UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
FACULTADE DE FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA
Laboratorio de Baixas Temperaturas e Superconductividade

Contribución al estudio del diamagnetismo alrededor de la transición superconductora en pnicturos y en cupratos con distintos dopajes

Memoria presentada por Javier D. Dancausa Vicent para optar al grado de Doctor en Física por la Universidad de Santiago de Compostela.

21 de mayo de 2012

Contribución al estudio del diamagnetismo alrededor de la transición superconductora en pnicturos y en cupratos con distintos dopajes

Javier D. Dancausa Vicent
E-mail: javier.dancausa@usc.es

Memoria presentada en la
Universidade de Santiago de Compostela, España,
para la obtención del título de Doctor en Física

http://www.usc.es
Facultade de Física, Santiago de Compostela.

Este documento ha sido creado con
TEX Works Versión 0.2.3 (r.466) (TEX Live 2.2.7)
21 de mayo de 2012

D. Félix Vidal Costa e D. Jesús Manuel Mosqueira Rey, catedrático e profesor titular da Universidade de Santiago de Compostela, respectivamente,

CERTIFICAN

que a presente memoria, titulada *"Contribución al estudio del diamagnetismo alrededor de la transición superconductora en pnicturos y en cupratos con distintos dopajes"*, foi realizada por **D. Javier Domingo Dancausa Vicent** baixo a súa dirección, e que constitúe a Tese que presenta para optar ao grado de Doutor en Física.

E, para que así conste, asinan a presente en Santiago de Compostela a 21 de mayo de 2012.

V°. e prace
Félix Vidal Costa

V°. e prace
Jesús Manuel Mosqueira Rey

A mi familia.

TEÓRICO: ¿Y dónde has encontrado esto escrito, o bien dime en qué escuela has estado, dónde pudiste haber escuchado esto que dices?
PRÁCTICO: No he tenido otro libro más que el Cielo y la Tierra, y éste es de todos conocido, y a todos es dado el aprender a leer este hermoso libro.

Bernard de Palissy, Des Pierres.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a los directores de este trabajo, los Profesores Félix Vidal y Jesús M. Mosqueira, las orientaciones que determinaron el devenir de esta investigación, así como los múltiples recursos materiales y humanos puestos a mi disposición. Sin su inestimable ayuda y su constante empuje esta Tesis no hubiera sido posible. Es imperativo reconocer aquí la ayuda directa del Profesor Jesús Mosqueira en todos los análisis presentados en esta Tesis, muy en especial los realizados en el escenario de inhomogeneidades de T_c.

En segundo lugar, agradecer al profesor Manolo V. Ramallo sus múltiples consejos, ayudas y correcciones, sin importar el momento o el lugar en que acudiera a él.

También agradecer al resto de profesores del grupo: Carlos Carballeira, Carolina Torrón, Jesús Maza y Antonio Veira, por su acogida y ayuda cuando les he necesitado.

Como suele ocurrir en cualquier tesis experimental que se precie, el apoyo técnico, en este caso de Juan Turnes, fue fundamental en determinados momentos. Su saber hacer, disponibilidad y presteza se agradecieron enormemente.

Al ingeniero del grupo y nuestro *manager* del proyecto ENERMAT, Diego Vidal, por su cercanía y amistad.

Por supuesto también tengo mucho que agradecer al resto de doctores y doctorandos del LBTS. A los que se fueron: José, Manuel y Gonzalo, porque sin su ayuda, amistad y guía esto hubiera sido mucho más complicado. A los que quedaron: Ramón y Noelia, con los que empecé este camino, por su comprensión, apoyo y ayuda mutua siempre que se ha necesitado. Y a las nuevas incorporaciones: Juan y Alberto, por su simpatía y apoyo.

Para terminar con la Facultad, quiero agradecer a Javier, Olga, Josefa, Orlando, Conchi e Isa por sus ánimos y sonrisas a lo largo de todo este trayecto.

También quiero agradecer a la Dra. Agustina Asenjo, por haberme acogido en el icmm-CSIC durante y después de mi estancia allí.

A mis amigos de la carrera: Javier, Justo y Mica; a los de Burgos: Fran y Rodrigo; a los de Italia: Lucrezia, Fabrizio, Cinzia, Paolo y Pablo; a los de aquí: Mónica, Sonia, Paula, Mertxe,... la lista sería

demasiado larga. A los que hicieron de Compostela y Galicia un lugar hermoso e inolvidable, los que me apoyaron desde aquí y desde la lejanía, y que, en todo momento, me brindaron su amistad y cariño.

A *mi familia gallega*: Fernando (padre e hijo), Mercedes y Miriam, por sus ánimos, sonrisas y su tan cariñosa acogida.

Casi por último, pero no por ello menos importante, quiero dar las gracias a algo fundamental en mi vida: mi familia, por su soporte, cariño y ayuda incondicional siempre que la he necesitado. A mis padres y a mis hermanos. Y, en especial, a aquellos por los que pude empezar esta aventura universitaria en primer lugar: mis abuelos y tíos. A todos vosotros, gracias, nunca podré agradeceros lo suficiente todo lo que habéis hecho y hacéis por mí.

Para terminar, quiero dar las gracias a Leticia, por su apoyo incondicional y su plena confianza en mí. Sin ella esto no hubiera llegado a buen fin.

Esta Tesis se enmarca dentro de los proyectos del Ministerio de Economía y Competitividad FIS2007-63709 y FIS2010-19807, y de la Xunta de Galicia 2010/XA043 y 10TMT206012PR.

Índice general

Introducción **15**

I Influencia del desorden químico en el diamagnetismo precursor en los cupratos **21**

1. Planteamiento del problema **23**

2. Aspectos generales del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ y fabricación de las muestras **29**
2.1. Influencia del dopaje: diagrama de fases 32
2.2. Fabricación de las muestras 36

3. Caracterización general de las muestras **41**
3.1. Caracterización estructural 41
3.2. Caracterización del efecto Meissner: estimación de las inhomogeneidades en T_c 47

4. Dispositivos y procedimientos experimentales **55**
4.1. Breve descripción del magnetómetro SQUID 55
4.2. Procedimientos de medida 58
4.3. Otros aspectos de la medida: presencia de O_2 62
4.3.1. Introducción al problema 62
4.3.2. Importancia de la contaminación por oxígeno en medidas del diamagnetismo precursor. 64
4.3.3. Estimación de la deposición de oxígeno hacia el interior del espacio muestral. 64

4.3.4. Propuesta de soluciones e implementación de las mismas 73
4.3.5. Conclusiones 80

5. Resultados experimentales y análisis preliminares 83
5.1. Curvas de magnetización frente al campo magnético aplicado 84
5.2. Curvas de magnetización frente a la temperatura . . . 88

6. Diamagnetismo precursor: resultados y comparación con diversas propuestas teóricas 91
6.1. Estimación de la contribución de fondo en los resultados experimentales 91
6.2. Comparación con la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau 98
6.3. Otras propuestas teóricas para explicar el diamagnetismo precursor anómalo 103
6.3.1. Propuestas basadas en fluctuaciones de vórtices por encima de T_c 104
6.3.2. Otras propuestas 109

7. Influencia del desorden químico en las medidas del diamagnetismo precursor 113
7.1. Introducción 113
7.2. Inhomogeneidades intrínsecas y simétricas: longitudes características 114
7.3. Inhomogeneidades asimétricas 123
7.4. Reanálisis del diamagnetismo precursor una vez corregido de inhomogeneidades 125
7.5. Influencia del desorden químico en el diamagnetismo precursor. Región completamente inhomogénea 129

8. Resultados y análisis en las muestras de Ca-YBCO 137
8.1. Resultados experimentales 137
8.2. Comparación con la teoría GGL 142

9. Conclusiones de la Parte I 147

II La magnetización alrededor de la transición superconductora en pnicturos de Fe con diferentes dopajes 151

10. Planteamiento del problema 153

11. Diamagnetismo precursor en pnicturos basados en Fe con diferentes sustituciones 155
11.1. Generalidades 155
11.2. Pnicturos con sustituciones de K por Ba 159
11.2.1. Fabricación y caracterización 159
11.2.2. Medidas del diamagnetismo en función de la temperatura 163
11.3. Pnicturos con sustituciones de Fe por Ni 166
11.3.1. Fabricación y caracterización 166
11.3.2. Medidas del diamagnetismo en función de la temperatura 170
11.4. Análisis de los resultados y comparación con la teoría por encima y alrededor de $\overline{T}_c$ 173

11. Conclusiones de la Parte II 181

Conclusiones finales 183

Apéndices 185

A. Recordatorio de la teoría de Ginzburg-Landau para las fluctuaciones superconductoras alrededor de la temperatura crítica 187
A.1. Teoría de Ginzburg-Landau 187
A.1.1. Fluctuaciones superconductoras en la aproximación gaussiana de la teoría de Ginzburg-Landau 188
A.1.2. Límites de aplicabilidad de la teoría GGL . . . 189
A.2. Diamagnetismo inducido por fluctuaciones del parámetro de orden en superconductores anisotrópicos 193
A.2.1. La energía libre efectiva debida a fluctuaciones en la aproximación gaussiana 193

A.2.2. Magnetización debida a fluctuaciones en la aproximación gaussiana 197
A.3. Escalamiento de la magnetización en la región crítica . 201

Introducción

Poco más de una década después de la observación por Kamerlingh Onnes de la superconductividad en el mercurio, que contradecía flagrantemente algunos de los escenarios propuestos en esos años para el transporte eléctrico en metales " normales" a bajas temperaturas, Einstein escribió un artículo sobre ese extraordinario descubrimiento, que comenzaba diciendo:[1] «*Los científicos teóricos no pueden ser envidiados, ya que la naturaleza, esto es, el experimento, es un implacable y poco amigable juez de su trabajo. En el mejor de los casos sólo dice "puede" a una teoría, pero nunca "sí" y en la mayoría de los casos "no".* [...] *Casi todas las teorías experimentarán un "no" a lo largo del tiempo −la mayor parte muy poco tiempo después de haber sido desarrolladas.*» En el caso de los cupratos superconductores de alta temperatura (SAT), todavía ninguno de los muy diversos mecanismos microscópicos de apareamiento propuestos hasta ahora para explicar la superconductividad de esos materiales ha pasado con éxito el "juicio de los experimentos", lo que sin duda constituye el problema abierto más importante de la actual Física de la Materia Condensada, y uno de los más importantes de toda la Física.[2] El actual debate sobre las descripciones fenomenológicas de la transición superconductora de los SAT se inscriben dentro de ese problema tan fundamental: en contraste con los superconductores convencionales "a bajas temperaturas" (SBT), para los cuales la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau (GL), de "campo medio", describe cuantitativamente su transición superconductora,[3] para los cupratos ni tan siquiera hay actualmente acuerdo sobre la localización de la correspondiente temperatura de transición normal-

superconductor de campo medio. T_c[2, 4]

La Primera Parte de esta Tesis se centra en un aspecto relevante de ese debate sobre la fenomenología de la transición superconductora de los cupratos: el origen de la disminución de la magnetización que aparece en el estado normal cerca de la transición normal-superconductor, un efecto que se observa en todos los superconductores y que se suele denominar "diamagnetismo precursor". En los SBT los resultados experimentales pioneros de Michael Tinkham y colaboradores[5] confirmaron tempranamente que en esos materiales el diamagnetismo precursor se describe a nivel fenomenológico en el escenario GL con fluctuaciones gaussianas de la amplitud y de la fase del parámetro de orden superconductor (aproximación GGL). Esos resultados indicaban pues que en los SBT el diamagnetismo precursor es debido a la presencia de pares de Cooper fluctuantes, creados por encima de T_c (de campo medio) por la inevitable agitación térmica.[5, 6] Las medidas hechas por diferentes grupos en los años noventa del pasado siglo, muy en particular en nuestro laboratorio, ponían en evidencia que el diamagnetismo precursor observado en los SAT *dopados óptimamente* también se explicaba a nivel cuantitativo en términos de la aproximación GGL, adaptada a la superconductividad en capas de esos materiales.[7] Una conclusión relevante de esos resultados era pues que la T_c *de campo medio* de esos materiales coincidía con la de la transición magnética, esta última determinada por el efecto Meissner, es decir, la brusca disminución de la magnetización en función de la temperatura medida bajo campos de muy baja amplitud relativa (enfriando en presencia de campo, FC), que a su vez coincidía con la de la transición resistiva.[7]

Este consenso sobre el diamagnetismo precursor en los SAT, y sus implicaciones sobre la localización de la T_c de campo medio, se empezaría a romper en la década pasada, a partir de las medidas de varios grupos de investigación en diferentes SAT *subdopados*. Los primeros resultados experimentales cuantitativos sobre el diamagnetismo precursor en SAT *subdopados* fueron obtenidos en nuestro grupo, en una muestra de $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (LSCO-0.1) crecida en el laboratorio del Profesor Alex Revcolevschi, en Orsay (Francia), medidas que fueron publicadas en el año 2000.[8] Esas medidas, obtenidas bajo campos magnéticos lo suficientemente intensos como

para mitigar los efectos del desorden químico, inevitable en materiales no estequiométricos, que a su vez introduce inhomogeneidades en la temperatura crítica,[9] se explicaron cuantitativamente en el escenario GGL para superconductores laminares. Sin embargo, tres años más tarde, un numeroso grupo de investigadores, que incluía a los Profesores Lascialfari y Varlamov, publicó medidas del diamagnetismo precursor en el mismo compuesto, también proveniente del grupo del Profesor Revcolevschi, que mostraban que, bajo *campos magnéticos de baja amplitud*, el diamagnetismo precursor parecía anómalo, con una amplitud mucho mayor que la que predecía el escenario GGL y muy dependiente del campo aplicado.[10] En vez de atribuir esas aparentes anomalías, que observaron también en otros compuestos([11]; otros artículos de ese grupo pueden verse en las referencias de ese trabajo), a la presencia de inhomogeneidades de T_c, como sugerían nuestros resultados previos,[9] esos autores las atribuyeron a fluctuaciones de la fase del parámetro de orden local. Esos resultados parecían confirmar el popular escenario, ya propuesto desde mediados de los años noventa del siglo pasado, denominado "superconductividad con incoherencia de fase".[2, 4, 12] En ese escenario, la "verdadera" T_c de campo medio de los cupratos superconductores, a la que deberían aparecer las manifestaciones cuánticas a escalas macroscópicas (en particular, la anulación de la resistividad y el efecto Meissner) se encontraría a temperaturas mucho mayores que a la que se observan realmente esos efectos. Ello sería debido a la baja densidad de pares superconductores en esos compuestos, por lo cual su coherencia de fase sería fácilmente destruida por la presencia de vórtices magnéticos fluctuantes creados por la agitación térmica, y los efectos de coherencia superconductora a escalas macroscópicas no se manifestarían hasta temperaturas mucho menores.[2, 4, 12] Algo después, el grupo de investigación dirigido por el Profesor Ong, que ya pretendía haber observado el escenario de superconductividad con incoherencia de fase en los cupratos subdopados a través de un efecto Nernst por encima de T_c anormalmente grande, empezaba a publicar observaciones del diamagnetismo precursor en diferentes SAT que aparentemente confirmaban ese escenario, situando la "verdadera" T_c de campo medio entre la temperatura a la cual se observa realmente el efecto Meissner y la temperatura, mucho más alta, a la cual se abre una pseudozanja

de energía en el estado normal([13, 14]; otros artículos de ese grupo pueden verse en las referencias de esos trabajos).

A partir de la publicación de los trabajos de Lascialfari, Varlamov y colaboradores,[10, 11] pero sobre todo de los de Ong y colaboradores en los últimos siete años,[13, 14] la gran mayoría de los trabajos sobre esa temática, incluyendo los de algunos de los investigadores teóricos más influyentes, están asumiendo no sólo que el diamagnetismo precursor en diferentes SAT es intrínsecamente no convencional (no-GGL) sino que, junto con el efecto Nernst, esas anomalías constituyen una demostración experimental muy robusta de la validez del escenario basado en la "superconductividad con incoherencia de fase" para los SAT.[15–19] Hasta muy recientemente, en la mayoría de esos trabajos la posible explicación alternativa para el diamagnetismo precursor anómalo ni se mencionaba.[2, 4, 15–19] Por ello, a partir del año 2005, Félix Vidal y Jesús Mosqueira, directores de la Tesis de Doctorado que Lucia Cabo estaba realizando en nuestro laboratorio, que son también los directores de la presente Tesis, decidieron que la Segunda Parte de esa Tesis se centrase en medir y comparar el diamagnetismo precursor en SAT y en SBT con distintos dopajes.[20] Los materiales elegidos fueron LSCO con distintos dopajes de Sr y aleaciones de Pb-In con distintas concentraciones de In. Los resultados obtenidos demostraban que en las aleaciones de SBT inhomogéneas aparecen los mismos efectos aparentemente no convencionales que en los SAT subdopados, lo que parece confirmar el escenario GGL afectado por las inhomogeneidades de T_c asociadas con la presencia de desorden químico.[20, 21] Esta conclusión se vio confirmada por dos subsiguientes estudios, también incluidos en la Tesis de Lucía Cabo: i) Un primer análisis de los propios datos que el grupo de Ong y colaboradores habían publicado en 2005.[13] Ese análisis demostró que esos datos también se podían explicar en términos de inhomogeneidades.[22] ii) Un estudio de desorden químico inherente a la no estequiometría de la gran mayoría de los cupratos subdopados, que demostraba la inevitable presencia en esos superconductores de inhomogeneidades de T_c con dimensiones características mucho mayores que la longitud de coherencia superconductora.[23]

A pesar de esos primeros trabajos de nuestro grupo sobre la influencia del desorden químico, intrínseco o extrínseco, en el

diamagnetismo precursor de los SAT,[20–23] varios aspectos relevantes del escenario asociado con las fluctuaciones GGL más desorden químico quedaban todavía muy abiertos. Uno particularmente importante era el papel de las inhomogeneidades asimétricas de T_c, cuyo interés se vio amplificado por la publicación en 2010 de dos trabajos del grupo de Lascialfari y colaboradores en los cuales se observaban anomalías en el diamagnetismo precursor que, como subrayaban los propios autores, no se podían explicar con las distribuciones de T_c que había propuesto hasta entonces nuestro grupo.[11] Otro aspecto que no había sido abordado todavía era el estudio experimental del diamagnetismo precursor en dos SAT con la misma composición nominal, pero con diferentes grados de desorden químico. La motivación central de la Primera Parte de la presente Tesis de Doctorado fue precisamente abordar ambos aspectos. Quizás sea útil indicar ya aquí que los resultados de nuestro trabajo ya publicados[24] están consiguiendo que aumente el número de grupos de investigación influyentes que consideran que el escenario de fluctuaciones GGL convencionales más desorden químico es, al menos, una posible alternativa para los SAT al escenario de superconductividad con incoherencia de fase, con las consiguiente implicaciones para la "verdadera" T_c de campo medio (y la coincidencia, como en los SBT, de la temperatura crítica para la condensación de pares con la de coherencia de fase a escalas macroscópicas).[25]

La Segunda Parte de esta Tesis está centrada en el estudio del diamagnetismo precursor en los pnicturos basados en Fe. En la misma línea de lo ya comentado en la Primera Parte, el reciente descubrimiento de la superconductividad en compuestos basados en Fe[26] ha producido en los cuatro últimos años una avalancha de artículos, bien intentando demostrar la inaplicabilidad de la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau a campos bajos,[27] bien, directamente, demostrando la aplicabilidad de nuevos modelos, entre ellos: acoplamiento electrón-fonón no convencional,[28] acoplamiento sin mediación de fonones,[29] superconductividad multibanda,[30] superconductividad mediante ondas $s_{\pm}$,[31], además del ya mencionado escenario de fluctuaciones de la fase[27, 32]. En lo que todos están de acuerdo es que este nuevo tipo de compuestos ofrecen un

nuevo punto de vista en la interrelación entre superconductividad y magnetismo.[33–35] Entre otras novedades, por ejemplo, el hecho de que en los pnicturos los compuestos precursores (sin dopar) presenten ya de por sí un cierto carácter metálico, hace suponer que el incremento de los portadores de carga mediante el dopaje no es un factor decisivo para poder observar un comportamiento superconductor en estos compuestos. Debido precisamente a lo relativamente novedoso del descubrimiento, pocos han sido hasta el momento, los que han realizado una aproximación al fenómeno desde la medida del diamagnetismo precursor, siendo, de hecho, una línea de investigación totalmente novedosa en nuestro grupo de investigación. Esto se debe a dos factores: por una parte, este tipo de medidas requieren del uso de muestras de muy alta calidad; lo que solucionaremos mediante el uso de varios monocristales cedidos por miembros del Laboratorio Nacional de Pekín para la Física de la Materia Condensada. Esto tiene, en contrapartida el efecto de tener que utilizar monocristales muy pequeños y que, por tanto, presentan un momento magnético difícil de detectar. Como veremos más adelante, en el caso de las muestras de $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$, para $\varepsilon \approx 0.1$, el momento magnético precursor es del orden de $\sim 10^{-8}$ emu. En nuestro caso, usaremos para las medidas un magnetómetro SQUID MPMS XL de Quantum Design capaz de medir hasta 10^{-9} emu.

En la misma línea de lo comentado anteriormente, en la Segunda Parte de esta Tesis mostraremos que el diamagnetismo precursor en los pnicturos puede ser explicado fenomenológicamente por la misma teoría que lo explica en los cupratos superconductores: la teoría de Ginzburg-Landau. En esta Segunda Parte, presentaremos medidas realizadas en monocristales de pnicturos de hierro de la familia 122 de alta calidad dopados con Ni o K y, una vez más, (como ya empezamos a hacer en la Ref. [36]) explicaremos la magnetización observada alrededor de la transición superconductora recurriendo al escenario convencional dado por la teoría de Ginzburg-Landau.

