. I. Dolz, N. R. Cejas Bolecek, C. J. van der Beek, M. Konczykowski and Y. Fasano. *Materials Today: Proceedings*, 14, 34-37 (2019).
2. Unveiling the vortex glass phase in the surface and volume of type-II superconductor, **J. Aragón Sánchez**, R. Cortés Maldonado, N. R. Cejas Bolecek, G. Rumi, P. Pedrazzini, M. I. Dolz, G. Nieva, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, C. D. Dewhurst, R. Cubbit, A. B. Kolton, A. Pautrat and Y. Fasano. *Communications Physics*, 22, 143 (2019).
3. Hyperuniform vortex patterns at the surface of type-II superconductors, G. Rumi, **J. Aragón Sánchez**, F. Elías, R. Cortés Maldonado, J. Puig, N. R. Cejas Bolecek, G. Nieva, M. Konczykowski, C. J. van der Beek, Y. Fasano and A. B. Kolton. *Physical Review Research*, 1, 033057 (2019).
4. Observation of a gel of quantum vortices in a superconductor at very low magnetic fields, J. B. Llorens, L. Embon, A. Correo, J. D. Gonzalez, E. Herrera, I. Guillamón, R. F. Luccas, J. Azpeitia, F. J. Mompeán, M. García-Hernandez, C. Munuera, **J. Aragón Sánchez**, Y. Fasano, M. V. Milosevic, H. Suderow and Y. Anahory. *Physical Review Research*, 2, 013329 (2020).
5. The non Gaussian tail in the force distribution is a hallmark of correlated disorder in the host media of elastic objects, **J. Aragón Sánchez**, G. Rumi, R. Cortés Maldonado, N. R. Cejas Bolecek, J. Puig, P. Pedrazzini, G. Nieva, M. I. Dolz, M. Konczykowski, C. J. van der Beek, A. B. Kolton and Y. Fasano. *Scientific Reports*, 10, 19452 (2020).
6. Bridge in micron-sized  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  act as converging lens for vortices, J. Puig, N. R. Cejas Bolecek, **J. Aragón Sánchez**, M. I. Dolz, M. Konczykowski and Y. Fasano. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 590, 1353948 (2021)

7. Anisotropic suppression of hyperuniformity of elastic systems in media with planar disorder, J. Puig, F. Elías, **J. Aragón Sánchez**, R. Cortés Maldonado, G. Rumi, G. Nieva, P. Pedrazzini, A. B. Kolton, Y. Fasano. *Comm. Mater*, 3, 32 (2022).
8. Hyperuniformity in Type-II Superconductors with Point and Planar Defects Joaquín Puig, **Jazmín Aragón Sánchez**, Gladys Nieva, Alejandro B. Kolton and Yanina Fasano, accepted *Journal of the Physical Society of Japan: Conference Proceedings* [arXiv:2210.09488].
9. Impact of atomic defects in the electronic states of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  superconducting crystals **Jazmín Aragón Sánchez**, María Lourdes Amigó, Cristian Belussi, María Victoria Ale Crivillero, Sergio Suárez, Julio Guimpel, Gladys Nieva, Julio Esteban Gayone and Yanina Fasano, accepted in *Journal of Physics: Materials*, (2022)
10. Disordered hyperuniform vortex matter with rhombic distortions in FeSe at low fields **Jazmín Aragón Sánchez**, Raúl Cortés Maldonado M. Lourdes Amigó, Gladys Nieva, Alejandro Kolton and Yanina Fasano, en revisión *Phys. Rev Research*, (2022).

# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Yanina, por las oportunidades que me ha brindado para mi crecimiento profesional, por confiar en mí para llevar a cabo este proyecto de doctorado y compartir conmigo muchas experiencias, tanto dentro como fuera del laboratorio. Gracias por apoyarme cuando lo necesité, por mostrarme nuevas perspectivas y la importancia de no poner todos los huevos en la misma canasta.

A Lio, por todo tu el apoyo y paciencia durante este tiempo. Te agradezco haberme escuchado pacientemente siempre que lo necesité y recordarme cuando tenía que bajar un cambio, además de las ricas galletas y barritas que me ayudaron a no quedarme dormida más de una vez.

Al jurado, por dedicar parte de su tiempo en leer rápidamente este escrito. Gracias por las sugerencias, charlas y preguntas que enriquecieron este trabajo, y por no arrojarme la tesis a la cabeza al ver el número de páginas que tenía.

Al CONICET por el apoyo económico para la realización de este proyecto.

A los técnicos del Centro Atómico Bariloche, especialmente a los técnicos de Bajas Temperaturas y Superficies, cuyo trabajo es esencial para el buen funcionamiento de los laboratorios y no siempre reciben el reconocimiento que merecen.

Al personal administrativo del Centro Atómico Bariloche y el Instituto Balseiro, en particular a Alicia por su compañía y predisposición a escucharme cuando lo necesité.

A mis amigos: Maki y Gato, Sergio, Ana (*mitá más chida*) y Jesús, Victoria, Gonzalo Rumi, Majo y Maxi, Raúl, Diana, Adrielle, Mile y Tucho, por compartir conmigo momentos y comidas que fueron especiales y necesarios para mí. A Nancy, por demostrarme que se pueden hacer grandes cosas si se tiene la intención para hacerlas. Gracias por ese pan que me devolvió a la vida. Al Dr. Carlos de Virgiliis por su acompañamiento y amistad sincera y desinteresada.