Parte I

Influencia del desorden químico en el diamagnetismo precursor en los cupratos

Capítulo 1

Planteamiento del problema

En los cupratos superconductores el dilema entre fluctuaciones superconductoras a temperaturas por encima de la temperatura de transición, T_c, e inhomogeneidades fue ya propuesto por Bednorz y Müller en su trabajo pionero[37] tras haber indicado que el redondeo de la resistividad eléctrica alrededor de la temperatura crítica media, $\overline{T}_c$, en su compuesto de Ba-La-Cu-O podía ser debido a inhomogeneidades, añadieron: "*el inicio* (de la caída de la resistencia) *puede también ser debido a fluctuaciones en la función de onda superconductora*". Poco tiempo después se estableció que los efectos de redondeo observado eran mucho más fuertes que los esperados por la presencia de pares superconductores fluctuantes, y que podían ser explicados por la presencia de inhomogeneidades extrínsecas en T_c con longitudes características mayores que la longitud de coherencia superconductora, $\xi_{ab}(0)$, asociadas con inhomogeneidades de origen químico.[9] De hecho, su naturaleza laminar y la complejidad de su química refuerzan la importancia de los efectos de las inhomogeneidades químicas, intrínsecas o extrínsecas, en los superconductores de alta temperatura crítica (SAT). A partir de estos resultados iniciales, el entrelazamiento entre fluctuaciones superconductoras e inhomogeneidades con diferentes longitudes características y distribuciones espaciales ha tenido un papel central al analizar las medidas de cualquier observable alrededor de la transición superconductora en cupratos.[9]

En el caso del redondeo de la magnetización del estado normal a temperaturas por encima de T_c, el llamado *diamagnetismo precursor*,

el dilema entre fluctuaciones superconductoras e inhomogeneidades fue abierto hace años, principalmente en los compuestos subdopados que presentaban un pseudogap en el estado normal. Algunas medidas en el $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (LSCO-0.1) ya daban a entender que su diamagnetismo precursor es convencional, desde un punto de vista fenomenológico.[8, 38] De hecho, estos efectos de redondeo de la magnetización no demasiado cerca de T_c se han explicado a un nivel cuantitativo en términos de la aproximación gaussiana de la teoría de Ginzburg-Landau (GGL) para superconductores laminares homogéneos.[8, 38] Estos resultados mostraron que, tal y como ocurre en el caso de los superconductores de baja T_c,[5, 6, 40] o de los cupratos óptimamente dopados,[7, 41, 42] el diamagnetismo precursor en los cupratos subdopados es debido a pares superconductores fluctuantes y no se ve afectado por la apertura de una pseudozanja de energía (el llamado *pseudogap*) en el estado normal. Las anomalías observadas desde entonces por varios grupos en diferentes SAT, incluyendo el $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$,[10, 43] han reactivado diversas propuestas teóricas sobre diamagnetismo precursor no convencional, confirmando aparentemente en algunos casos el popular escenario de superconductividad en presencia de incoherencia de fase hasta la temperatura de la pseudozanja.[10, 15, 16, 43–45] Sin embargo, estas anomalías fueron más tarde explicadas en términos de inhomogeneidades en T_c con grandes longitudes características asociadas al desorden químico, que no afectarían directamente a la propia naturaleza de la transición superconductora.[21, 22, 46, 47] De hecho, como el diamagnetismo en el estado superconductor es órdenes de magnitud mayor que en el asociado con pares superconductores fluctuantes, incluso las inhomogeneidades de T_c inherentes a la distribución aleatoria de los dopantes podrían tener una dramática influencia en las medidas. La importancia de estas inhomogeneidades intrínsecas de T_c sobre las medidas del diamagnetismo precursor ya fue probada en experimentos recientes en la familia del LSCO.[23]

El debate sobre la naturaleza del diamagnetismo precursor en los cupratos subdopados fue recientemente abierto de nuevo por nuevas medidas y análisis, algunos de los cuales fueron realizados en compuestos de LSCO, que aparentemente confirmaban un comportamiento intrínseco anómalo de la magnetización sobre T_c.[14,

19, 48, 53–55] Estas anomalías incluían un enorme diamagnetismo dependiente del campo cerca y por encima de $\overline{T}_c$ y un incremento con la temperatura del valor del campo magnético asociado al mínimo que aparece en las curvas de $M(H)_T$, H_{up}, un comportamiento que no puede ser explicado por una distribución gaussiana de inhomogeneidades de T_c.[48] Estas diversas anomalías de la magnetización están siendo consideradas por varios grupos como una evidencia de la superconductividad de incoherencia de fase lejos de T_c,[17, 49–52] en particular porque "*difícilmente hay otro mecanismo conocido que pueda llevar a un diamagnetismo de esta magnitud*".[49] De hecho, la coincidencia de estas anomalías aparentemente intrínsecas con aquellas observadas en las medidas del efecto Nernst ha sido reclamada como "*un limpio e inequívoco diagnóstico del movimiento de vórtices*" sobre T_c.[17] La relativamente gran amplitud del efecto Nernst sobre T_c ha sido, junto con el diamagnetismo precursor, una de las pruebas fundamentales para estos autores, que apoyan un escenario de superconductividad de incoherencia de fase sobre T_c en los cupratos. Sin embargo, esta anomalía en el efecto Nernst ha sido recientemente cuestionada por varios grupos, que atribuyeron tal comportamiento a efectos del estado normal.[56, 57] Por lo tanto, al no seguir el diamagnetismo precursor, aparentemente, la aproximación GGL se convierte en uno de los pilares fundamentales sobre los que se apoya el popular escenario de desorden de la fase sobre T_c para los cupratos superconductores.[17, 49–52, 58]

Los resultados resumidos anteriormente refuerzan el interés de estudios más detallados sobre la influencia de diferentes inhomogeneidades en el diamagnetismo precursor en cupratos subdopados, completando así los trabajos realizados previamente en este tema.[21–23, 46, 47] Este es el objetivo central de la Primera Parte de esta Tesis, en la que se presentarán medidas de magnetización tanto en muestras granulares subdopadas con la misma composición nominal, $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (LSCO-0.1), pero con diferentes grados de desorden químico y estructural debido a diferencias en su proceso de fabricación, como en compuestos de YBCO dopado con diferentes niveles de Ca.

En el caso del LSCO, las medidas preliminares de caracterización muestran que en una de las muestras el desorden químico es cercano al intrínseco, asociado con la inevitable distribución aleatoria de

los iones de Sr (que estarían presentes incluso en un monocristal ideal de $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$). El desorden químico en esta muestra lleva a una distribución de T_c que podría ser aproximada como simétrica, mientras que la muestra con mayor desorden presenta una distribución de T_c profundamente asimétrica. Como veremos aquí, una comparación directa entre la magnetización medida directamente en ambas muestras demuestra que la mayoría de las anomalías observadas son, de hecho, extrínsecas. Al analizarlas a un nivel más cuantitativo estos datos muestran que las anomalías a bajas amplitudes de campo en las curvas de magnetización isotermas pueden ser explicadas por la presencia de inhomogeneidades estructurales y de T_c con grandes longitudes características, mucho mayores que $\xi_{ab}(0)$. Esta conclusión incluye tanto el valor de H_{up},[10, 14, 43, 48] y la aparentemente anómala dependencia del diamagnetismo con el campo magnético aplicado siguiendo una ley de potencias por debajo de H_{up}, un comportamiento llamado por otros autores "*rigidez frágil de London.*[14, 43]

Nuestros resultados también suministran una explicación directa en términos de inhomogeneidades de T_c de la sutil anomalía, comentada anteriormente: el incremento de H_{up} con la temperatura, una dependencia recientemente observada por Lascialfari y colaboradores[48] a un nivel cuantitativo y que no puede ser explicado en términos de una distribución gaussiana de T_c. En esta Primera Parte se demostrará que dicho comportamiento puede ser atribuido al desorden químico si se tiene en cuenta una distribución de T_c asimétrica, ampliamente extendida sobre $\overline{T}_c$. De hecho, éste es el caso en la mayor parte de las muestras inhomogéneas, donde se observa tal dependencia de H_{up} con la temperatura. Más adelante se explicará cómo una distribución simétrica del dopaje podría llevar a una distribución asimétrica de T_c, debido a la no-linealidad de la dependencia de la T_c con el nivel de dopaje, x. El único requisito es que la distribución del dopaje sea lo suficientemente amplia como para cubrir una región donde T_c presente una fuerte dependencia no lineal. Este sería el caso del LSCO subdopado si esta región se extendiera por encima del nivel óptimo de dopaje.

Vamos a mostrar también en medidas tanto en el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ como en el $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ que los efectos de las fluctuaciones

y las inhomogeneidades pueden ser desentrelazados simplemente aplicado un campo magnético lo suficientemente grande como para desplazar $\overline{T}_c(H)$ hacia temperaturas más bajas, por lo menos, el mismo intervalo en temperatura que la anchura de la transición, ΔT_c. De esta manera es posible eliminar los efectos debidos a inhomogeneidades en la muestra más homogénea, pudiendo explicar el diamagnetismo, incluso a un nivel cuantitativo, en términos de la aproximación GGL para superconductores laminares homogéneos. De forma complementaria, este acuerdo con la aproximación GGL también confirma las conclusiones previas sobre la ausencia en la muestra en polvo de inhomogeneidades de pequeñas longitudes características, como las observadas mediante técnicas de superficie como la microscopía/espectroscopía de efecto túnel (STM/S).[59, 60] Indirectamente, estas medidas también apoyan las recientes propuestas de que la gran amplitud de la señal del efecto Nernst observada en el estado normal de los LSCO no está asociada con fluctuaciones superconductoras.[56, 57]

Capítulo 2

Aspectos generales del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ y fabricación de las muestras

En este capítulo vamos a describir brevemente los cupratos superconductores, las familias del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ en particular, con las que vamos a trabajar durante la primera parte de esta tesis doctoral.

El descubrimiento en 1986 por Bednorz y Müller de la superconductividad de alta temperatura en un compuesto de Ba-La-Cu-O con una transición alrededor de 35 K marcó el inicio de una nueva etapa.[37] La máxima temperatura crítica alcanzada en los años posteriores al descubrimiento de la superconductividad en 1911 había aumentado tan sólo de 11 K a 23 K en 1973. Sin embargo, en un año, gracias al trabajo precursor de Bednorz y Müller se llegó a traspasar la barrera tecnológica de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K) con compuestos como el $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_{4-y}$ con el que se observaba "sin ambigüedad una transición superconductora estable y reproducible entre 80 y 93 K".[61]

Todos los cupratos superconductores poseen una estructura similar a la de la perovskita ($CaTiO_3$). Dicha estructura está formada por planos de óxido de cobre, CuO_2, intercalados con otros óxidos como

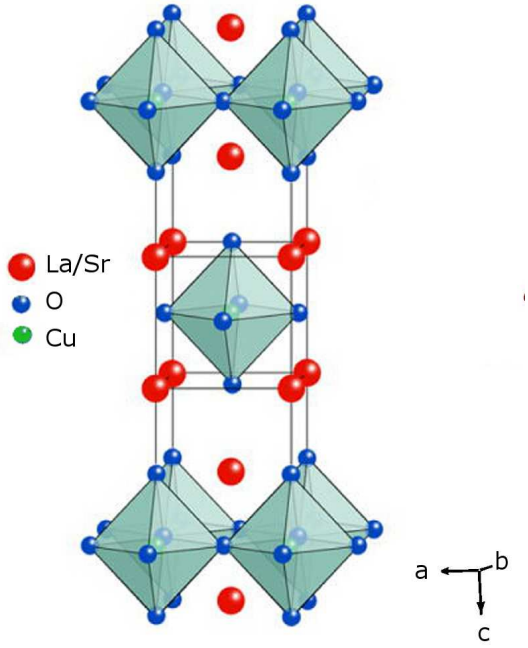

Figura 2.1: Estructura cristalográfica del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

LaO_3, SrO, BaO, etc. La superconductividad se da en los planos de CuO_2, mientras que los demás planos controlan la carga en estos últimos, actuando como dadores de electrones o huecos,[62] además de ejercer una función estructural. La densidad de carga en los planos de CuO_2 es la responsable de controlar las propiedades electrónicas de los cupratos superconductores.

El $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (al que suele referirse también como LSCO o La-214) es uno de los cupratos con la estructura más simple que existe. Tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. La celda unidad tiene unos parámetros de red tales que $a = 3.81$ Å, $b \approx 3.81$ Å y $c \approx 13.2$ Å. Cada plano de CuO_2 se encuentra entre dos planos de LaO, donde parte del La es reemplazado por Sr, y las posiciones de Cu en planos consecutivos varían media celda unidad en la dirección ab (ver Fig. 2.1). Es decir, tiene un único plano por longitud de periodicidad, por lo que $s = c/2$, siendo s la distancia entre planos superconductores de CuO_2.

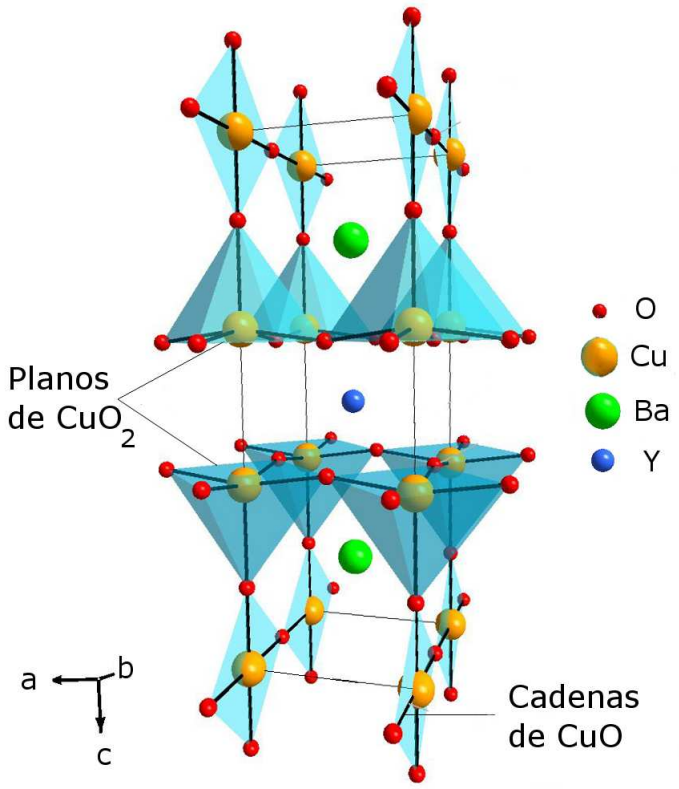

Figura 2.2: Estructura cristalográfica del $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ortorrómbico. La transferencia de carga en estos compuestos se realiza desde las cadenas de CuO a los planos de CuO_2.

El $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (también llamado Y-123 o YBCO) es un compuesto metaestable cuyas propiedades dependen de la técnica de preparación. Cuando el compuesto está completamente oxigenado, $y = 0$, su estructura cristalina es ortorrómbica (como puede verse en la Fig. 2.2), pero sufre una transición a una estructura tetragonal, que depende también de la temperatura, cuando $y \gtrsim 0.6$ y se convierte en semiconductor.[63–65] La celda unidad tiene unos parámetros de red tales que $a = 3.83$ Å, $b \approx 3.88$ Å y $c \approx 11.7$ Å, dependiendo ligeramente del nivel de oxigenación[63, 66–68]. El YBCO consta de parejas de planos de CuO_2 separados entre sí una distancia de

$\sim$ 3.2 Å por un plano de itrio y $\sim$ 8.5 Å de la siguiente pareja de planos de CuO_2 por dos capas de BaO y una capa de cadenas de CuO de carácter metálico desde las que se realiza la transferencia de carga a los planos de CuO_2.[63, 69] Estas cadenas de CuO son las responsables de la baja anisotropía observada en esta familia de compuestos. Cuando se encuentra completamente oxigenado es cuando muestra una temperatura de transición máxima de 92 K.

Aunque la mayor parte de los análisis se referirán al $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, también haremos mención y comentaremos algunos resultados preliminares de diversas muestras de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ dopadas con Ca sustituyendo al Y.

2.1. Influencia del dopaje: diagrama de fases

Como en el resto de cupratos superconductores, las propiedades electrónicas de los compuestos de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ dependen de la densidad de carga en los planos de CuO_2, que actúan como reservorios de pares de Cooper. En el resto de cupratos dicha densidad de carga se puede variar, por ejemplo, mediante la sustitución de unos átomos por otros (de Ca por Y en el $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, por ejemplo) o controlando el número de vacantes de oxígeno en la muestra (como es habitual cuando no se dopa el $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ por sustitución). En el caso del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, al sustituir los átomos de La por Sr se aportan huecos a la estructura electrónica, ya que éste último tiene valencia +2, mientras que el La tiene valencia +3. De esta forma, según va aumentando el dopaje, el material presenta diferentes características. Con concentraciones de electrones, n, o huecos, p, suficientemente pequeñas (en el caso de los huecos, típicamente $p \lesssim 0.04$ huecos/CuO_2), se tiene un aislante de Mott antiferromagnético a una temperatura menor que la temperatura de Neel, T_N. Al aumentar la densidad de portadores el sistema pasa a ser superconductor, aumentando paulatinamente su temperatura crítica hasta llegar a un valor máximo, $T_{c,max}$, momento en el cual se dice que la muestra está óptimamente dopada. Para concentraciones de dopantes por debajo o por encima de ese valor óptimo la muestra estará subdopada

o sobredopada, respectivamente. Al entrar en la región sobredopada la temperatura crítica empieza a disminuir hasta que desaparece y el material se empieza a comportar como un metal normal. Esto da lugar a la bien conocida forma de campana de la dependencia de T_c con el número de huecos por plano de CuO_2, p, para los cupratos (ver Fig. 2.3). Esta dependencia puede ser aproximada por la expresión empírica

$$T_c(p) = T_{c,max}[1 - 82.6(p - 0.16)^2], \tag{2.1}$$

que relaciona T_c con p, donde $T_{c,max}$ representa la máxima temperatura crítica del compuesto en cuestión, siendo $T_{c,max} \approx 38$ K para el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ y ~ 92 K para el $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.[70, 71]

En la zona subdopada del diagrama de fases, y para $T \geq T_c$, aparece una pseudozanja de energía (pseudogap) en la densidad de estados hasta T^*, siendo T^* la llamada *temperatura del pseudogap*. Su nombre se debe a que esta pseudozanja de energía sólo aparece en algunas zonas de la superficie de Fermi.[72, 73] Su función y relación con la superconductividad ni los mecanismos responsables de su aparición están claros todavía, habiendo incluso desacuerdos sobre si se da o no sólo en los cupratos subdopados.[73] Más adelante abordaremos este tema con un poco más de detalle, cuando pasemos a hablar de las diferentes propuestas que se han hecho para explicar la superconductividad a altas temperaturas en cupratos.

Ya hemos comentado anteriormente que en el caso del $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ (Ca-YBCO) la adición de superportadores a los planos de CuO_2 se realiza o bien mediante la sustitución de Y^{3+} por Ca^{2+}, o bien mediante la variación de las vacantes de oxígeno. Esto da lugar a dos variables a tener en cuenta para la determinación de algún tipo de relación entre T_c y p, el número de huecos por plano de CuO_2. El comportamiento de la temperatura crítica del Ca-YBCO frente al dopaje con Ca es diferente dependiendo del nivel de oxigenación de la muestra: es lineal y monótonamente decreciente para altos niveles de oxigenación ($y \approx 0$), lo que será nuestro caso, y monótonamente creciente para bajos niveles de oxigenación ($y \approx 1$).[74] Además, la introducción de dopantes de Ca viene acompañada de una reducción en el contenido de oxígeno.[67, 75, 76] Esta relación entre la introducción de átomos de Ca y el nivel de oxigenación de la muestra viene dada

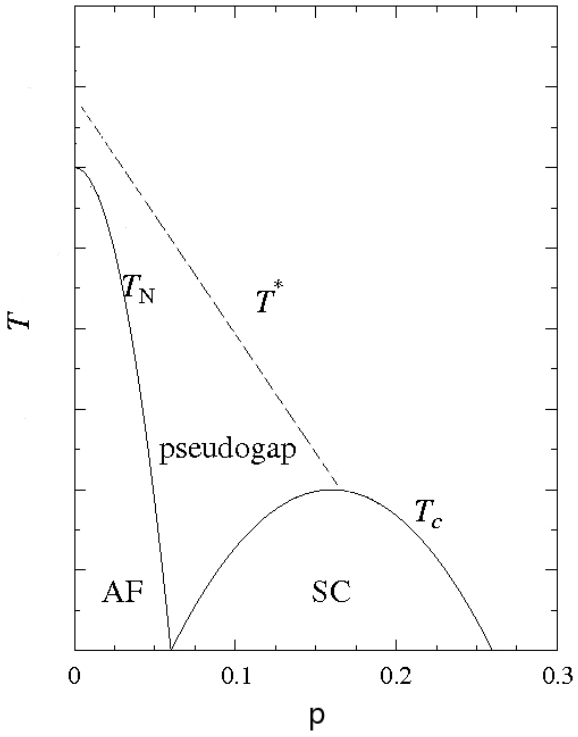

Figura 2.3: Diagrama de fases de los superconductores de alta temperatura crítica. p representa el número de huecos por plano de CuO_2; para el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ $p = x$. Nótese la *forma de campana* de la dependencia de T_c con p y la temperatura del pseudogap, T^*, en uno de los diversos escenarios propuestos (ver Ref. [73] para más información sobre las diferentes propuestas).

por[67]

$$y = y_0 + x/2, \tag{2.2}$$

donde x representa el nivel de dopantes de iones de Ca por cada átomo de itrio e y_0 es la concentración de las vacantes de oxígeno para el YBCO sin dopar. y_0 depende de las condiciones iniciales de oxigenación, en particular, de la presión parcial de oxígeno empleada

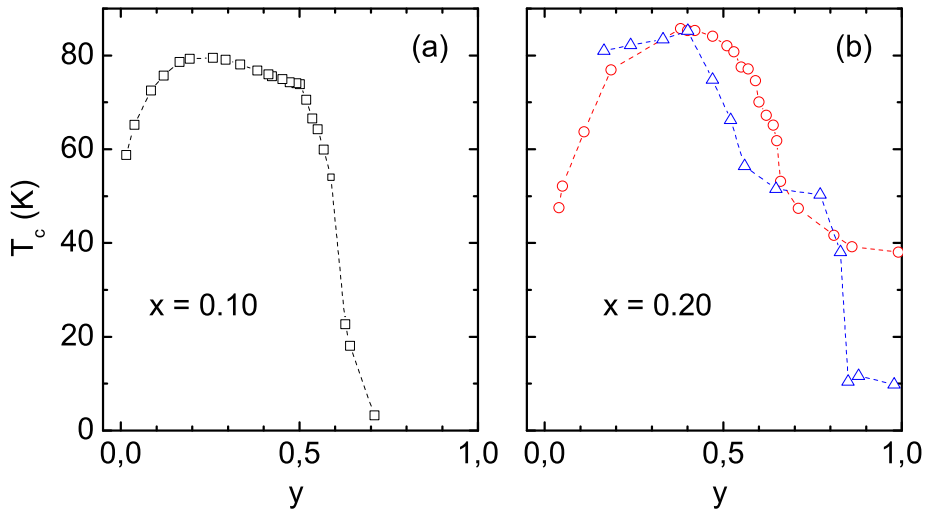

Figura 2.4: Variación de la temperatura crítica del $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ con la cantidad de oxígeno, y, para diferentes niveles de dopado con Ca, x. (a) Para $x = 0.10$ según la Ref. [74] (b) Para $x = 0.20$, donde los datos representados por ○ pertenecen a la Ref. [74] y los datos representados por △ pertenecen a la Ref. [77]. Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo.

y la temperatura de enfriamiento.[67]

La dependencia de la temperatura crítica con la oxigenación para el caso del Ca-YBCO, se asemeja a la forma de campana asociada a los cupratos, aunque, a diferencia de ésta, mucho más redondeada, en el caso del Ca-YBCO viene acompañada de un par de mesetas en la región central de la campana y en la región correspondiente a bajos niveles de oxigenación.[74, 77] Todo esto puede observarse en la Fig. 2.4 donde el nivel de oxigenación fue calculado por los autores de las Refs. [74, 77] mediante termogravimetría. Sin embargo, al ser el nivel de oxigenación tan difícil de controlar durante el proceso de fabricación, los datos que aparecen en la bibliografía resultan confusos y, a veces, contradictorios para bajos niveles de oxigenación (ver Fig. 2.4(b)).

2.2. Fabricación de las muestras

Fabricamos dos muestras granulares de $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (LSCO-0.1) con la misma composición química y varias muestras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$. La razón de esta elección, en lugar de utilizar monocristales, es porque las muestras policristalinas permiten cambiar fácilmente su nivel de homogeneidad. Este es un aspecto experimental crucial de este trabajo. Además, la influencia de la talla finita y orientación aleatoria de los granos puede ser fácilmente tenida en cuenta cuando se analiza su comportamiento magnético.

Para fabricar las muestras policristalinas de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ se siguió un proceso estándar.[23] El La_2O_3 tiende a hidratarse, por lo que es necesario someterlo a un proceso de deshidratación a $\sim$ 900 °C - 1000 °C durante varias horas[78, 79]. Después se mezclaron y molieron de acuerdo a las proporciones de la reacción

$$\frac{2-x}{2}La_2O_3 + xSrCO_3 + CuO + \frac{x}{4}O_2 \rightarrow La_{2-x}Sr_xCuO_4 + xCO_2, \quad (2.3)$$

donde x representa el dopaje de estroncio. Los reactivos de La_2O_3 y $SrCO_3$ fueron proporcionados por Alfa Aesar y el CuO por Sigma-Aldrich, siendo certificada en todos los casos una pureza de, al menos, el 99.99 %. Así pues, de acuerdo a la reacción presentada en la Ec. (2.3), se fabricaron dos muestras realizando cada calcinado a 990 °C durante 20 h en un horno CHESA de tipo mufla (modelo HEM L1 con controlador Eurotherm). La muestra fabricada en primer lugar (por L. Cabo), a la que llamaremos L-10/1, se hizo reaccionar hasta diez veces con sus correspondientes molidos intermedios en un mortero de ágata. Tal número de procesos son suficientes para obtener una anchura de la transición superconductora cercana a la intrínseca (asociada con la distribución aleatoria de los dopantes de Sr).[23] Sin embargo, con el fin de estudiar la influencia de las inhomogeneidades estructurales y químicas en el diamagnetismo precursor, la muestra fabricada en segundo lugar (por N. Cotón), a la que llamaremos L-10/2, fue preparada de una manera ligeramente diferente: por un lado, se le realizaron sólo cuatro procesos de molido y recocido, de tal forma que uno pudiera esperar que el L-10/1 tuviera más inhomogeneidades de origen químico y, por tanto,

más inhomogeneidades en T_c (aunque esto lo comentaremos con más detalle más adelante). Por otro lado, para obtener una talla más pequeña de grano, los molidos intermedios se realizaron con un molino comercial (Retsch, model PM 100). Como veremos más adelante, la anchura de la transición y el tamaño de grano son factores que afectan profundamente el comportamiento magnético de estos materiales alrededor de la temperatura de transición promedio, $\overline{T}_c$.

Por otro lado, fabricamos muestras de Ca-YBCO con $x = 0.10$, 0.15, 0.20 y 0.40 a las que llamaremos, respectivamente, Ca-10, Ca-15, Ca-20 y Ca-40. La reacción de sinterizado suele realizarse a temperaturas comprendidas entre 900 ºC y 1000 ºC.[71, 74, 77] La reacción es de estado sólido a 900 ºC, mientras que a 950 ºC el sistema $BaCuO_2$-CuO se encuentra en su punto eutéctico, por lo que la reacción tiene lugar en fase líquida. El resultado final de uno u otro proceso se diferencia en que las sinterizadas a 900 ºC son más blandas y porosas que las sinterizadas a 950 ºC.[80]

La fabricación de las muestras se realizó en nuestro laboratorio siguiendo un proceso cíclico similar al de las muestras de LSCO-0.1 de mezclado, molido y calcinado, donde el molido fue realizado con ayuda del molino de bolas antes mencionado. Este proceso se repitió varias veces para cada una de las muestras, de tal forma que el desorden introducido por la distribución aleatoria de los dopantes estuviera dentro de lo que se podría denominar desorden intrínseco.[23]

Las muestras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ se sintetizaron utilizando como reactivos $BaCO_3$ (99.999 %), $CaCO_3$ (99.999 %), Y_2O_3 (99.9995 %) y CuO (99.9999 %), todos ellos de la casa Sigma-Aldrich siguiendo la reacción

$$(1-x)Y_2O_3 + 4BaCO_3 + 6CuO + 2xCaCO_3 + \frac{x+1}{2}O_2 \longrightarrow \\ \longrightarrow 2Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7 + 2(x+2)CO_2. \quad (2.4)$$

Sin embargo, la estequiometría ideal que se presenta en la Ec. (2.4), en la que el compuesto final consta de 7 oxígenos, es muy difícil de conseguir, debido en parte al carácter metaestable del YBCO y a la reducción del nivel de oxigenación debida a la introducción de

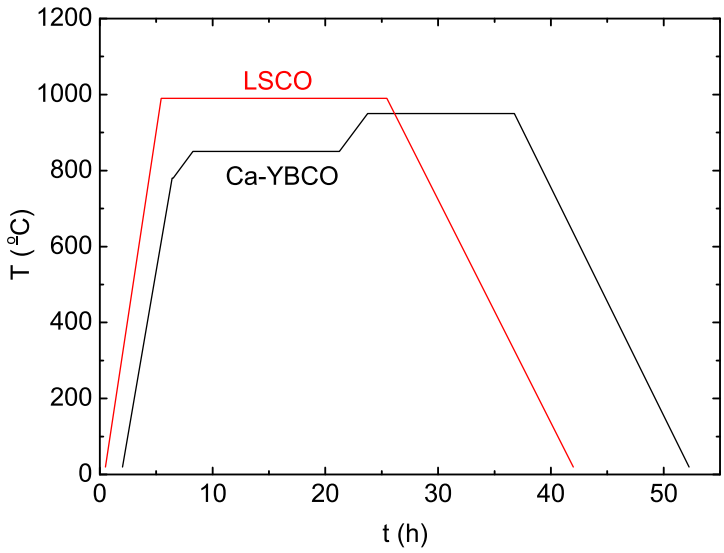

Figura 2.5: Esquema de las rampas de calentamiento y enfriamiento utilizadas para el calcinado de las muestras de LSCO e YBCO dopado con Ca.

iones de Ca que ya se ha comentado anteriormente (ver Ec. (2.2)). Se han observado importantes variaciones debidas a la presión parcial de oxígeno durante el sinterizado o la velocidad de enfriamiento de la muestra.[80]

El proceso usado para fabricar las muestras de Ca-YBCO era muy similar al empleado para el LSCO: empezaba con el molido y pesado de cada uno de los reactivos. Al igual que ocurría con el La_2O_3, el Y_2O_3 tiende a hidratarse formando $Y_2O_3 \cdot H_2O$ en contacto con el aire, por lo que es necesario deshidratarlo[81] en el horno a 900 °C durante tres horas. Tras ese tiempo se dejaba enfriar hasta 120 °C, momento en el que se sacaba del horno y se pesaba la cantidad necesaria antes de mezclarla con el resto de reactivos en el molino de bolas y meterlo todo junto en el horno para su posterior calcinado. El horno fue previamente calibrado con ayuda de un termopar de tipo J. Esto era necesario puesto que el Y-123 presenta una *fase verde* no superconductora cuando se calcina a temperaturas superiores a los

1020 ºC y cualquier error de cero podía arruinar todo el proceso.

El esquema de las rampas de calentamiento utilizadas durante los sucesivos calcinados de las muestras de LSCO y de Ca-YBCO se puede observar en la Fig. 2.5. En el caso del Ca-YBCO, a diferencia del LSCO, se introdujo un precalcinado a 850 ºC, antes del calcinado final a 950 ºC con el fin de obtener un resultado más homogéneo. El tiempo de calcinado debe ser lo suficientemente largo como para estar seguros de que todos los reactivos se encuentran en fase líquida y pueden combinarse adecuadamente, en nuestro caso, escogimos un intervalo de 13 h. Después del último calcinado, se oxigenaba la muestra metiéndola en un flujo constante de oxígeno gaseoso a 450 ºC durante más de 24 h. Para algunas medidas de espectroscopía de las que hablaremos en el siguiente capítulo fue necesario sinterizar una pequeña pastilla. La fabricación de la pastilla (de ~ 4 mm de diámetro) se realizó con una prensa destinada a tal efecto bajo una presión de $\sim 3 \times 10^3$ kg. El sinterizado se realizó en la mufla con una rampa de subida a 60 ºC/h hasta 950 ºC, donde permaneció 30 h para, a continuación, hacerla descender a la misma velocidad hasta temperatura ambiente.

Capítulo 3

Caracterización general de las muestras

En este capítulo vamos a tratar el tema de la caracterización de las muestras usadas en nuestros experimentos. Veremos, de modo cualitativo, cómo influye el número de procesos de molido y recocido. También se estimarán las inhomogeneidades en T_c a partir de la caracterización del efecto Meissner.

3.1. Caracterización estructural

Al ser ésta la primera vez que se fabricaban muestras de Ca-YBCO en nuestro laboratorio, hicimos un análisis de espectroscopía por Dispersión de Energía de rayos x usando el detector destinado a tal efecto en un Microscopio Electrónico de Barrido (EDX-SEM, por sus siglas en inglés) modelo EVO LS 15 de la marca Carl Zeiss para la muestra de Ca-YBCO con $x = 0.10$. El uso de esta técnica tenía dos objetivos principales: por una parte se quería comprobar que el proceso de fabricación se había implementado bien y que la composición nominal, en lo que al Ca se refiere, era la esperada. Por otra parte, se quería intentar usar esta técnica como medio de caracterización del nivel de oxigenación de la muestra, aunque esto último no se llegó a resolver, ya que precisamente esta técnica presenta problemas con elementos como el carbono o el oxígeno, sobrestimándolos (en el caso del oxígeno, debido a la oxidación natural de las muestras).

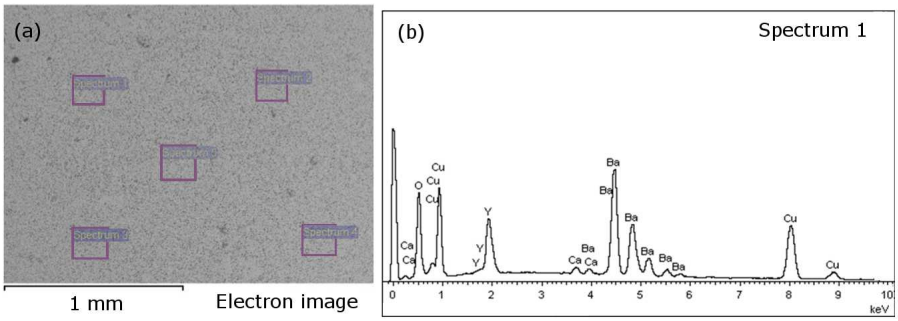

Figura 3.1: (a) Imagen de microscopía de barrido de electrones de la muestra Ca-10 sobre la que se hizo el análisis EDX. Se muestran recuadradas las diferentes zonas donde se realizaron los microanálisis. (b) Ejemplo de espectro encontrado a partir de estos microanálisis EDX en una de las zonas analizadas.

Sin embargo la comprobación de la composición nominal del resto de elementos fue satisfactoria. Para hacer las medidas se procedió al empastillamiento y oxigenación de una pequeña cantidad del polvo obtenido tras los sucesivos procesados, tal y como ya se comentó en la descripción del proceso de fabricación. Mediante esta técnica se midieron diferentes zonas (recuadradas en la Fig. 3.1(a)) para evitar posibles errores aleatorios asociados a inhomogeneidades estructurales macroscópicas que pudieran falsear los resultados.

En la Tabla 3.1 se pueden comprobar los resultados de las medidas, éstas se realizaron en diferentes zonas de la muestra usando rayos x de 20 kV de energía. Como se puede observar la composición nominal de la muestra coincide con su composición real.

Otra serie de medidas que se hicieron para comprobar la bondad de las muestras en cuanto a su homogeneidad y composición química fueron las medidas de difracción de rayos x (XRD), realizadas con un difractómetro Philips equipado con un ánodo de Cu y un monocromador de grafito y Cu-K_α. Por una parte, estas medidas se utilizaron para seguir la evolución de las muestras, en el caso del Ca-YBCO, a medida que se iban realizando los sucesivos procesos de molido y recocido y, por otra, para comparar entre sí las dos muestras

Elemento	Tasa atómica (%)	Error (%)	Proporción experimental	Proporción estequiométrica
Y	6.55	0.10	0.9	0.9
Ca	0.74	0.04	0.1	0.1
Ba	14.82	0.07	2.0	2
Cu	21.20	0.14	3.0	3
O	56.87	0.55	7.8	7-y
Total	100			

Cuadro 3.1: Resultados promedio de las medidas de espectroscopía EDX en diferentes zonas de la muestra Ca-10. Compárense estos valores con la proporción estequiométrica ideal esperada. Nótese el excelente acuerdo entre lo medido y lo esperado excepto para el caso del oxígeno, para el que dicha técnica presenta problemas de sobrestimación.

de LSCO que fueron preparadas de forma ligeramente diferente.

En la Fig. 3.2 se muestra la evolución de la muestra Ca-15 a lo largo de los sucesivos procesos de molido y recocido, vista a través de sus medidas de rayos x. La intensidad está normalizada por el valor del pico (110), I_0, por ser el que muestra un mayor número de cuentas, con el fin de facilitar la comparación entre las diferentes medidas. Se observa inmediatamente que los picos de difracción no varían su posición a lo largo de las medidas para los diferentes grados de procesado, indicando que la composición química promedio permanece constante. Sin embargo, a medida que se avanza en el número de procesados sufridos por la muestra, los picos se estrechan y aumenta la proporción entre la señal de éstos y el ruido de fondo, signo de que el patrón cristalográfico se vuelve cada vez más claro. De estas figuras se ha hecho un aumento alrededor de los picos (123) y (213) que se muestra a su derecha. Se puede observar cómo los picos se van resolviendo paulatinamente a medida que aumenta el número de procesados.

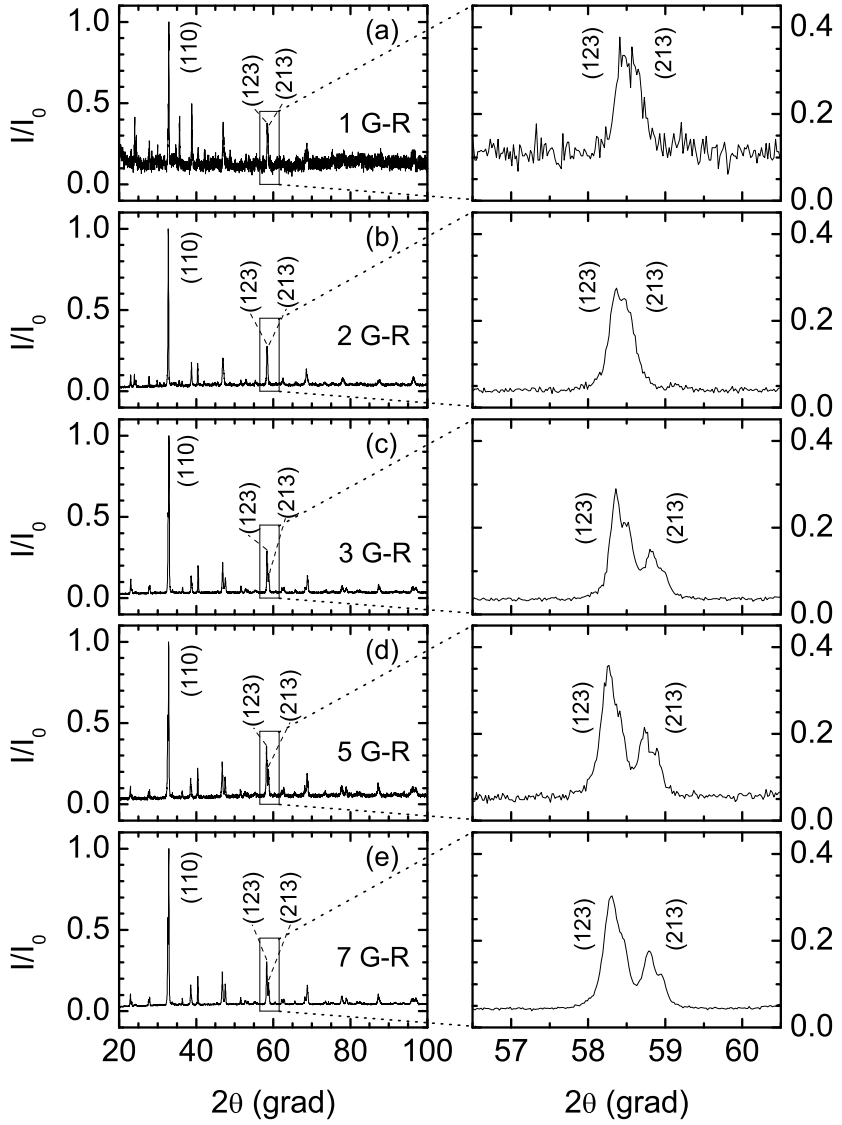

Figura 3.2: (a), (b), (c), (d) y (e) patrones de difracción de rayos x para diferente número de recocidos de la muestra Ca-15. La posición de los picos de difracción coincide en todas las medidas, indicando que tienen la misma composición química promedio. Un detalle de esto se puede observar en los paneles que acompañan a cada figura, en los que se muestra una ampliación alrededor de los picos (123) y (213). En este detalle se puede observar cómo ambos picos se van resolviendo paulatinamente, a la vez que se intuye el desdoblamiento de las componentes Cu-$K_{\alpha 1}$ y Cu-$K_{\alpha 2}$ (ver texto principal para más detalles). Se ha normalizado la intensidad de la señal por el valor del pico (110).

El monocromador con el que se midió el espectro de rayos x presenta una doble componente, Cu-$K_{\alpha 1}$ y Cu-$K_{\alpha 2}$, con longitudes de onda, λ, $\approx$ 1.541 Å y 1.544 Å , respectivamente. Esta doble componente produce un desdoblamiento de los picos obtenidos en las medidas de rayos x, donde la intensidad del pico debido a la línea Cu-$K_{\alpha 1}$ es el doble que la asociada a la línea Cu-$K_{\alpha 2}$. De acuerdo a la Ley de Bragg para un sistema ortorrómbico tenemos:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \tag{3.1}$$

siendo (hkl) los índices de Miller del sistema cristalino y a, b y c sus parámetros de red. Podemos aplicar esta Ley a los picos (123) y (213), mostrados en las ampliaciones de la Fig. 3.2. Utilizando los valores de red adecuados para esta composición, $a = 3.81296$ Å, $b = 3.8753$ Å y $c = 11.6638$ Å,[63] podemos ver que el desdoblamiento de cada uno de los picos en sus diferentes componentes debidas al doblete Cu-$K_{\alpha 1}$ y Cu-$K_{\alpha 2}$ son de $2\theta \approx 0.1$ º, mientras que la diferencia, para ambas componentes, producida al intercambiar los índices h y k es de $2\theta \approx 0.5$ º. Esto se ve inmediatamente en la ampliación de la Fig. 3.2(e). En esta ampliación se observan, por una parte, los picos con índices (123) y (213) separados ~ 0.5 º entre sí, mientras que por otra se intuyen los picos asociados a la línea K-$Cu_{\alpha 2}$ con una intensidad que es la mitad de la del pico asociado a la línea K-$Cu_{\alpha 1}$ y separado de ella ~ 0.1 º.