Agradezco a los amigos que hice en Madrid, tanto en la Universidad Autónoma como en la Complutense: José, Víctor Roucco, Andrea y de manera especial a Fabián por la amistad sincera e incondicional, y a Isa por la confianza que en poco tiempo se convirtió en complicidad.

A los miembros del laboratorio de Bajas Temperaturas: Joaquín, Lucio, Gladys, Lourdes, Diego, Julio, Gonzalo, Andrés, José, Néstor y el Tano por la buena onda durante las horas de hacer ciencia día a día y las discusiones a la hora del almuerzo, a

las que también se unieron José Lipovetsky, Martín y Fabricio.

A los miembros del laboratorio de Superficies, por ser unos excelentes y leales clientes de las ventas de roles de canela y pan de muerto: Laura, Andrea, Emilio, Hugo, Ninja, Lucas, Guille, Esteban Sánchez, Esteban Cantero y en especial al Nonno, por ceder su oficina para la panadería y por escucharme y aconsejarme en los tiempos complicados.

A los profesores del Instituto Balseiro por contagiarme su pasión por la ciencia.

A S. R. Cautiva y W. Schöffelhofer por la inspiración para escribir tanto los papers como la tesis.

A mi familia mexicana en Bariloche: Susy, Erwin, Bebu, Santi, Fer, Montse y Guadalupe. Fueron muchas las veces que su compañía y comida fue esencial para mi bienestar y mi tranquilidad. Sus consejos y cariño hacia mí se quedan en mi corazón. Espero volver a verlos y darles un abrazo de esos que te regresan la sonrisa, el optimismo y los ánimos de seguir adelante.

A la familia Pedrazzini, por brindarme su cariño y apoyo tanto en Bariloche como en Dresden.

A la familia Martínez, por aceptarme y hacerme sentir bienvenida en sus hogares, particularmente durante las últimas fiestas de fin de año. Ustedes son un gran ejemplo de trabajo duro, superación y resiliencia, gracias por motivarme y apoyarme siempre.

A Vane, amiga, sabes lo mucho que te quiero y agradezco todo lo que haces por mí, por tu alegría y confianza, por siempre hacerme sentir una *persdona edspedcial* y *chivearme* con todos tus halagos, me he sentido muy acompañada por ti y voy a extrañarte mucho. A Ringo y Barbi, por las ocasiones me hicieron sentir bienvenida en su casita y mostrarme formas de vida más conscientes y saludables. A Eilidh y Leo, por ser un gran ejemplo de cómo disfrutar la vida y encontrar la magia y la alegría en las cosas pequeñas y sencillas que nos rodean. A Chenko por su amistad y cariño.

A Sam y Javi, por ser incondicionales conmigo aún a la distancia y mostrarme el verdadero valor de una amistad sincera y desinteresada. Me siento muy honrada de contar con su amistad. A ojitos hermosos, por ser un gran ejemplo de fortaleza y una fuente de admiración constante para mí, saber que cuento con tu amistad me llena de una alegría muy grande.

A mi familia, podría escribir miles de páginas enumerando todo lo que cada uno ha hecho por mí, desde los detalles más pequeños hasta los sacrificios y las batallas que hemos librado día a día. Tuve la enorme fortuna de nacer y crecer al lado de personas que nunca dejan de enseñarme cosas, cada uno a su manera, y que me han apoyado en cada decisión. A mi papá, por ser un ejemplo de superación profesional y enseñarme a que no se debe olvidar a las personas que crecieron a tu lado, de dónde vienes y a dónde quieres llegar. A mi hermano Agustín, por esa fortaleza que siempre tienes para afrontar las dificultades. Gracias por aguantar tantas cosas, muchas veces injustas y que no te

correspondían, con tal de que yo tuviera una vida lo más tranquila posible, siempre te he admirado. A mi hermano Miguel, por tu compañía y por mostrarme que renovarse y esforzarse de una manera sana por mejorar y cambiar las cosas que no nos hacen bien requiere de valentía. A Chivis, por brindarme consejos desde tu experiencia siempre que te lo pedí, por tus ganas de salir adelante y la proactividad que te caracteriza. A Zai, por buscar la armonía en esta familia y por ser un motivador ejemplo de superación y deconstrucción. A Elenita, en este momento eres muy pequeña para entender la enorme alegría que tu llegada representó para mí, deseo de todo corazón que esa alegría que te caracteriza se quede siempre contigo y que puedas crecer consciente de todo el amor que te tengo, aunque a veces no esté a tu lado físicamente. A mi tía Tere Sánchez, que en estos últimos días estuvo con nosotros apoyándonos en estos momentos tan difíciles. A mi mamá, que me enseñó el significado del amor, la confianza, el respeto, la tolerancia y la paciencia. Me llena de orgullo que me digan que me parezco a ti, ojalá puedas leer esto y sepas que quiero ser aunque sea solo un poco como tú y llenar de amor la vida de las personas que me rodean y las cosas que hago.

A Ema, gracias por ser mi apoyo, mi familia pequeñita y mi compañero de vida. Eres un gran ejemplo de superación, sinceridad y sobretodo, de humildad. Gracias por estar a mi lado en las noches de medición y en los días de análisis y programación. ¡Gracias infinitas!

Este logro también es de ustedes...