También analizamos con detalle los espectros de rayos x de las muestras de LSCO, para comprobar que correspondían a la misma composición química. Como se puede ver en las Figs. 3.3(a) y (c), la posición de los picos de difracción coincide en ambas muestras, indicando que tienen la misma composición química promedio. Sin embargo, el correspondiente a la muestra L-10/2, con menos procesos de recocido y molido presenta líneas con mayor anchura, suministrando una primera indicación de una distribución más inhomogénea de Sr. Esta mayor anchura implica que algunos de los picos presentes en el espectro del L-10/1 pueden estar superpuestos entre sí, lo que se aprecia claramente en el detalle mostrado en las Figs. 3.3(b) y (d) alrededor del pico (220), que se desdobla en las componentes Cu-$K_{\alpha 1}$

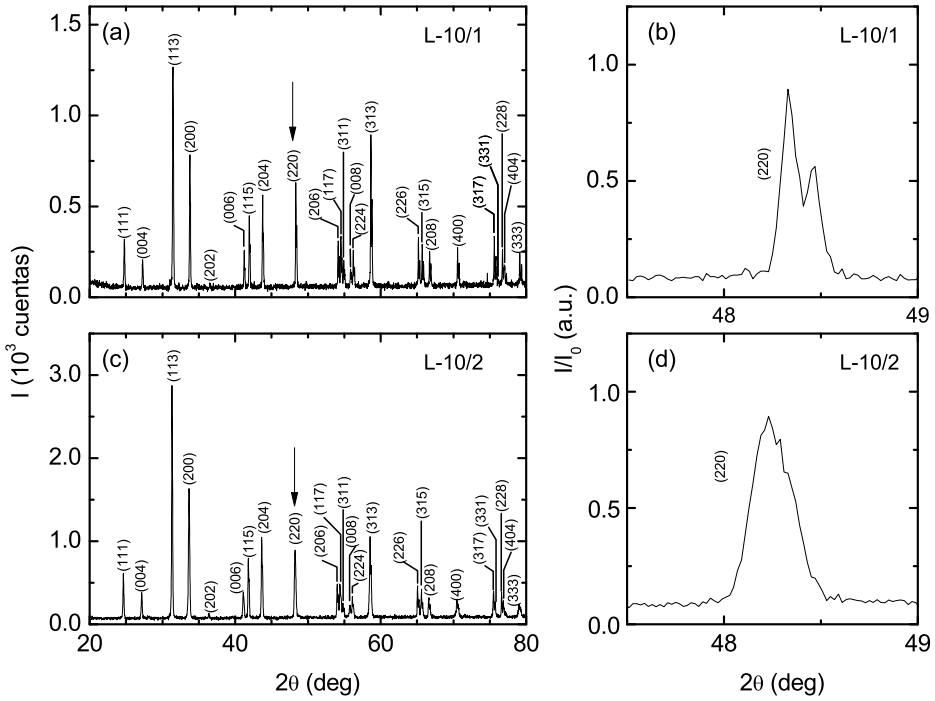

Figura 3.3: Resultados de las medidas de difracción de rayos x en (a) la muestra L-10/1 y (c) la muestra L-10/2. Los patrones de difractometría de rayos x en ambas muestras son casi indistinguibles uno del otro. Sin embargo, el correspondiente a la muestra L-1/2, (con menos procesos de cocido y molido) presenta líneas con mayor anchura, suministrando una primera indicación de una distribución más inhomogénea de Sr. Esto se ilustra en (b) y (d), que muestran detalles de las componentes Cu-$K_{\alpha 1}$ y Cu-$K_{\alpha 2}$ del pico (220) [indicado con una flecha en (a) y (b)] para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente.

y Cu-$K_{\alpha 2}$. Sin embargo, no hay nuevos picos en la Fig. 3.3(c) que indiquen que esta muestra, además de ser más inhomogénea, presente otras fases o compuestos diferentes al nominal. La relación que hemos comentado con el número de procesos de recocido y molido ya fue

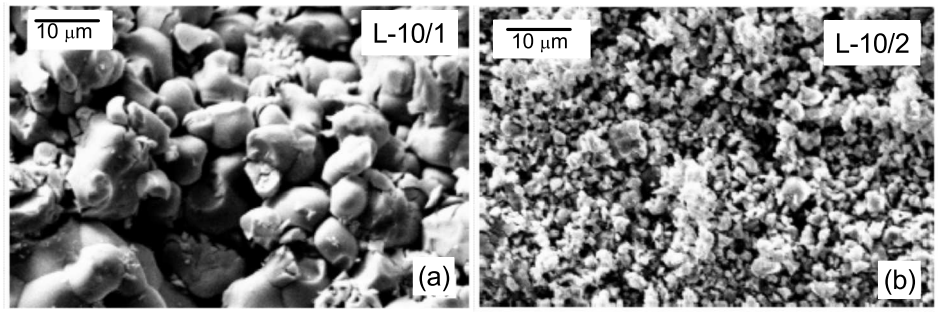

Figura 3.4: Imágenes de microscopía de barrido de electrones de las dos muestras estudiadas. El diámetro promedio de grano estaba en torno a 5 μm para la muestra L-10/1 y 1 μm para la muestra L-10/2. Estas longitudes son mucho mayores de la amplitud de la longitud de coherencia superconductora, pero en el caso de la muestra L-10/2 es del orden de la longitud de penetración en el plano.

publicada anteriormente[23] y puede ser atribuida a una distribución más inhomogénea de Sr en el L-10/2, que lleva directamente, como veremos más adelante, a una distribución de T_c de mayor anchura.

El diámetro promedio de grano es otra diferencia fundamental entre ambas muestras. Fue caracterizado por microscopía de barrido de electrones (con un microscopio de Carl-Zeiss, modelo EVO 50). En el ejemplo de la Fig. 3.4 se observa que el diámetro promedio de grano estaba en ~ 5 μm para la muestra L-10/1 y ~ 1 μm para L-10/2.

3.2. Caracterización del efecto Meissner: estimación de las inhomogeneidades en T_c

La espectroscopía de rayos x puede ser muy útil a nivel semicuantitativo para detectar el grado de inhomogeneidad de las muestras, mediante la comparación de diferentes espectros, pero para hacer un análisis más riguroso del grado de inhomogeneidad presente en las muestras es necesario acudir a otros métodos. En nuestro caso,

acudimos al efecto Meissner, esto es, la medida de la susceptibilidad a bajos campos reducidos ($\sim$ 0.5 mT). Este efecto nos permite cuantificar en cierta manera la distribución de las inhomogeneidades en T_c. Además, la proporción entre la susceptibilidad medida en ausencia de campo, χ^{ZFC}, y la susceptibilidad medida en presencia de campo, χ^{FC} a $T < \overline{T}_c$ cuando $\chi^{FC}/\chi^{ZFC} \approx$ cte nos da el valor de la fracción Meissner, f. El procedimiento que seguimos para realizar estas medidas (así como el resto de medidas de magnetometría de la Tesis), lo explicaremos más adelante en el Cap. 4.

La temperatura crítica media, y la anchura de la transición superconductora, ΔT_c, fueron estimadas en cada caso a partir de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura enfriando en presencia de campo bajo pequeños campos magnéticos aplicados (ver Tabla 3.2 al final del capítulo). Definimos $\overline{T}_c$ como la temperatura a la que es máxima $d\chi^{FC}/dT$, la derivada de la susceptibilidad medida al enfriar en presencia de campo respecto a la temperatura. ΔT_c, por su parte, se define como el doble de la semianchura a media altura por encima de T_c de la curva $d\chi^{FC}/dT$ frente a T. De esta forma, al coger la semianchura por encima de $\overline{T}_c$, evitamos el redondeo extrínseco asociado a la competición entre la talla de grano y la longitud de penetración magnética, que es apreciable principalmente a temperaturas menores que $\overline{T}_c$ (ver Ref. [37] en el primer artículo de nuestra Ref. [21]). Además, en la región $|\chi^{FC}| \ll 1$ los efectos demagnetizantes pueden ser despreciados. En el caso de muestras con una distribución de T_c marcadamente asimétrica que se extienda por encima de $\overline{T}_c$ (en una región de temperaturas donde $d\chi^{FC}/dT$ alrededor de $\overline{T}_c$ no pueda ser aproximada por una gaussiana), como una forma complementaria de caracterizar la distribución de T_c, introduciremos $T_c^{\max}$. Definiremos $T_c^{\max}$ como la temperatura sobre la que $d\chi^{FC}/dT$ es del orden del error experimental.

En la Fig. 3.5 se muestran las curvas de susceptibilidad frente a la temperatura a campo bajos ($\sim$ 0.5 mT) y sus derivadas con la temperatura para las muestras Ca-10 y Ca-15 con $\overline{T}_c = (85.4 \pm 1.0)$ K y $\overline{T}_c = (84.0 \pm 1.6)$ K, respectivamente. Puede verse cómo la muestra con menor cantidad de dopantes, Ca-10, con un $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx 0.01$ frente al $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx 0.02$ de la muestra Ca-15, es la más homogénea de las dos. Se puede observar cómo Ca-15 presenta un redondeo de la

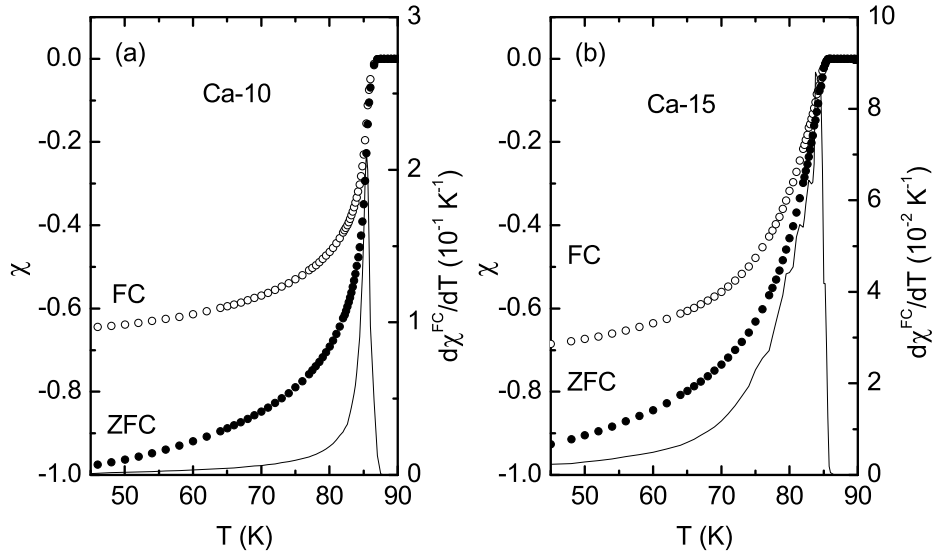

Figura 3.5: Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura enfriando en ausencia (ZFC) (•) y en presencia (FC) (◦) de campo, medida a bajo campo magnético aplicado (~ 0.5 mT), donde la línea continua representa la derivada de χ^{FC} respecto a la temperatura para (a) la muestra Ca-10 y (b) la muestra Ca-15.

susceptibilidad por debajo de $\overline{T}_c$ mucho mayor que el correspondiente a Ca-10. Es por ello que estas curvas valen para ejemplificar cómo puede variar el redondeo de una muestra a otra y de la importancia de utilizar el doble de la semianchura por encima de $\overline{T}_c$ de la derivada a media altura en lugar de la anchura total a media altura, en los casos en los que se observa una única distribución tipo gaussiana de T_c. Como veremos más adelante, habrá otros casos en los que no valga con una sola gaussiana para describir la distribución de T_c y habrá que acudir a otros parámetros. Los valores de los diferentes parámetros para las diferentes muestras se pueden ver resumidos en la Tabla 3.2.

En la Fig. 3.6 se representan las medidas de la susceptibilidad frente a la temperatura a campos bajos de las muestras Ca-20 y Ca-40. Estas curvas nos dan unos valores de $\overline{T}_c = (82.3 \pm 0.9)$ K y $\overline{T}_c = (75.0 \pm 3.0)$ K, respectivamente. Esto equivale a unos valores de $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx$

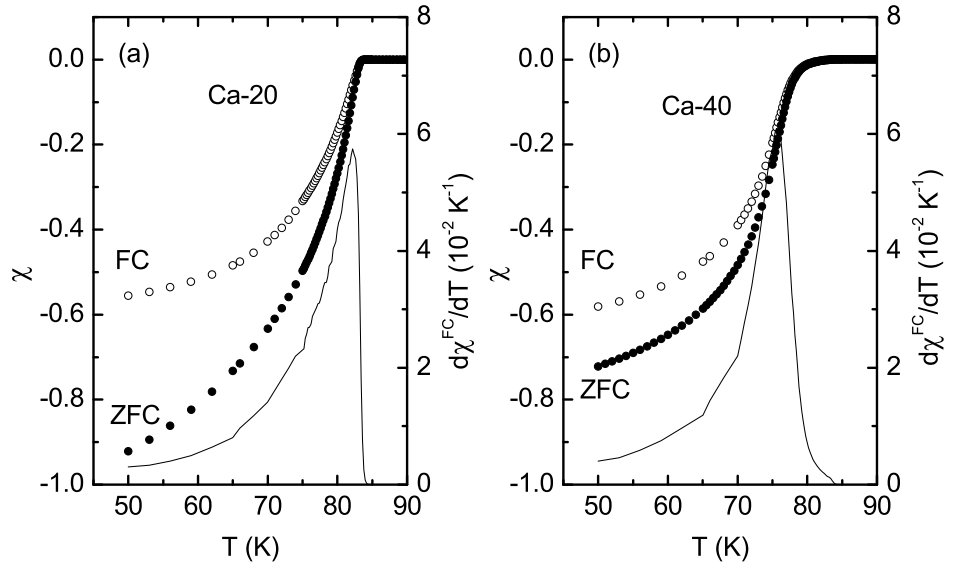

Figura 3.6: (a) y (b) Medidas a bajo campo aplicado de las muestras Ca-20 y Ca-40, respectivamente. La susceptibilidad en función de la temperatura medida enfriando en ausencia y en presencia de campo se representa por (•) y (◦), respectivamente. Las medidas se realizaron a bajo campo magnético aplicado ($\sim$ 0.5 mT). La línea continua representa la derivada de χ^{FC} respecto a la temperatura.

0.01 para la muestra Ca-20 y $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx 0.04$ para la muestra Ca-40, indicando que la muestra más dopada también es la que presenta un mayor número de inhomogeneidades, lo que se correlaciona con lo ya publicado anteriormente[23].

Recordemos ahora que todavía no hemos dado la fórmula estequiométrica exacta o aproximada completa de nuestras muestras de Ca-YBCO, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$, dejando siempre el subíndice y como incógnita, pero ahora que tenemos las muestras completamente caracterizadas, sí que podemos dar una estimación del valor de y a partir de la Ec. (2.2). Como las condiciones de oxigenación son idénticas para todas las muestras, podemos presumir un mismo valor de y_0 para todas ellas. Además, son similares a las usadas por otros autores para oxigenar completamente sus muestras[77], por lo tanto, podemos suponer un alto nivel de oxigenación. Así pues, comparando

Muestra	y	$\overline{T}_c$ (K)	ΔT_c (K)	$T_c^{\max}$ (K)	f
Ca-10	0.19	85.4	1.0	87.5	0.66
Ca-15	0.21	84.0	1.6	87.0	0.74
Ca-20	0.23	82.3	0.9	84.8	0.55
Ca-40	0.33	75.0	3.0	84.7	0.80
L-10/1	–	28.8	1.2	32.0	0.96
L-10/2	–	25.5	6.8	37.0	0.75

Cuadro 3.2: Valores de los principales parámetros que surgen en la descripción fenomenológica del diamagnetismo sobre la transición superconductora medidos en las muestras de Ca-YBCO y LSCO estudiadas. Los valores de y para el Ca-YBCO se han estimado a partir de la Ec. (2.2) (ver texto principal para más detalles).

los valores de $\overline{T}_c$ obtenidos de la susceptibilidad a campos bajos para las muestras Ca-10 y Ca-20 con las Figs. 2.4(a) y (b) podemos hacer un promedio y estimar que $y_0 \approx 0.13$, obteniendo el resto de niveles de oxigenación (que mostramos en la Tabla 3.2) a partir de este valor. Si comparamos el valor obtenido para la muestra Ca-10, $y \approx 0.19$ con los resultados del análisis EDX de esta muestra, vemos que la sobreestimación de este método espectrográfico para esta muestra es ~ 1 átomos de oxígeno por molécula de Ca-YBCO.

Para las muestras de LSCO se presenta en la Fig. 3.7 un ejemplo de las curvas de susceptibilidad, junto con las correspondientes derivadas respecto a la temperatura. Estas medidas fueron realizadas con un campo magnético aplicado de ~ 0.5 mT. Son fácilmente observables las diferencias entre las curvas de ambas muestras de LSCO a pesar de las anteriormente mencionadas similitudes entre sus patrones de difracción de rayos x: por un lado, como consecuencia de su mayor homogeneidad química y estructural, la muestra L-10/1 presenta una fracción Meissner mucho mayor. Por el otro, la mejor distribución de los dopantes de Sr en la muestra L-10/1 hace su transición diamagnética mucho más pronunciada que en la muestra L-10/2: para la muestra L-10/1 $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx 0.04$ (que está muy cerca del valor intrínseco asociado a la inevitable distribución aleatoria de los

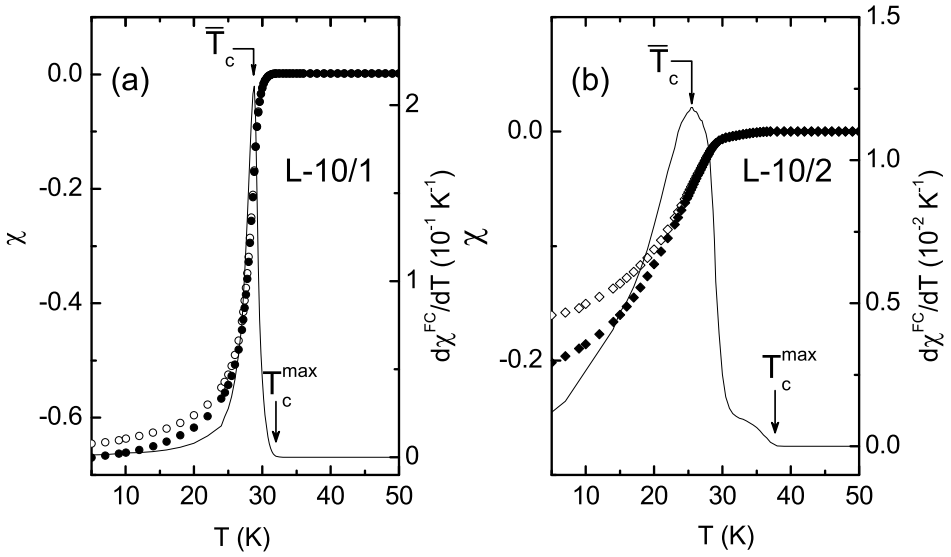

Figura 3.7: Vista general de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura enfriando en ausencia y en presencia de campo medida con una amplitud de campo magnético aplicado muy pequeña ($\sim$ 0.5 mT), junto con la derivada de χ^{FC} respecto a la temperatura (líneas continuas) para (a) la muestra L-10/1 y (b) la muestra L-10/2. Se puede ver en (b) que la anchura de la transición a media altura, ΔT_c, no tiene en cuenta su distribución marcadamente asimétrica, por lo que es necesario acudir a otros parámetros para definirla (ver texto principal para más detalles).

dopantes de Sr, ver Ref. [23]), mientras que para la muestra L-10/2 tenemos $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx 0.25$.

Se puede observar en el detalle presentado en la Fig. 3.8, cómo la muestra L-10/2 es ligeramente diamagnética hasta una temperatura cercana a la máxima temperatura de transición para la familia del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($\sim$ 38 K), (ver Tabla 3.2). Tal comportamiento se ilustra a un nivel más cuantitativo en las Figs. 3.7(a) y (b) a través de las curvas de $d\chi^{FC}/dT$. Este hecho hace que, en este caso particular, la semianchura a media altura no sea un buen parámetro a la hora de caracterizar la anchura de la transición

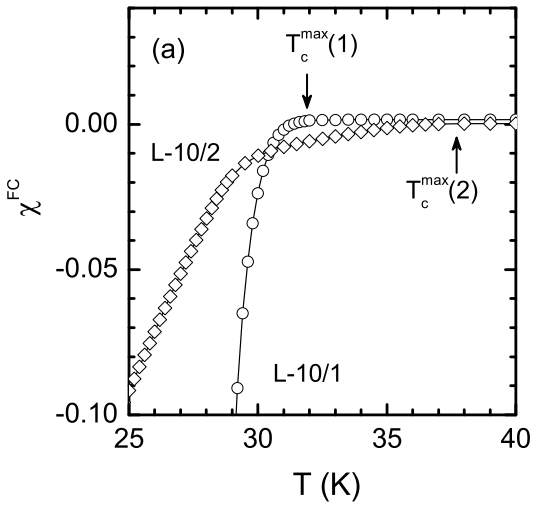

Figura 3.8: Detalle de las curvas de χ^{FC} de la Fig. 3.7 alrededor de $\overline{T}_c$. El diferente comportamiento alrededor de $\overline{T}_c$ en las muestras de LSCO estudiadas se observa claramente: donde el L-10/1 presenta una relativamente bien definida transición diamagnética, la muestra l-10/2 es diamagnética hasta una temperatura, $T_c^{\max}$, cercana a la mayor temperatura crítica de la familia del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (~ 38 K).

diamagnética y haya que acudir a $T_c^{\max}$. Como veremos en los próximos capítulos, tal distribución asimétrica juega un papel importante en el comportamiento del diamagnetismo precursor medido en la muestra más inhomogénea. Aunque se ve a simple vista, es necesario remarcar que esta distribución asimétrica es muy diferente de la asimetría encontrada en el caso del Ca-15, que era más inhomogénea que la muestra Ca-10 y presentaba un redondeo mayor para temperaturas por debajo de T_c. En el caso del L-10/2, la asimetría a la que nos referimos en la distribución es la producida por la "loma" que aparece en la derivada a temperaturas mayores que $\overline{T}_c$ (consecuencia del persistente comportamiento diamagnético que se ve en la susceptibilidad en esa misma región de temperaturas). En el primer caso, la asimetría debida al redondeo no implicaba una distribución asimétrica de T_c, sino que era debido a otros factores ajenos a las inhomogeneidades de

origen químico de las muestras; en el caso del L-10/2, sin embargo, la asimetría a la que nos referimos sí que repercute en la distribución de inhomogeneidades de T_c en la muestra. Como veremos más adelante, esto lleva a un incremento de H_{up} (el valor del campo para el cual se da un mínimo en las curvas de $M(H)_T$ por encima de $\overline{T}_c$) al incrementarse la temperatura de la correspondiente isoterma.

Capítulo 4

Dispositivos y procedimientos experimentales

En este Capítulo describiremos el sistema experimental, el procedimiento y los diferentes modos de medida, así como los portamuestras utilizados con los que realizamos todas las medidas de magnetometría que se muestran en esta Tesis. También se hablará, en relación al procedimiento de medida, de otra cuestión de gran importancia en el desarrollo de esta Tesis: la inevitable presencia de oxígeno en el magnetómetro.

4.1. Breve descripción del magnetómetro SQUID

Para nuestras medidas utilizamos un magnetómetro SQUID MPMS (Magnetic Properties Measurement System) XL de Quantum Design. Este tipo de magnetómetros miden desplazando la muestra con un momento magnético dado a lo largo del sistema de detección. La variación del flujo magnético que atraviesa dicho circuito es convertida por el SQUID en una señal eléctrica detectada por un voltímetro y traducida a un valor determinado del momento magnético por el sistema informático. Este magnetómetro consta, básicamente, de:

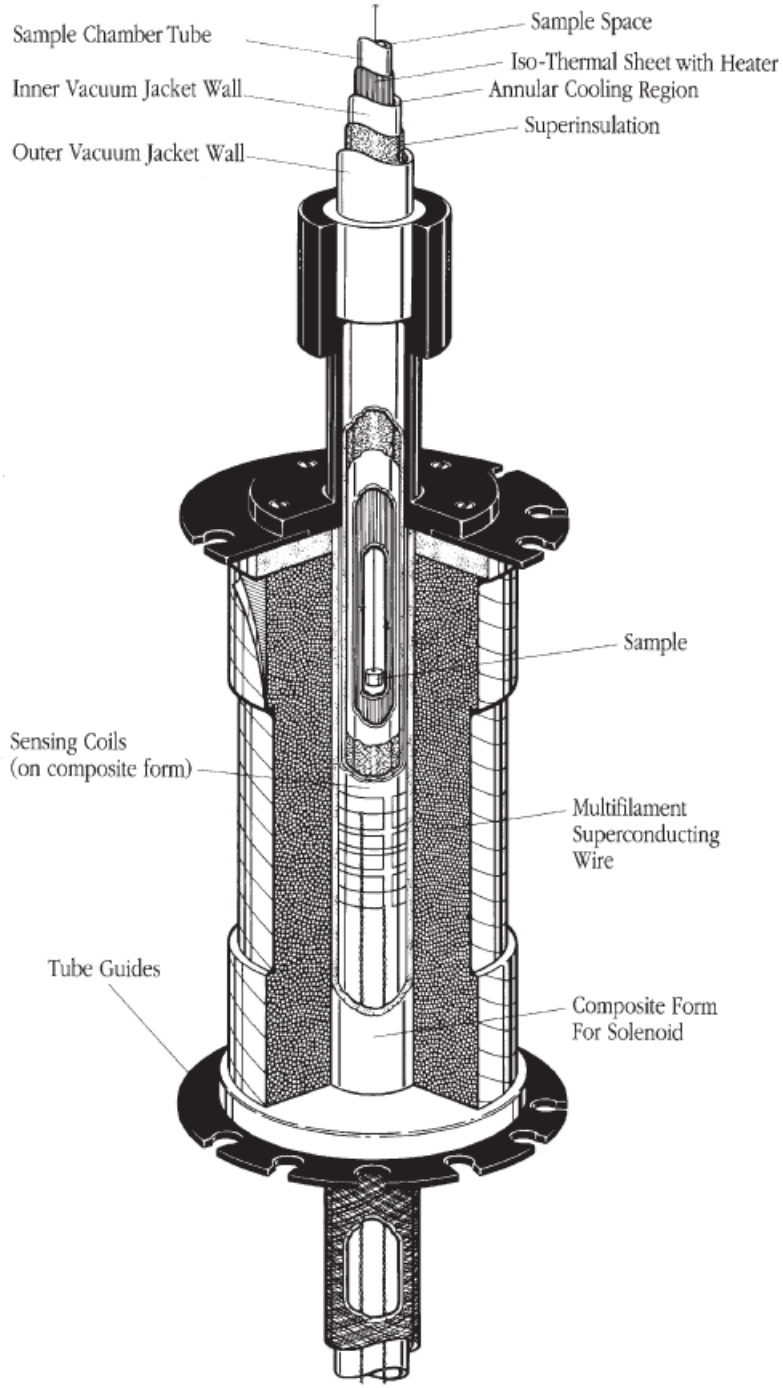

Figura 4.1: Esquema del MPMS XL usado en nuestras medidas. En él se pueden observar el imán superconductor, el sistema de detección y la cámara donde es introducida la muestra (extraída del manual de Quantum Design).

- Un criostato de He líquido, con la opción de utilizar He^3, lo que posibilitaría el bajar a temperaturas menores de 1 K. Sin embargo, todas las medidas de esta tesis se realizaron con He^4. El criostato viene equipado con un recirculador y un compresor que permite recuperar parte del He líquido que se pierde durante el proceso de medida y, a su vez, volverlo a condensar a partir de una bombona de gas He (Alphagaz 1) conectada al aparato.

- Un sistema de control de la temperatura que permite variar ésta desde 1.9 K (en el caso de utilizar He^4) hasta 400 K. La velocidad de variación que puede suministrar este sistema va desde los 0.001 K/min hasta los 10 K/min. El enfriamiento se realiza mediante la circulación de He gaseoso a bajas presiones (procedente del baño principal de He) y manteniéndose siempre en contacto térmico con la muestra. De esta forma se minimizan los pequeños errores sistemáticos producidos por el desplazamiento del He gas al moverse la muestra entre los detectores. El calentamiento se produce por medio de una resistencia. La combinación de ambos procedimientos da una precisión en el control de la temperatura mayor de 0.1 %. A 7 T y $T > 20$ K el error del termómetro es menor de 0.01 %. Tras esperar un cierto tiempo, la estabilidad en la temperatura es de ~ 0.05 K en nuestro rango de medida.

- Un sistema de bobinas superconductoras con las que se puede alcanzar un campo magnético de hasta ± 7 T. La precisión en el campo magnético es de 10^{-5} T con una estabilidad de 10 ppm/hora. Hay que destacar la prácticamente nula variación espacial del campo magnético durante el procedimiento de medida: esta variación es menor que el 0.2 % si los barridos (*scans*) son de 4 cm.

- Un sistema de bobinas detectoras SQUID que pueden llegar a alcanzar, en modo DC, una resolución de 10^{-7} emu y de 10^{-9} emu en modo RSO (sobre las diferencias entre estos dos modos de medida hablaremos más adelante).

Como ya hemos comentado, nuestro modelo tiene dos modos de medida: DC (Direct Coupled) y RSO (Reciprocating Sample Option).

En modo DC la muestra se desplaza verticalmente a través del sistema de detección la distancia que le hayamos especificado en la longitud del barrido. El sistema informático divide cada barrido en tantos *pasos* como se hayan fijado y toma un cierto número de puntos en cada paso. La toma de datos es, pues, de carácter discreto. Sólo toma puntos cuando se para en cada paso. La longitud de los barridos y el número de puntos y pasos determinan en este modo la precisión de la señal. Sin embargo, en modo RSO la muestra se mueve sinusoidal y rápidamente a través de las bobinas detectoras SQUID y hace las medidas de modo continuo, sin la necesidad de pararse para ello. La contribución de ruido de baja frecuencia que podría dar este tipo de medida se evita por medio de técnicas de *lock-in* que realiza el Procesador Digital de la Señal (DSP). Además de la longitud de barrido, en este modo la resolución de la medida depende de la frecuencia de la oscilación y el número de ciclos realizados.

De la forma en que se alcanza el valor final del campo magnético aplicado cuando se hacen las medidas puede depender el resultado final de las mismas. El MPMS presenta 3 modos diferentes, aunque nosotros sólo vamos a usar dos de ellos: 1) Modo oscilatorio (*oscillatory mode*): en este modo se realizan oscilaciones cada vez menores alrededor del valor final del campo. Es el mejor procedimiento para poner a cero el campo. 2) Modo rasante (*no-overshoot mode*): en este modo el valor final del campo se obtiene por sucesivos acercamientos, de forma asintótica, de tal manera que nunca se sobrepase el valor final. Este es el modo que utilizaremos para realizar nuestras medidas.

Es importante destacar que el magnetómetro solamente mide variaciones del momento magnético a lo largo de la longitud del barrido. Esto es, si introdujéramos una barra homogénea de Fe con una longitud que superase la longitud del barrido del aparato, éste no detectaría nada.

4.2. Procedimientos de medida

El procedimiento de medida seguido más habitualmente es el siguiente: En primer lugar, es necesario un portamuestras que dependerá, obviamente, del tipo de muestra empleado. En este trabajo

de Tesis se utilizaron dos tipos de muestras: polvo policristalino y monocristales.

Algo importante a considerar en cualquier portamuestras que se pueda plantear para usar en un magnetómetro es la forma en que éste mide. Ya que un magnetómetro mide variaciones del flujo magnético a lo largo de la longitud de barrido, que suele rondar los $3 - 5$ cm (como ya hemos comentado anteriormente), es conveniente dotar al portamuestras de una cierta uniformidad siempre que se coloquen materiales, ajenos a la muestra, pero necesarios para conformar el portamuestras. Es decir, si por alguna razón en particular (por ejemplo, en algunas medidas a muy alta temperatura, $\sim$ 700 K) quisiéramos colocar la muestra en un portamuestras metálico, sería conveniente que el portamuestras cubriera un rango lo suficientemente grande como para superar la longitud de barrido.

En el caso de las muestras pulverulentas se colocaba una cantidad conocida dentro una cápsula comercial de gelatina suministrada por Quantum Design, rellenando el hueco sobrante con algodón. Como algo de aire siempre puede quedar atrapado, se agujereaba la parte superior de la cápsula con una aguja, para permitir la salida del aire al purgar el espacio muestral. Por purgado nos referimos a la acción de hacer vacío en el interior del espacio muestral y volverlo a llenar con He gaseoso. De este modo, se consigue arrastrar (tras un número suficiente de purgados) cualquier traza de aire del interior del aparato que haya podido entrar durante la introducción de la muestra. El algodón tiene como objetivo evitar que con el aire extraído sea arrastrada también una parte del polvo. Una vez hecho esto, se sujetaba el conjunto en una pajita transparente de $\sim$ 5 mm de diámetro que oficiaba de portamuestras, ayudándonos mediante unos cortes transversales a sujetar la cápsula contra las paredes en el interior de la pajita. Dependiendo del tamaño de la muestra, a veces era necesario terminar de sujetar la cápsula con un poco de cinta adhesiva específica para este tipo de medidas a bajas temperaturas o bien se sujetaba todo el conjunto introduciéndolo dentro de una segunda pajita a la que se le había realizado un corte longitudinal para tal efecto. Este montaje se muestra en la Fig. 4.2(a).

En el caso de los monocristales (de los que hablaremos en la segunda parte de esta Tesis) el portamuestras utilizado consistía en

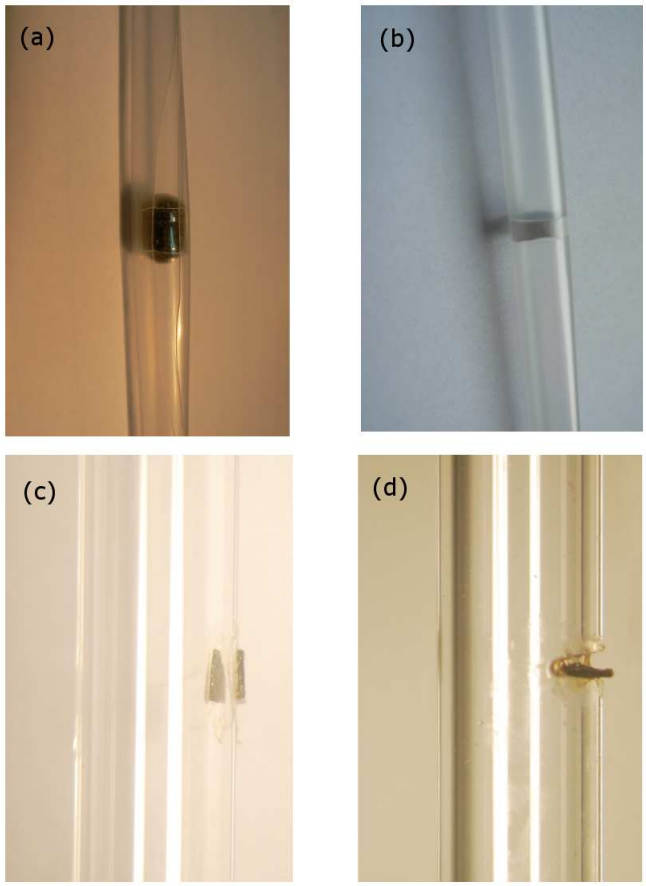

Figura 4.2: Diferentes portamuestras utilizados durante la elaboración de esta Tesis. (a) Muestra L-10/1 en la cápsula de gelatina donde fue medida. En este caso la cantidad de algodón utilizado fue muy pequeña, lo justo para taponar el agujero. (b) Muestra de $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$ en una pajita con teflón preparada para medir con el campo aplicado perpendicular a los planos ab ($H \perp ab$). (c) y (d) Muestra de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ en un portamuestras de cuarzo preparada para medir con $H \parallel ab$ y $H \perp ab$, respectivamente

bien una pajita o bien una varilla de cuarzo ultrapuro (del mismo tipo que las usadas en medidas de resonancia magnética nuclear),

adecuadamente modificados. El uso de uno u otro dependía de las dimensiones y orientación en la que quisiéramos medir el monocristal. En el caso de medir con el campo aplicado paralelo a los planos *ab*, usamos la varilla de cuarzo ultrapuro de 3 mm de diámetro por 220 mm de largo a la que pegamos el monocristal usando barniz de General Electric (ver Fig. 4.2(c)). Para medir con el campo aplicado, H, perpendicular a los planos *ab*, si el cristal era lo suficientemente pequeño, se realizaba una incisión en el portamuestras de $\sim$ 0.3 mm de anchura en la que se pegaba la muestra usando nuevamente barniz de General Electric. En este caso, para comprobar la correcta alineación de la muestra se utilizaba un microscopio óptico con el que se conseguía un error máximo de $\sim 5^{o}$. Si el tamaño de la muestra sobrepasaba los 2 mm el monocristal se sustentaba entre dos trozos de cinta de teflón colocados entre los extremos de una pajita cortada por la mitad. A su vez, igual que ocurría con la cápsula de gelatina, todo ello se introducía dentro de una segunda pajita con un corte longitudinal en ella que hacía de soporte de todo el conjunto (ver Fig. 4.2(b)). En todos los montajes se tenía la precaución de minimizar todo lo posible la presencia de los materiales ajenos a la muestra, recortando todo el material (cinta de teflón o bordes de la cápsula de gelatina en el caso de una muestra pulverulenta) que pudiera ser considerado sobrante.

En segundo lugar, una vez colocado el material a medir en el portamuestras, se introducía éste, con ayuda de una "caña" destinada a tal efecto en el espacio muestral y se procedía al centrado de la muestra entre las bobinas superconductoras, normalmente a campos aplicados bajos ($\sim 0.5 - 1$ mT). Al finalizar el centrado ya estábamos en condiciones de medir, pero para esto, como nuestras medidas siempre empezaban midiendo tras enfriar en ausencia de campo, subíamos a una temperatura lo suficientemente alejada de la transición, aproximadamente el doble de la temperatura crítica estimada, y hacíamos una reinicialización del imán superconductor. Anteriormente, para dejar el campo magnético aplicado con un valor lo más cercano posible a cero se hacía pasar a las bobinas superconductoras por una serie de campos altos, alternos y cuya intensidad iba disminuyendo hasta que tomaban valores muy cercanos a cero; con esto se conseguía, mientras una rutina que duraba varios minutos, que el campo remanente en las bobinas fuera (en el caso

de nuestro laboratorio) $\leq$ 0.2 mT. Sin embargo, el método usado ahora consiste en calentar las bobinas lentamente, por encima de su temperatura crítica y volverlas a enfriar; tardando todo el proceso solamente 90 s y dejando un campo remanente $<$ 0.01 mT, es decir, menor que la amplitud del campo magnético terrestre (estando, además, el interior de este magnetómetro apantallado de dicho campo magnético). Una vez reinicializados los imanes superconductores, ya se podía enfriar y empezar a medir adecuando los parámetros comentados anteriormente (modo DC o RSO, número de puntos, longitud del barrido, frecuencia de oscilación, etc.)

4.3. Otros aspectos de la medida: presencia de O_2

4.3.1. Introducción al problema

Como ya se enfatiza en la propia documentación del magnetómetro,[82] la presencia de pequeñas "fugas" de aire hacia el interior del recinto donde se ubican las muestras puede dar lugar a señales magnéticas espurias, esencialmente asociadas con la presencia a 43.8 K de la transición para-antiferromagnética (transición γ-β) del oxígeno (Fig. 4.3). En general, si bien pequeña, dicha señal magnética puede afectar apreciablemente a las medidas de alta precisión de la susceptibilidad magnética alrededor de esas temperaturas. Este es el caso de las medidas del diamagnetismo precursor inducido por fluctuaciones superconductoras por encima de la temperatura crítica de los cupratos de la familia de los $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, cuyas temperaturas críticas se encuentran típicamente entre 5 K y 40 K. En este apartado se estimará la importancia de la señal magnética asociada con dicha contaminación por O_2 y se propondrán varios procedimientos para minimizar su repercusión en las medidas. Todas las medidas se realizarán en muestras de LSCO, en la muestra ya presentada y caracterizada L-10/1 y en una muestra con $x = 0.15$ ($La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$) con $\overline{T}_c = 39.9$ K ± 1.4 K, a la que nos referiremos como L-15. Las medidas se realizaron en estas dos muestras porque en un principio queríamos, por una parte, establecer una cierta

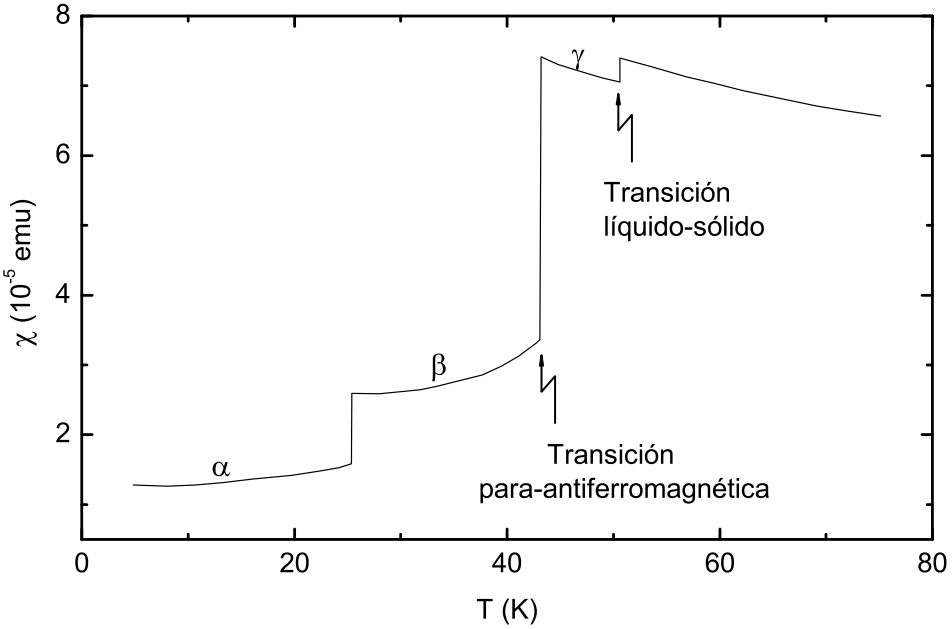

Figura 4.3: Esquema de la susceptibilidad magnética del oxígeno en función de la temperatura. En este esquema pueden distinguirse las diversas transiciones entre las diferentes fases y cambios de estado del oxígeno.[82, 83]

independencia con el dopaje y porque la muestra L-15, además, presentaba una transición superconductora bastante estrecha (el $\Delta T_c/\overline{T}_c$ asociado a ella corresponde a las inevitables inhomogeneidades intrínsecas de origen químico[23]). Recalquemos ya aquí que una cierta contaminación por aire es inevitable en cualquier aparato criogénico. Dicha contaminación puede ser especialmente relevante cuando las juntas de cierre sean de materiales blandos, produciéndose por la existencia de pequeñas fugas o por efecto de la desgasificación de dichas juntas. En el caso del magnetómetro utilizado en nuestras medidas las juntas utilizadas son de vitón, lo que provoca que haya una desgasificación que se realimenta cada vez que se cambia la muestra a medir.

4.3.2. Importancia de la contaminación por oxígeno en medidas del diamagnetismo precursor.

En las medidas del momento magnético frente a la temperatura, para poder estudiar el diamagnetismo precursor, es aconsejable cubrir un rango de temperaturas que llegue, en el caso del LSCO, hasta $\sim 10\overline{T}_c$, lo que implica una duración por curva medida de más de 10 horas. Un ejemplo de esto podría ser el caso del $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, con $\overline{T}_c = 28.8$ K ± 1.2 K, que se midió hasta 350 K. Para esta muestra se recogieron más de 200 datos, de entre los cuales más de la mitad se encontraban entre 10 K y 100 K con un intervalo de medida que variaba, dependiendo del caso, entre 0.1 K y 0.5 K. Esto, en general, implica unos tiempos de medida que pueden oscilar entre 16 y 25 horas, de las cuales unas 10 horas se emplean sólo en medir en un rango de temperaturas en las que se encuentra la transición γ-β del oxígeno (recordemos que nuestro propósito es hacer medidas de alta precisión). Veremos que esta contaminación por oxígeno que observamos conlleva una señal magnética que puede modificar los valores hallados al hacer un análisis del diamagnetismo debido a fluctuaciones por encima de T_c. Esto se debe a que los picos asociados a la presencia de oxígeno (la transición γ-β y la sólido - líquido) se encuentran o bien en el rango de temperaturas donde se anulan las fluctuaciones para los compuestos con T_c más altas, en el caso de ser aplicable la teoría de Ginzburg-Landau con fluctuaciones gaussianas, o bien en el rango donde debería calcularse la señal en el estado normal, en el caso de muestras con T_c menor. Como veremos más adelante, esta contaminación por oxígeno resultó ser intrínseca al aparato de medida, por lo que es muy importante conocer la contribución de la señal del oxígeno si se pretenden hacer medidas de alta precisión.

4.3.3. Estimación de la deposición de oxígeno hacia el interior del espacio muestral.

Algo fundamental a la hora de tratar con cualquier tipo de contaminación es fijar la fuente o, al menos, el tipo de contaminación de que se trata. En nuestro caso, lo que nos interesaba saber era

si la contaminación se producía debido a una fuga de aire hacia el interior del aparato o a la desgasificación de las juntas de vitón. En primer lugar hicimos una prueba con el detector de fugas. Este tipo de detectores consisten en un espectrómetro de masas que detecta átomos de He utilizando un analizador de masas cuadrupolar y tiene una resolución máxima de $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbarL/s. Para utilizarlo se bombea He gaseoso dentro de la cavidad cuya estanqueidad se va a poner a prueba, mientras se intenta encontrar por fuera de la cavidad cualquier indicio de fuga con el detector, que utiliza una bomba de vacío para llevar el aire de alrededor de la cavidad hacia del analizador de masas. En nuestro caso, el detector de fugas no encontró nada. Por lo tanto, pasamos a la siguiente prueba: una medida de la magnetización en función del tiempo durante varios días. El resultado de esta medida (realizada a $T = 45$ K y $\mu_0 H = 1$ T) puede verse en la Fig. 4.4. Como se puede observar, la señal del momento magnético se satura pasadas ~ 70 h de medida, lo que es una clara indicación de que la deposición de oxígeno se produce por desgasificación.

Es necesario decir que en todas las medidas que vamos a presentar el referencial del tiempo es el transcurrido desde el último purgado a 250 K, la temperatura de purgado recomendada por Quantum Design[82] para eliminar el oxígeno gaseoso presente en la muestra. En el panel interior de la Fig. 4.4 se observa un comportamiento oscilatorio de la magnetización frente al tiempo. Esto es debido al modo la temperatura en el espacio muestral, no es estrictamente constante, sino que oscila alrededor de un punto medio. Esta oscilación es la que determina la precisión del magnetómetro ($\sim .01\,\%$) al fijar una temperatura dada.

Para calcular la importancia de la contribución asociada al oxígeno se realizaron medidas de magnetización en una muestra de $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ en función del tiempo a temperatura y campo aplicado constantes, haciendo especial hincapié en el rango de temperaturas entre 37 K y 50 K, por ser el de mayor interés (Fig. 4.5).

En la Fig. 4.5 pueden distinguirse tres comportamientos acordes con lo ya visto en la Fig. 4.3: por debajo de 35 K la señal es constante dentro de los límites que impone el propio error experimental. Lo mismo ocurre por encima de 90 K, la temperatura de ebullición del oxígeno. Sin embargo, entre estas dos regiones es fácil observar cómo

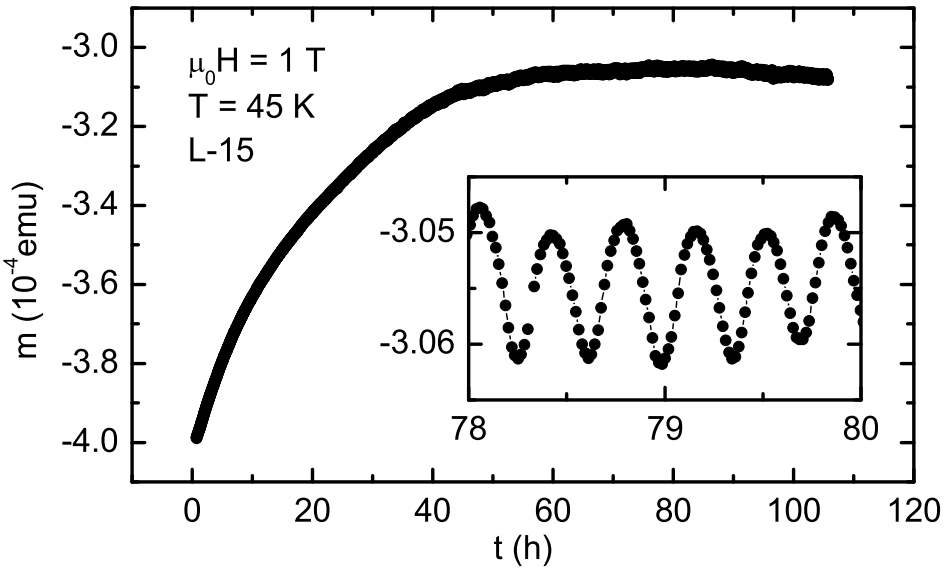

Figura 4.4: Medida del momento magnético frente al tiempo para una muestra de LSCO con $x = 0.15$ bajo un campo magnético aplicado de 1 T. Nótese la *oscilación* en la señal medida debida a la estabilización por parte del magnetómetro de la temperatura alrededor de 45 K.

la contribución de la señal magnética del oxígeno se hace cada vez más patente con el tiempo. Entre 35 K y 90 K la variación con el tiempo de la señal magnética del oxígeno presenta una dependencia aproximadamente lineal durante, al menos, los primeros 100 minutos de entrada del oxígeno.

Podemos usar esta dependencia lineal con t para calcular el incremento de la señal de oxígeno por unidad de tiempo. La señal del momento magnético que medimos en función del tiempo, $m(H, T, t)$, podemos separarla en dos contribuciones aditivas entre sí: por una parte, la contribución independiente del tiempo y correspondiente al valor extrapolado a $t = 0$, m_0 (aquí se incluiría tanto la señal debida a la muestra como al portamuestras), por otra, la contribución debida al oxígeno que se fisiadsorbe en la superficie de la muestra, m_g, de tal forma que

$$m(T, H, t) = m_0(T, H) + m_g(T, H, t). \tag{4.1}$$

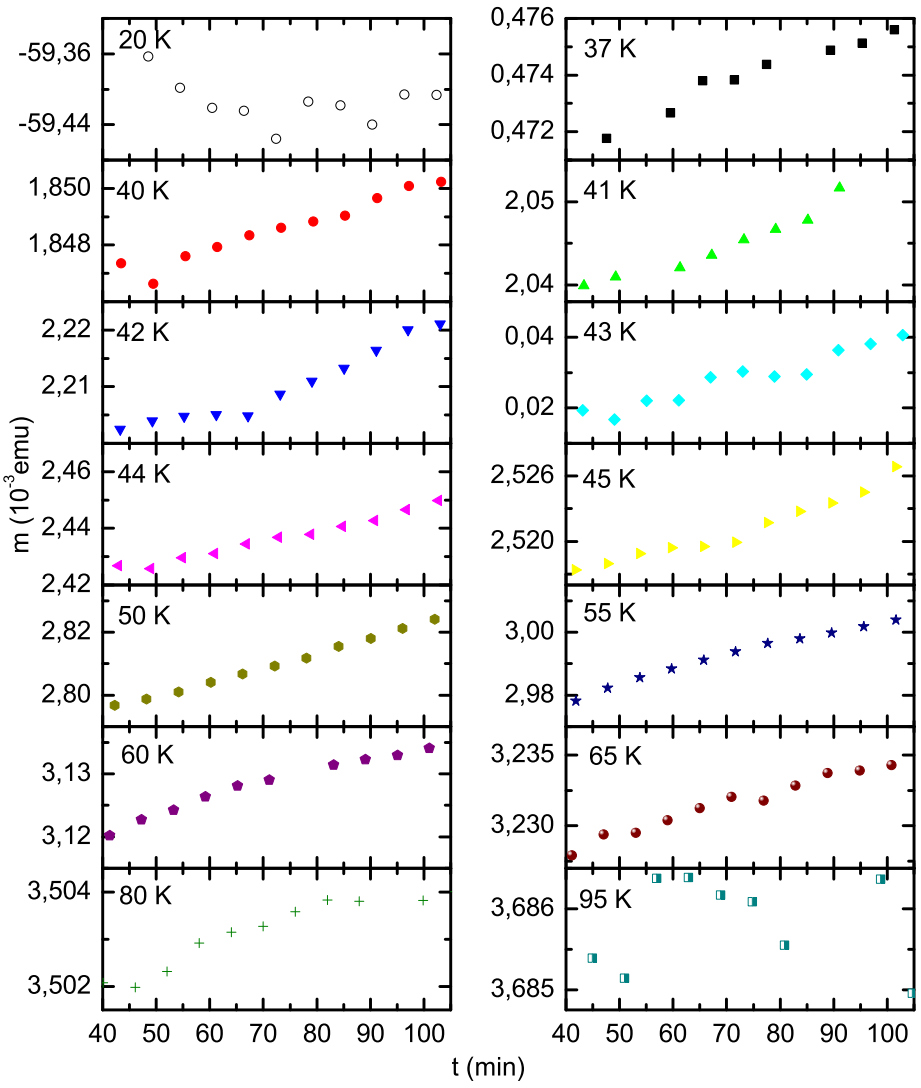

Figura 4.5: Medidas a 5 T del momento magnético de la muestra L-15 frente al tiempo. El tiempo de medida corresponde al tiempo transcurrido desde el último purgado a 250 K. Las medidas cubren el intervalo desde 20 K hasta 95 K. A 20 K puede observarse cómo la señal de oxígeno se confunde con el ruido de la medida, mientras que a 95 K es inexistente, pues ha cambiado a fase gaseosa.

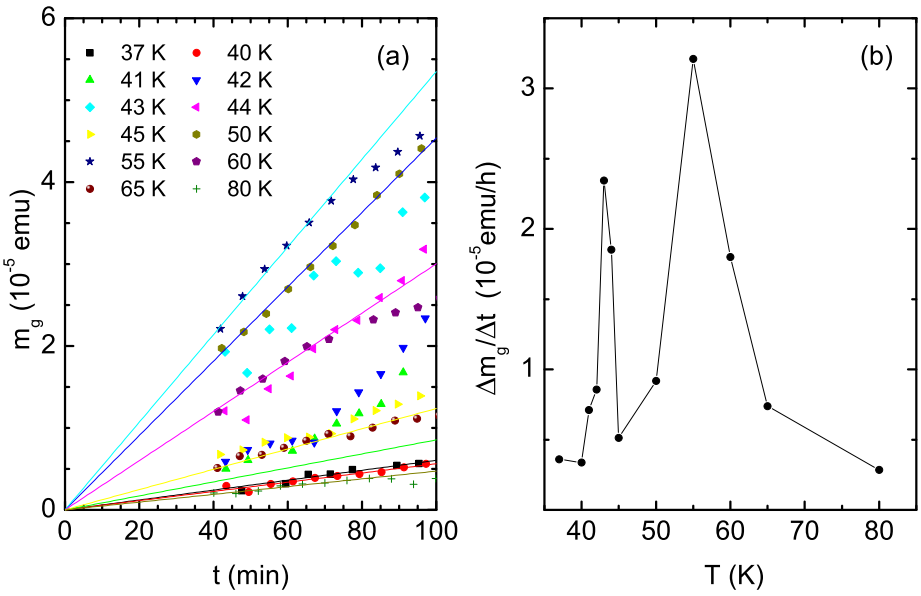

Figura 4.6: (a) Contribución del oxígeno en función del tiempo con un campo magnético aplicado de 5 T en la muestra de L-15. (b) Variación de la señal magnética del oxígeno por unidad de tiempo en función de la temperatura, dentro de la zona lineal, para la misma medida. Compárese con la Fig. 4.3. En concreto, la posición de los picos debidos a las transiciones γ - β y el cambio de fase del oxígeno con los picos encontrados en esta figura.

Si realizamos un ajuste en la zona lineal de las curvas de la magnetización frente al tiempo, podemos determinar el momento magnético debido al oxígeno, $m_g(t)$, sustrayendo el valor extrapolado a $t = 0$ en la Fig. 4.5. El resultado se muestra en la Fig. 4.6(a). Esto quiere decir que si una medida tarda aproximadamente 10 h en llegar a la transición γ - β del oxígeno desde el último purgado del aparato la señal será del orden de 10^{-4} emu, un valor comparable a los 10^{-4} emu - 10^{-3} emu observados en ese rango de temperaturas para esta familia de cupratos (ver Fig. 4.5 y, más adelante, las Figs. 4.11 y 4.12).

A partir de los datos de la Fig. 4.6, y usando los datos proporcionados en la Fig. 4.7(a) acerca de la susceptibilidad másica del

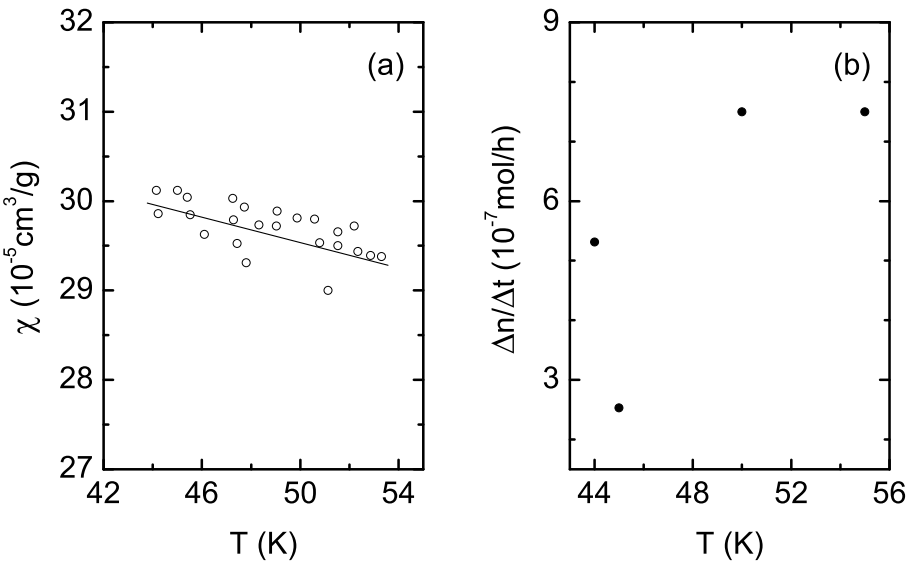

Figura 4.7: (a) Susceptibilidad másica del oxígeno según la Ref. [84] para diferentes muestras (ver dicha referencia para más información acerca de dichas muestras). La recta representa el mejor ajuste a los datos. (b) Número estimado de moles de oxígeno que entra por unidad de tiempo, $\Delta n/\Delta t$, para diferentes temperaturas.

oxígeno, χ_m,[84] podemos estimar la cantidad de O_2 que se deposita por unidad de tiempo entre 44 K y 55 K. Para ilustrar este cálculo a modo de ejemplo usaremos los datos medidos a 50 K. Para que la dependencia con el tiempo sea lo más lineal posible, escogeremos un instante alrededor de los primeros puntos, por ejemplo $t \approx 50^{min}$. De la Fig. 4.6(a) obtenemos que la señal debida al oxígeno en nuestra medida, para un instante dado y una temperatura de 50 K con un campo magnético aplicado de 5 T, es de $m_g = 2.2 \times 10^{-5}$ emu. Por otra parte, a través de un sencillo cálculo tenemos, a partir de los datos de la Fig. 4.7(a) que para $\mu_0 H = 5$ T la susceptibilidad másica es $\chi_m(50\ K) = 3 \times 10^{-4}$ emu/(gOe). Como $\chi_m = M/Hm^*$, siendo m^*, en este caso, la masa de oxígeno, tenemos que para producir dicha señal se necesitarán $\sim 6 \times 10^{-7}$ g de oxígeno.

En la Fig. 4.7(b) se representa el número de moles de oxígeno que

se fisiadsorbe por unidad de tiempo, $\Delta n/\Delta t$, calculada para diferentes temperaturas. Como se puede observar, no existe ninguna dependencia clara entre la cantidad de oxígeno que entra por unidad de tiempo y la temperatura del espacio muestral. Esta falta de relación entre la cantidad de oxígeno entrante y la temperatura de la muestra es acorde a nuestra hipótesis de que la desgasificación se produce en alguna junta lejos del espacio muestral. Al promediar estos valores obtenemos una tasa de entrada de $\Delta n/\Delta t = 2.3 \times 10^{-8}$ mol O_2/h. Claro está, este es un valor mínimo, correspondiente a la señal de oxígeno que somos capaces de detectar, pero habrá una cierta cantidad de oxígeno fisiadsorbida en las paredes de la pajita y del espacio muestral que permanecerá indetectable para nuestro aparato. Sin embargo, esta cantidad de oxígeno es muy pequeña si la comparamos con la adsorbida en la superficie de la muestra. Es decir, en el caso del L-10/1 la superficie de adsorción de una muestra de 0.6 g se puede estimar en ~ 0.6 m^2, aproximando el polvo por un conjunto de granos esféricos de 5 μm de diámetro (ver Fig. 3.4) con una densidad $\rho \approx 6.5$ g/cm^3. Del esquema del magnetómetro (Fig. 4.1) tenemos que la superficie que presenta el interior del espacio muestral es de ~ 0.02 m^2, es decir, 30 veces menor. Como, además, hay un gradiente de temperatura entre la parte superior del magnetómetro y el lugar donde se coloca la muestra, esta superficie útil se reduce, por lo que es perfectamente razonable aproximar la cantidad depositada en la muestra en un cierto intervalo de tiempo con la cantidad total que se produce por la desgasificación de las juntas en ese mismo intervalo.

Como la presión en el interior del magnetómetro es $\sim 10^{-2}$ mb, es razonable suponer que el aire adsorbido en las juntas desgasifica siguiendo un régimen laminar, por lo que podemos aplicar la Ley de Darcy. A través de dicha Ley puede calcularse el "caudal volumétrico" o "índice de flujo fluido", Q, que se define como:

$$Q = P\phi, \tag{4.2}$$

siendo P la presión y ϕ el volumen de fluido desplazado por unidad de tiempo. A causa de la baja presión en el interior del magnetómetro, podemos aplicar también la ecuación de los gases ideales, obteniendo:

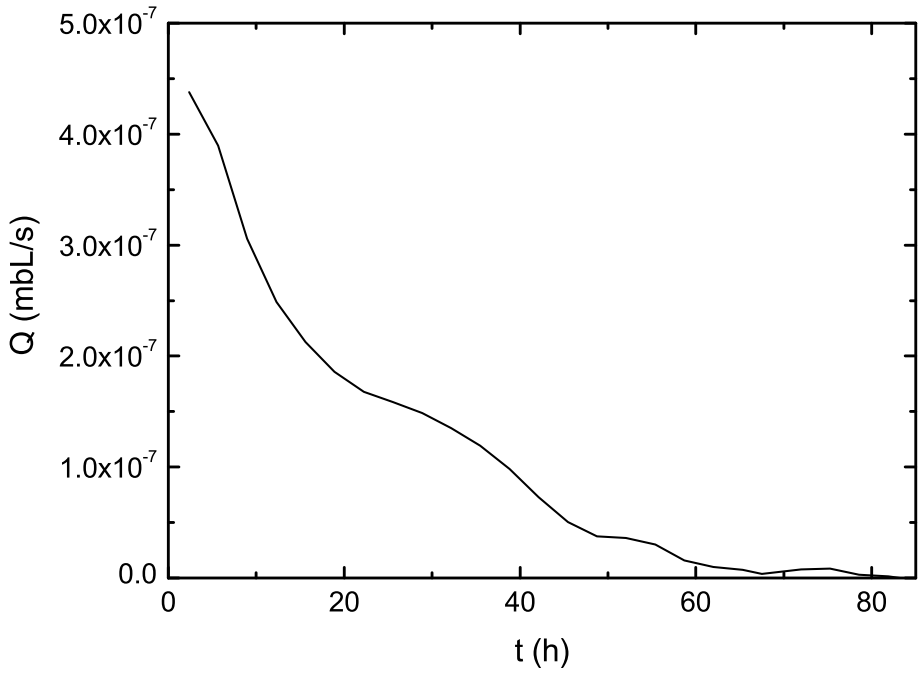

Figura 4.8: Caudal de oxígeno calculado a partir del suavizado de los datos de la Fig. 4.4.

$$Q = \frac{\Delta n}{\Delta t} RT, \tag{4.3}$$

siendo $R = 83.07$ mbL/molK la constante de los gases ideales. Si, además, tenemos en cuenta que el O_2 sólo representa el 21 % del volumen total del aire, el caudal que obtenemos después de ~ 50 min de medida es $Q \approx 2 \times 10^{-7}$ mbL/s.

Para ver la variación del caudal con el tiempo podemos partir de los datos mostrados en la Fig. 4.4. Para calcular dicha variación, es necesario aproximar $\Delta n/\Delta t \approx dn/dt$. Sin embargo, antes de poder aplicar dicha aproximación, es necesario realizar un suavizado de los datos, para que la derivada de éstos no se vea influenciada por la oscilación debida a la estabilización de la temperatura que ya vimos en el panel interior de la Fig. 4.4. Los resultados de este cálculo los podemos ver en la Fig. 4.8, que podemos comparar con los datos

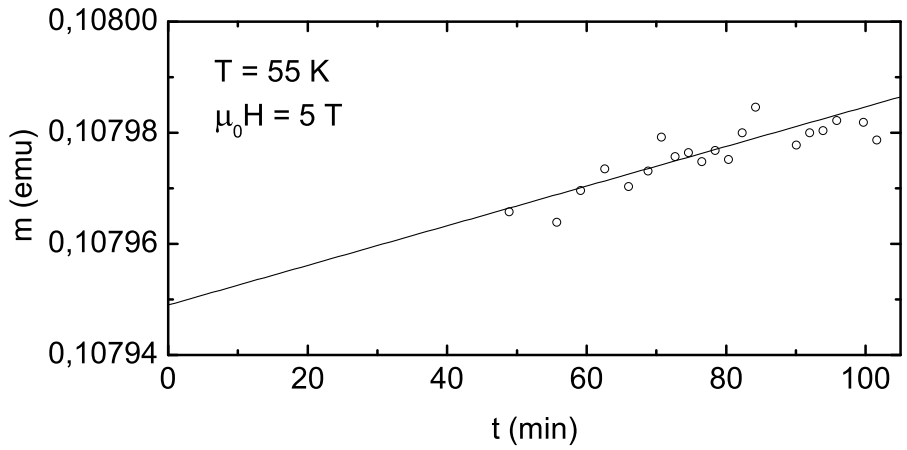

Figura 4.9: Variación del momento magnético con el tiempo en una muestra patrón de paladio montada en un portamuestras de cuarzo ultrapuro.

asociados al caudal de una junta de vitón. Una junta circular de vitón típica que presentara una circunferencia de 5 mm de radio con un grosor de 1 mm de vitón, daría lugar a una velocidad de desgasificación cuyo caudal sería de $\sim 2 \times 10^{-8}$ mbL/s tras 10 h, $\sim 5 \times 10^{-11}$ mbL/s tras 10 h y de $\sim 5 \times 10^{-12}$ mbL/s tras 100 h.[85] Si comparamos estos valores con los mostrados en la Fig. 4.8 vemos que coinciden con lo esperado. Por supuesto, a la desgasificación proveniente de las juntas de vitón, habría que sumar la procedente de cualquier otro material poroso que se encuentre dentro del espacio muestral del magnetómetro en el momento de la medida.

Como ya hemos comentado anteriormente, en el magnetómetro donde estamos haciendo el estudio puede medirse con dos cabezas distintas, estándar y RSO, en dos modos diferentes: DC, que se puede medir con las dos cabezas y el RSO, que se puede medir solamente con la cabeza RSO, siendo ésta última la utilizada normalmente en nuestras medidas. Por ello, hicimos una última medida en una muestra de paladio para dilucidar si la desgasificación era propia del magnetómetro o simplemente de la cabeza RSO. En este caso cambiamos a una muestra de paladio, de las utilizadas para calibrar el magnetómetro. Además, el usar esta muestra patrón nos daba la

ocasión de comprobar que la aparición de la señal de oxígeno no estaba relacionada con la cápsula o el portamuestras utilizado. La medida se realizó con la cabeza estándar, en modo DC, en función del tiempo en la muestra de paladio montada en un portamuestras de cuarzo ultrapuro proporcionado por Quantum Design para tal efecto con un campo aplicado de 5 T a 55 K. Como puede verse en la Fig. 4.9 también se observa una variación con el tiempo, señal inequívoca de la deposición gradual de oxígeno sobre la muestra. Haciendo los cálculos para esta medida se obtuvo que la velocidad de entrada de oxígeno con esta cabeza era de 5.6×10^{-7} mol O_2/h, es decir, del mismo orden que para la cabeza RSO (ver Fig.4.7(b)), por lo que la deposición de oxígeno por desgasificación de las juntas del magnetómetro es independiente de la cabeza y, por tanto, inherente al magnetómetro utilizado.

4.3.4. Propuesta de soluciones e implementación de las mismas

Como ya hemos visto, la deposición de oxígeno debida a desgasificación es algo inherente al magnetómetro e imposible de evitar. A menos que se consiguiera evacuar todo el oxígeno, la magnetización medida estará inevitablemente contaminada por la señal de éste. Esta evacuación es sólo posible esperando a que todo el oxígeno abandone las juntas o materiales blandos donde se encuentra fisiadsorbido y se haya depositado en el espacio muestral. Sin embargo, esta espera debería ser, por lo menos, de $\sim$ 80 h, lo que hace que sea una espera demasiado larga a efectos prácticos. Por lo tanto, la reacción obvia es minimizar la influencia del oxígeno en las medidas.

Para esto se plantearon varios caminos: uno de ellos era aumentar la proporción entre señal debida a la muestra y señal debida al oxígeno, maximizando la señal de la muestra aumentando su masa y minimizando la señal de oxígeno disminuyendo mediante purgados la cantidad de oxígeno presente al hacer la medida. Puesto que las muestras que solemos medir, de $\sim$ 500 mg de masa, tienen un tamaño cercano al máximo que admite el magnetómetro, lo más eficaz, en este caso, era centrarse en eliminar todo el oxígeno posible. Otro camino es quitar analíticamente la contribución del oxígeno. Sin embargo, como

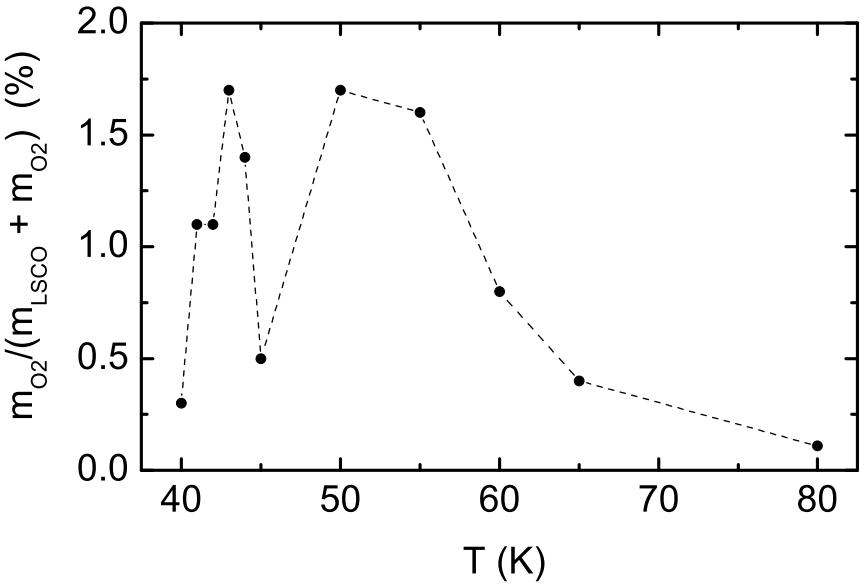

Figura 4.10: Relación, en %, entre la señal atribuida al oxígeno y la señal total para la muestra L-15 en los alrededores de la transición $\beta - \gamma$, donde se espera que la contribución del oxígeno sea mayor, transcurridos 100 min desde el último purgado. La línea discontinua es sólo una ayuda para el ojo.

veremos a continuación, el primero de los métodos ofrecía un éxito razonable y un error más controlable, por lo que fue el que decidimos utilizar.

La minimización de la señal de oxígeno respecto a la señal de la muestra se consiguió mediante la implementación de los "barridos", esto es, hacer medidas en pequeños intervalos de temperatura lo suficientemente cortas (100 minutos) como para que la influencia del oxígeno fuera menor del 2 % de la señal total en el rango de 40 K - 90 K con purgados intermedios entre cada una de ellas. La relación entre la señal del oxígeno y la señal medida la podemos calcular a partir de la Fig. 4.7(a). El resultado se muestra en la Fig 4.10. La temperatura a la cual toda posible traza de oxígeno en la medida ha desaparecido es 250 K,[82] por lo que adoptamos esa temperatura como temperatura

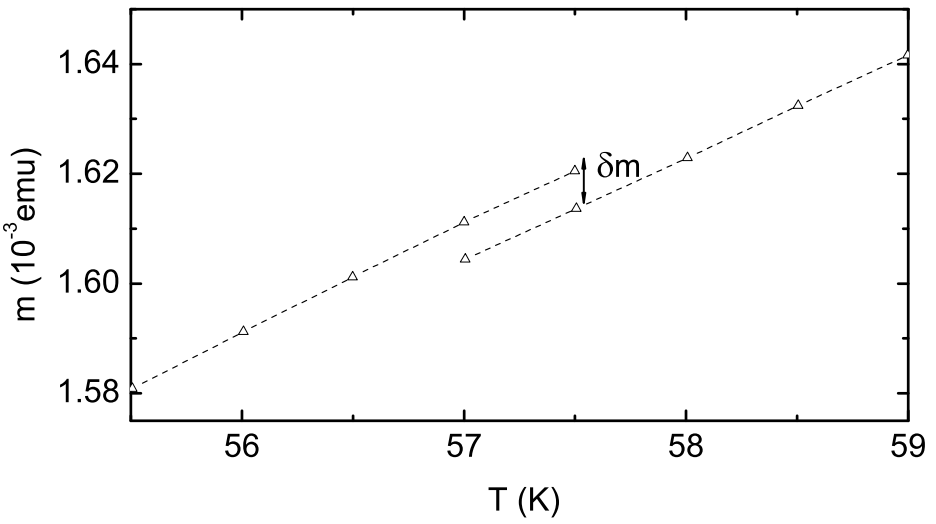

Figura 4.11: Momento magnético en función de la temperatura para la muestra L-15 medida con un campo aplicado de 5 T como ejemplo de medida con purgados intermedios sin corregir. Se observa el escalón, δm, a sustraer.

de purgado.

Este método asume un error controlado en el proceso de medida, provocando pequeños escalones al hacer los barridos (ver Fig. 4.11). Estos escalones, de altura Δm, son corregidos simplemente mediante la adición de dicha altura, de tal forma que no se cambie la forma funcional de la curva, sino que únicamente se sume una constante que es incluida, de esta manera, dentro de la señal de la contribución de fondo (que trataremos con más detalle en la Sec. 6.1). En este caso, la señal del oxígeno no se elimina, sino que se minimiza hasta un punto en el que supone una contribución del 1 % a la señal de la muestra de LSCO.

El resultado de aplicar este método de medida puede observarse en la Fig. 4.12, donde se muestran dos medidas de una muestra de $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, una de ellas si realizar purgados intermedios y otra con ellos, y el ajuste de la señal en estado normal. Para éste último se tomó como región de ajuste una zona entre $4\overline{T}_c$ y $6\overline{T}_c$, bien lejos

de $\overline{T}_c$ y del pico del oxígeno. La desgasificación de las juntas y la consiguiente deposición de oxígeno hacia el interior del aparato obliga a utilizar una región de ajuste de la magnetización de fondo por encima de 90 K, de tal forma que no se vea contaminada por la señal de oxígeno. En la Fig. 4.12 puede verse cómo, cerca de la temperatura crítica y, por lo tanto, lejos de la transición γ-β, el diamagnetismo debido a las fluctuaciones superconductoras es mucho mayor que la señal del oxígeno. Sin embargo, cerca de la transición γ-β la señal del oxígeno es mayor que el diamagnetismo precursor. Esto puede interferir en la determinación de la temperatura a la que empiezan las fluctuaciones, T^c, de esta familia de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ para dopajes entre 0.09 y 0.21. Dicha interferencia puede observarse en detalle en el panel interior mostrado en la Fig. 4.12.

Para comparar con las fluctuaciones debemos escoger una temperatura en concreto. Una temperatura reducida, $\varepsilon = ln(T/\overline{T}_c)$, adecuada podría ser $\varepsilon = 0.1$, que equivaldría, en nuestro caso a $T = 40.8$ K. Calculando la relación entre ambas como $|m_{O_2}/\Delta m|$, siendo $m_{O_2} = m_{nbar} - m_{bar}$, $\Delta m = m_{bar} - m_B$, donde m_{nbar} y m_{bar} son la señales magnéticas asociadas a las medidas sin purgados intermedios y con purgados intermedios, respectivamente, y m_B la señal debida a la contribución de fondo. Un esquema de esto y el resultado de esta comparación se muestran en la Fig. 4.13. Se puede observar en la Fig. 4.13(b) que la señal del oxígeno puede ser relativamente importante frente a las fluctuaciones alrededor del pico de la transición γ-β, subrayando la importancia de la minimización de la influencia del oxígeno en las medidas del diamagnetismo precursor.

Otra forma de eliminar la contribución de oxígeno sería quitarla analíticamente. Es decir, una vez calculada la velocidad de entrada de oxígeno con el tiempo, $v_g = \Delta n/\Delta t$, podemos restarle la contribución del oxígeno a los datos de momento magnético total suministrados por el magnetómetro, $m_t(T, H, t)$, simplemente con

$$m = m_t(T, H, t) - m_g^*(H, T)v_g t, \tag{4.4}$$

donde $m_g^*(H, T)$ es el momento magnético molar de la señal de oxígeno y donde se ha supuesto que la velocidad entrada es constante, lo que según la Fig. 4.6 se cumpliría por lo menos para tiempos menores que 100 min. El momento magnético del oxígeno suele aproximarse a

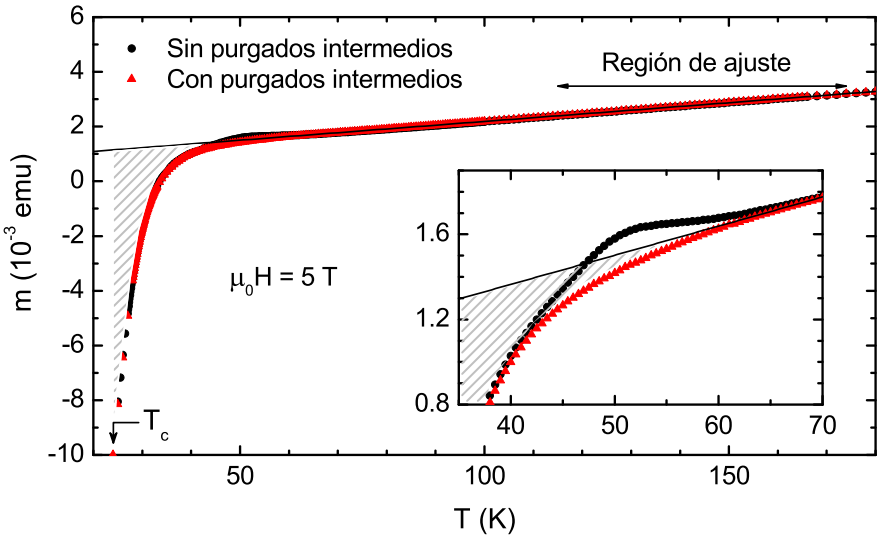

Figura 4.12: Comparación en la muestra L-10/1, entre una medida típica sin purgados intermedios, donde se observa claramente el pico asociado al oxígeno, y otra con purgados intermedios y corregida, donde la contribución del oxígeno es inobservable. La región sombreada corresponde al diamagnetismo debido a las fluctuaciones por encima de la temperatura crítica. La línea continua corresponde a la debida a la magnetización de fondo. En el panel interior se muestra un detalle alrededor de la transición $\beta - \gamma$. Nótese cómo la señal de oxígeno afecta a la determinación de T^c.

través de una función de ajuste tipo Curie-Weiss [C/(T+Θ)].[86, 87]

Con medir v_g para un campo magnético aplicado de, por ejemplo, 1 T es suficiente, puesto que la magnetización del oxígeno es proporcional al campo magnético aplicado[87]. Esto se puede observar en la Fig. 4.14, donde se muestran diferentes medidas de la magnetización en función del tiempo a diferentes campos aplicados. Es inmediato ver que la forma funcional es la misma y que la variación con el campo es lineal.

Por lo tanto, para implementar esta corrección serían necesarias tres medidas: una primera medida del momento magnético en función de la temperatura, que sería la medida a corregir. Una segunda medida

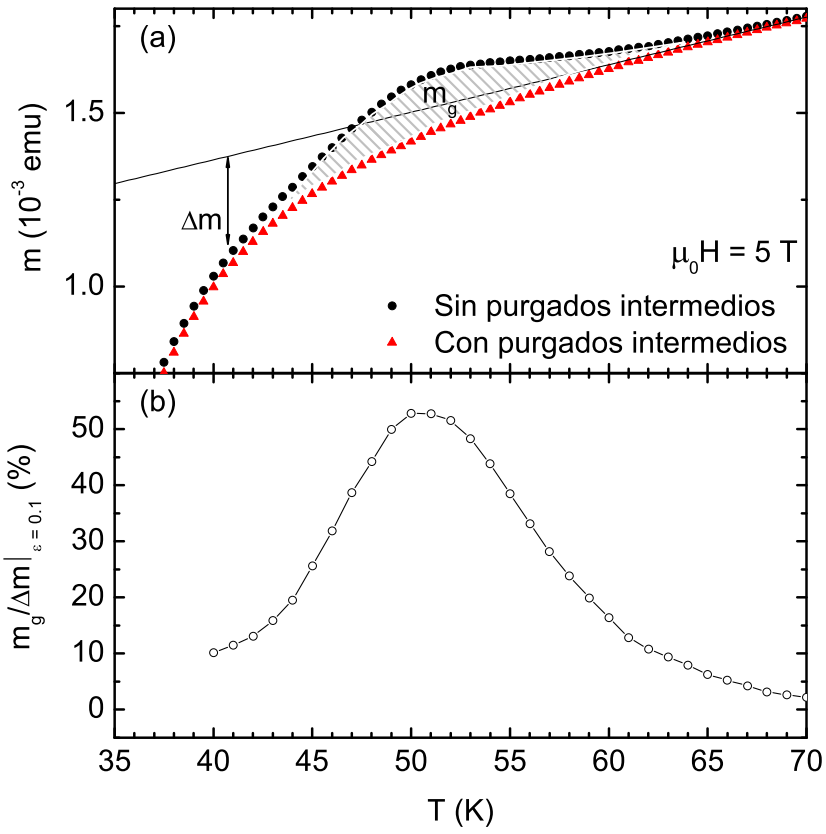

Figura 4.13: Comparación entre la señal del oxígeno y el diamagnetismo precursor a una temperatura reducida dada en la muestra L-10/1. (a) Detalle de las curvas presentadas en la Fig. 4.12(a), donde se esquematizan los parámetros usados en la comparación entre la señal del oxígeno y la señal debida a las fluctuaciones. (b) Relación entre la señal del oxígeno y el diamagnetismo precursor a una temperatura reducida $\varepsilon = 0.1$.

de la variación del momento magnético total de la muestra con el tiempo, para poder calcular la cantidad de masa de oxígeno que se adsorbe en la unidad de tiempo y, finalmente, una última medida en función de la temperatura. Esta medida debería ser en algún material que, o bien su momento magnético en función de la temperatura fuera conocido o bien, preferiblemente, presentara un valor del momento

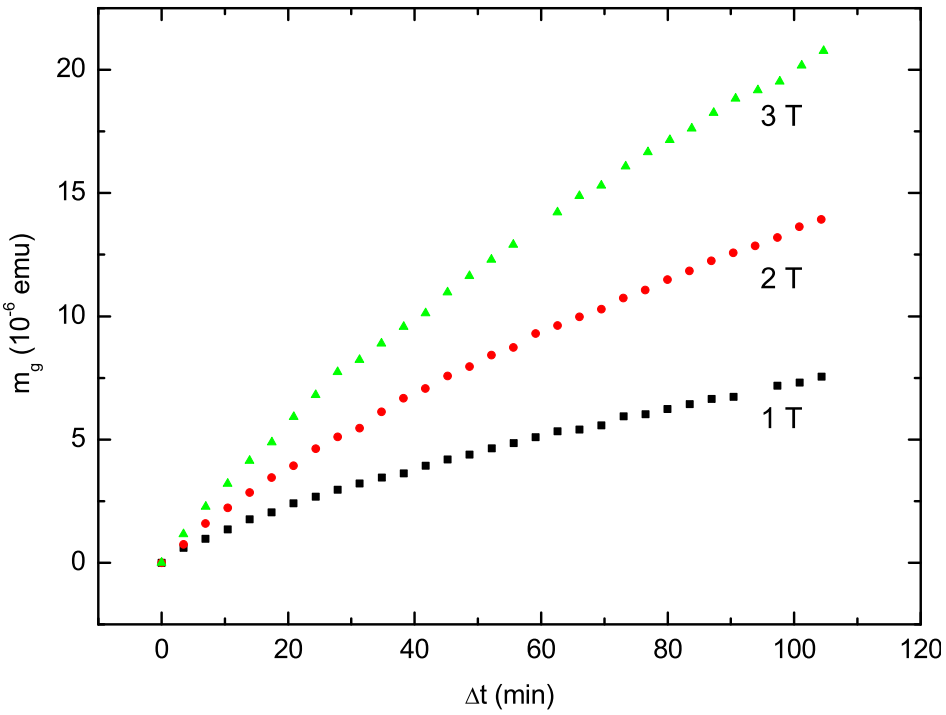

Figura 4.14: Momento magnético en función del tiempo en $T = 55$ K para la muestra L-15 medida bajo diferentes campos magnéticos aplicados. Se puede observar la dependencia lineal de la magnetización con el campo aplicado.

magnético constante al variar la temperatura y una superficie de adsorción similar a la de la muestra a corregir. Además, esta medida, debería cubrir el mismo rango de temperatura y hacerlo con la misma densidad de puntos y velocidad de medida que la medida a corregir.

Como se puede ver, este método requiere unas ciertas condiciones que lo hacen poco eficiente. En primer lugar, porque depende de la superficie eficaz ofrecida por la muestra, es decir, la superficie real a la que se adsorbe el oxígeno. Esto no sólo comprende el tamaño de la cápsula o la masa de la muestra, sino también el tamaño promedio de grano de cada muestra en particular. Por lo tanto, tendríamos que hacer un "calibrado" previo para cada muestra. Además, tendríamos que admitir un compromiso entre el número de puntos, la resolución y

rapidez de la medida y el error en la caracterización de la deposición del oxígeno: ya hemos visto que para un tiempo mayor que $\sim$ 100 min. la pendiente de las curvas del momento magnético frente al tiempo cambia. Además, no podemos estar seguros de si ese cambio en la pendiente se debe a un cambio en la capacidad de adsorción de la muestra o a un cambio en las propiedades físicas del oxígeno al cambiar su dimensionalidad (de 2D a 3D según va aumentando su volumen desde la primera monocapa adsorbida), por lo que las medidas estarían limitadas en el tiempo.

Recientemente, se implementó un método más eficaz que los anteriormente expuestos para minimizar la señal debida al oxígeno. Este método consiste en la reducción de la superficie útil donde puede quedar adsorbido el oxígeno mediante la introducción de la muestra en polvo en el seno de una resina epoxy dentro de una cápsula de gelatina. Al cabo de un cierto tiempo, la resina se endurece y la cápsula se elimina disolviéndola en agua, quedando un cilindro que ofrece $\sim 10^3$ veces menos superficie que la muestra en polvo original. La contribución de la resina es prácticamente nula, por lo que se sustrae fácilmente al hacer el ajuste a la contribución de fondo y la señal de oxígeno queda reducida en tres órdenes de magnitud, con lo la señal asociada a su presencia se mantiene por debajo de la resolución del aparato. Sin embargo, debido a su implementación tardía, todas las medidas que se presentan en las muestras de LSCO de esta Tesis se realizaron siguiendo el método de los purgados cíclicos.

4.3.5. Conclusiones

En este Capítulo hemos mostrado la existencia de una contribución a la señal magnética medida dependiente del tiempo procedente de la deposición de oxígeno sobre la muestra. Hemos demostrado también que dicha deposición se debe a la desgasificación del aire contenido en la juntas del magnetómetro; desgasificación que se reinicia cada vez que, por ejemplo, se abre dicho aparato para cambiar una muestra, la cabeza de medida, etc. Además, al medir la señal magnética debida a la presencia de oxígeno adsorbido en la muestra hemos podido caracterizar dicha desgasificación en función del tiempo. Esto nos ha mostrado que la deposición de oxígeno en las muestras es difícilmente

evitable en cualquier medida que ocurra durante un intervalo de tiempo menor que 3 días.

Para terminar, a pesar de la aparente inevitabilidad de la aparición de una señal dependiente del tiempo y producida por el oxígeno en nuestras medidas, hemos sido capaces de plantear diversas formas de minimizar dicha contribución: bien por medio de una serie de purgados cíclicos, consiguiendo que la influencia del oxígeno sobre la magnetización de la muestra superconductora sea de $\lesssim 1\,\%$ en $\varepsilon \approx 0.1$, o bien minimizando la superficie efectiva de la muestra, consiguiendo que en este caso la señal debida al oxígeno se encuentre por debajo de la precisión experimental del aparato.

Capítulo 5

Resultados experimentales y análisis preliminares

Uno de los puntos a estudiar en este trabajo de Tesis era el comportamiento "intrínseco y anómalo" publicado, por primera vez, por Lascialfari *et al.*[11] en diferentes cupratos, compuestos de LSCO entre ellos, en las medidas de magnetización frente al campo aplicado. Estos resultados anómalos eran presentados como evidencias experimentales convincentes de una transición superconductora no convencional en los cupratos. Recordemos que dicho comportamiento consistía en una importante señal diamagnética para temperaturas por encima y cercanas a $\overline{T}_c$ y la aparición de un valor del campo magnético, H_{up}, (que aumentaba con la temperatura) para el que dicho diamagnetismo presentaba un mínimo.

En este Capítulo presentaremos, en primer lugar, medidas detalladas de estas isotermas en las dos muestras de LSCO estudiadas. Se observarán dos aspectos centrales: incluso a un nivel cualitativo, el comportamiento alrededor de $\overline{T}_c$ depende fuertemente de la muestra, lo que ya sugiere un carácter no intrínseco; además, en la muestra más inhomogénea, L-10/2, la magnetización alrededor de H_{up} es del mismo orden de magnitud por encima y por debajo de $\overline{T}_c$, en ambos casos órdenes de magnitud mayores que lo que se podría esperar de la presencia de pares superconductores fluctuantes.[21–23, 46] Como ya se mostró al analizar otras anomalías de la magnetización en anteriores experimentos,[21–23] la presencia de inhomogeneidades

como las que se observan en nuestras muestras por difracción de rayos x y magnetometría a campos bajos podría llevar a unas amplitudes tan grandes del diamagnetismo sobre $\overline{T}_c$.

En este Capítulo y en los posteriores, vamos a centrarnos en las muestras de LSCO. En particular, en este Capítulo vamos a mostrar las medidas realizadas en las muestras L-10/1 y L-10/2 para la magnetización en función del campo magnético aplicado y en función de la temperatura, y presentaremos unos primeros análisis de las mismas.

5.1. Curvas de magnetización frente al campo magnético aplicado

Estas medidas fueron realizadas en el magnetómetro en modo DC, que da un mejor resultado al medir frente a campos bajos, usando barridos de 4 cm de longitud. (ver también Refs. [21, 46] y referencias en su interior). Con el fin de evitar todo lo posible la señal espuria debida al oxígeno se hicieron medidas relativamente rápidas, subiendo a 250 K y purgando entre el fin de una isoterma y el principio de la siguiente, y enfriando siempre en ausencia de campo. Se midió una última isoterma a 37 K para ajustar, a partir de ella, la contribución de la magnetización de fondo.

En la Fig. 5.1 se pueden observar algunos ejemplos de las isotermas de la magnetización medidas en el régimen de campos bajos alrededor de $\overline{T}_c$. Este régimen corresponde a $H/H_{c2}^{\perp}(0) \ll 1$, donde $H_{c2}^{\perp}(0)$ es el campo crítico superior perpendicular a los planos *ab* linealmente extrapolado a $T = 0$ K. En este límite la aproximación convencional de la teoría GGL al diamagnetismo precursor asociado con la presencia de pares superconductores fluctuantes sobre la transición superconductora se reduce al llamado régimen de Schmidt, donde el diamagnetismo debido a fluctuaciones es proporcional al campo magnético aplicado (ver Ec. (A.22).[5, 8, 38] Se han ocultado alguna de las curvas medidas en aras de una mayor claridad. Estas curvas todavía no están corregidas de los efectos de la contribución de fondo, por lo que la incipiente tendencia de ambos conjuntos de curvas de desplazar sus mínimos hacia campos mayores a medida

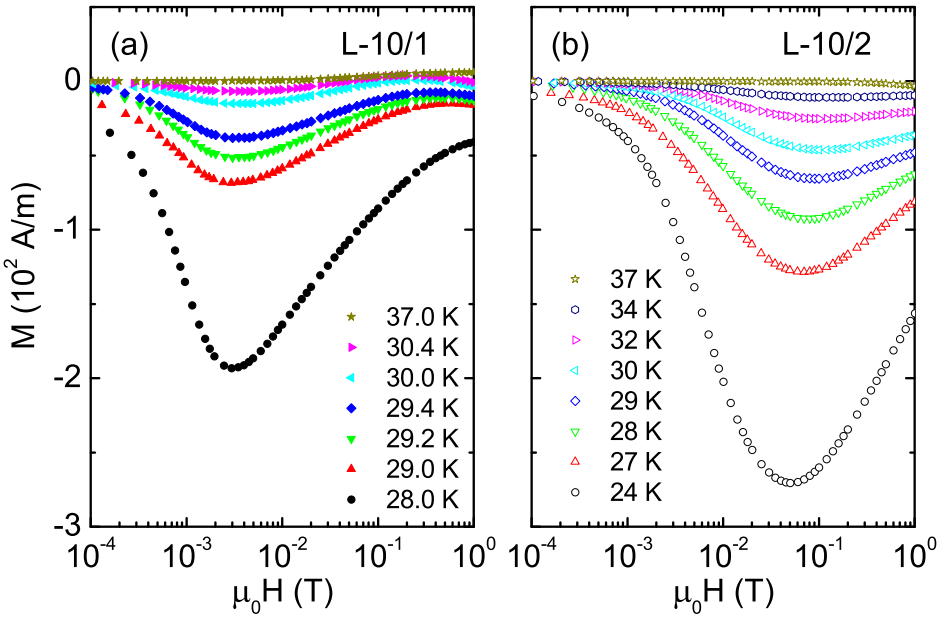

Figura 5.1: Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado en las muestras de LSCO estudiadas. Nótese que la diferencia en los valores del mínimo de $M(H)_T$ es de aproximadamente un orden de magnitud entre ambas muestras.

que aumenta la temperatura no es indicativa, si bien se puede notar que dicha tendencia es más pronunciada en la muestra más inhomogénea. Inmediatamente después de eso se observa también que la posición del mínimo asociado a las curvas de magnetización difiere entre uno y otro caso en más de un orden de magnitud. En muestras con la misma composición nominal, cuya única diferencia es la distribución de inhomogeneidades en T_c, esto ya debería ser suficiente indicativo de que algo extrínseco a las muestras es el responsable del comportamiento anómalo e intrínseco reclamado por diferentes autores[11].

En la Fig. 5.2 se comparan dos isotermas escogidas de tal forma que la *distancia* a la transición en temperatura reducida sea similar, $|\varepsilon| \approx |T - \overline{T}_c|/\overline{T}_c \approx 0.06$, para todas las isotermas, bien por encima o bien por debajo de su correspondiente T_c. Como se esperaba, por

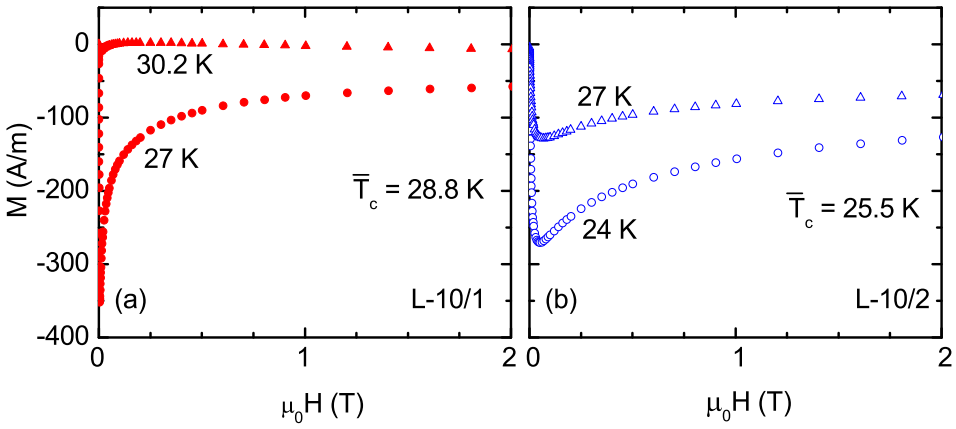

Figura 5.2: Algunos ejemplos de las medidas de las isotermas de la magnetización obtenidas en las muestras L-10/1 y L-10/2 a bajos campos magnéticos reducidos, $H/H_{c2}(0) \ll 1$. Se puede observar que el comportamiento de estas isotermas difiere dramáticamente de una muestra a la otra, principalmente a temperaturas menores que $\overline{T}_c$. El pronunciado mínimo a campos bajos corresponde al campo crítico inferior (H_{c1}). En la muestra L-10/2 se puede ver un desplazamiento de este mínimo a campos más altos y un redondeo del mismo.

debajo de $\overline{T}_c$ ambas isotermas presentan un mínimo asociado con el campo crítico inferior, H_{c1}, aunque dicho mínimo es claramente de menor amplitud y más redondeado en la muestra L-10/2 que en la muestra L-10/1, a la vez que se encuentra desplazado hacia mayores valores de campo magnético aplicado. Este comportamiento sugiere la presencia de inhomogeneidades de T_c que afectan fuertemente a la muestra L-10/2.

El intervalo de temperaturas por encima de $\overline{T}_c$ donde se pueden encontrar estos mínimos cambia mucho de una muestra a la otra. Esto puede verse en la Fig. 5.3, donde se representa la amplitud de la magnetización, en valor absoluto, de cada uno de los mínimos de $M(H)_T$ observados para ambas muestras. En esta figura se observan varias cosas: en primer lugar, puede verse cómo la amplitud de la magnetización para las mismas temperaturas reducidas cambia

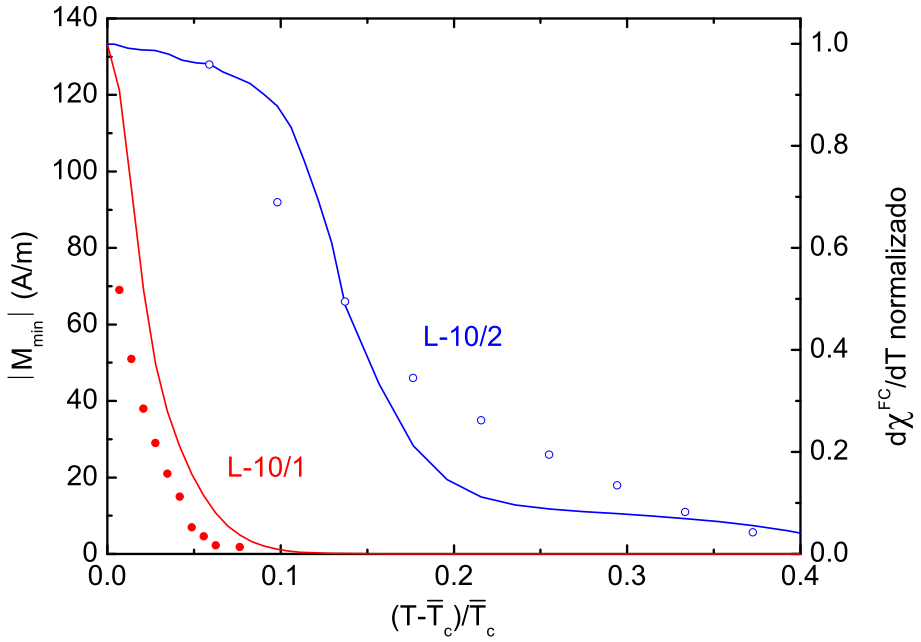

Figura 5.3: (a) y (b) Amplitud máxima de la magnetización (en valor absoluto) para cada una de las isotermas, en temperatura reducida, para las que se observa un mínimo para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a las derivadas respecto de la temperatura (en unidades arbitrarias) de la susceptibilidad medida a bajos campos magnéticos (ver Fig. 3.7). Nótese que la dependencia en temperatura reducida de M_{min} se corresponde con la anchura de $d\chi^{FC}/dT$ de cada muestra.

en un orden de magnitud al pasar de una a otra muestra. Otro punto a destacar es el intervalo de temperaturas donde se observa un mínimo de M(H) por encima de $\overline{T}_c$. Si comparamos esta figura con las derivadas de la susceptibilidad a campos bajos mostradas ya anteriormente en la Fig. 3.7 y representadas aquí por las líneas continuas (en unidades arbitrarias) vemos que dicho mínimo sólo se puede observar dentro del intervalo $(\overline{T}_c, \overline{T}_c + \Delta T_c)$. Esto es, aparece una triple relación muy clara entre la amplitud de

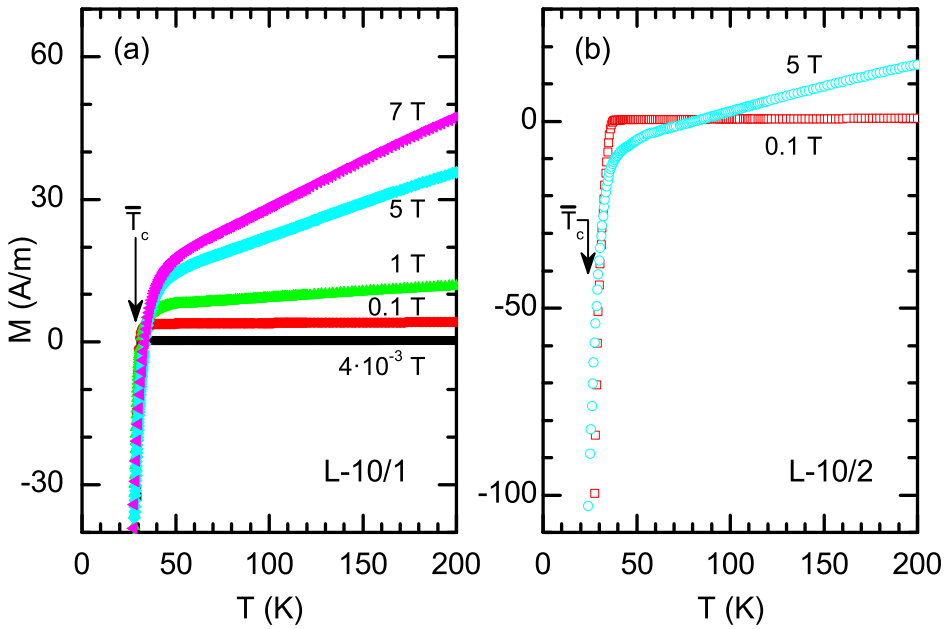

Figura 5.4: (a) y (b) Medidas de magnetización frente a la temperatura para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente, para todos los campos medidos. Las curvas se muestran en la escala de las fluctuaciones, es decir para $T \geq T_c$. Obsérvese el cambio de escala entre una muestra y otra. En la muestra L-10/2 se observa una amplitud mucho mayor que para la muestra L-10/1 (más detalles en el texto principal).

la magnetización, la observabilidad del mínimo de $M(H)_T$ y la distribución de inhomogeneidades de origen químico. En los capítulos siguientes veremos cómo concretar esta triple relación de una forma más analítica.

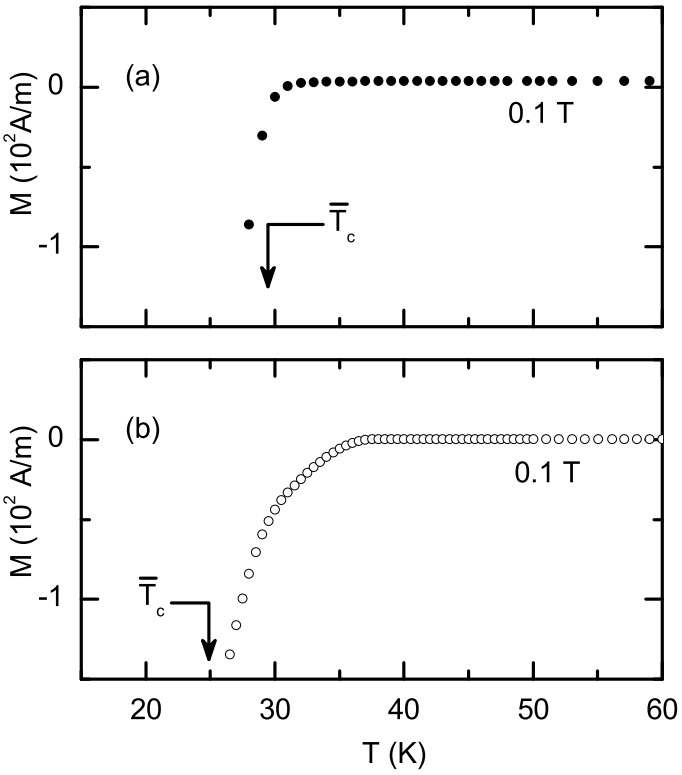

Figura 5.5: (a) y (b) Medidas de magnetización frente a la temperatura para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente, con un campo magnético aplicado de 0.1 T. Compárese el redondeo existente por encima de la temperatura de transición entre las dos muestras; mucho mayor para la muestra más inhomogénea, L-10/2, que para la muestra L-10/1.

5.2. Curvas de magnetización frente a la temperatura

Estas medidas de la magnetización frente a la temperatura fueron realizadas en modo RSO, con longitudes de barrido de 4 cm, y haciendo purgados intermedios a 250 K tras cada hora de medida y al finalizar la medida de cada campo magnético aplicado. Las medidas se hicieron

desde 10 K hasta 350 K, con una mayor densidad de puntos entre la temperatura crítica y 200 K, que era la región a utilizar principalmente en nuestro estudio. Se hicieron medidas a 0.1 T y 5 T en ambas muestras y alguna más, a 4×10^{-3} T, 1 T y 7 T para la muestra L-10/1, a fin de poder comprobar diferentes puntos de los que hablaremos más adelante en la muestra más homogénea.

Las curvas de la Fig. 5.5 corresponden a un detalle de las medidas en la escala de las fluctuaciones, es decir, se muestran los datos medidos por encima de la temperatura de transición. Nótese que la amplitud de la magnetización en $\overline{T}_c$, comparada con la magnetización de la contribución de fondo, es mucho mayor para la muestra L-10/2, más inhomogénea, que para la muestra L-10/1. Además, se puede observar un mayor redondeo de $M(T)_H$ en la muestra L-10/2 e, incluso, un cambio de pendiente que podemos asociar a lo ya visto en la medida de la susceptibilidad a bajos campos magnéticos aplicados y a la meseta que ya encontramos en su derivada (ver Fig. 3.7), directamente relacionada con la distribución de inhomogeneidades de T_c. Por tanto, ya antes de realizar cualquier tipo de análisis se observan diferencias en la forma y amplitud de la magnetización en función de la temperatura entre dos muestras con la misma composición nominal, lo que lleva a la conclusión de que tales diferencias deben ser de carácter extrínseco.

En los próximos capítulos profundizaremos más en el carácter extrínseco de estas "anomalías" y su relación y cuantificación en base a diferentes distribuciones de inhomogeneidades de T_c.

Capítulo 6

Diamagnetismo precursor: resultados y comparación con diversas propuestas teóricas

6.1. Estimación de la contribución de fondo en los resultados experimentales

El momento magnético que medimos en el magnetómetro, m, por encima de la temperatura crítica consta de dos contribuciones aditivas e independientes entre sí: una contribución superconductora debida a fluctuaciones del parámetro de orden, Δm, y otra contribución de fondo, m_B, a la que se suele llamar "contribución background" y que es la suma de la señal propia de la muestra en estado normal, la señal de las impurezas que pueda contener y las diferentes señales magnéticas debidas al portamuestras en el que fue colocado el superconductor, el material que se utilizó para fijarlo, etc., tal que

$$m(T,H) = \Delta m(T,H) + m_B(T,H). \tag{6.1}$$

Por lo tanto, para poder analizar la magnetización por encima de T_c, $\Delta M(T,H)$, es necesario extraer esa contribución de fondo de la

señal medida.

En el caso de que las medidas fueran frente al campo magnético para diferentes temperaturas, la contribución de fondo se aproximaría por el ajuste a una isoterma medida a una temperatura lo suficientemente por encima de T_c como para que los efectos de las fluctuaciones sean irrelevantes. Normalmente, en el límite de campos bajos, es posible ajustar m_B a una recta de la forma

$$m_B(H) = A''(T) + B''(T)H \tag{6.2}$$

donde A'' y B'' son constantes independientes del campo magnético. En ambos casos, bien al medir frente a la temperatura o bien midiendo frente al campo magnético, la corrección respecto a la magnetización de fondo es importante por debajo y cerca de la transición y en la zona de fluctuaciones. Para temperaturas por debajo y lo suficientemente alejadas de T_c, que no entran dentro del estudio de esta Tesis, la amplitud de la contribución superconductora es tan grande que los efectos de la magnetización de fondo son despreciables. En nuestras medidas de magnetización frente al campo magnético aplicado la elección de la isoterma más adecuada no era trivial, puesto que, por una parte, tenía que estar lo suficientemente alejado de T_c como para que se pudiera despreciar la magnetización debida fluctuaciones y, por otra, debía estar a una temperatura lo suficientemente baja como para que la señal del oxígeno (que recordemos sufre una transición para-antiferromagnética alrededor de 40 K, ver Fig. 4.3) no contaminara los resultados finales. Finalmente, escogimos la curva medida a 37 K.

En el caso de una medida a campo magnético constante, la forma funcional que usemos para $m_B(T, H)$ tendrá que cumplir dos condiciones: 1) que extrapole suavemente alrededor de la transición crítica y 2) que a temperaturas mayores que T_c, donde las fluctuaciones dejen de ser importantes, se ajusten bien a los datos experimentales. La región de ajuste, por tanto, deberá estar lejos de T_c y dar un resultado estable, es decir, que su elección no afecte apreciablemente a la magnetización debida a fluctuaciones. Además, es deseable que esta función contenga el menor número de parámetros libres posibles. Nosotros encontramos que podíamos cumplir todas estas condiciones usando

$$m_B(T) = A(H) + B(H)T + C(H)/T, \tag{6.3}$$

donde A, B y C son constantes dependientes únicamente del campo magnético. Esta forma funcional tipo Curie con una componente lineal tiene en cuenta las diversas contribuciones que se encuentran en los compuestos que vamos a estudiar a lo largo de la Tesis (de Van Vleck, de Pauli, etc.). Si bien, en el caso de los LSCO, S. H. Naqib y R. S. Islam encontraron que, para muestras subdopadas, la contribución del estado normal en una región lo suficientemente por debajo de la temperatura de la pseudozanja de energía era de tipo lineal.[88]

La aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau con un corte en energía total predice que la temperatura a la que empiezan las fluctuaciones (intrínsecamente ligada al tamaño límite impuesto al par de Cooper por el Principio de Incertidumbre de Heisenberg) es $T^c = 1.7\overline{T}_c$. Sin embargo, otros autores ponen dicha temperatura aún más alejada, como Podolsky *et al.*[89] que la sitúan en $3\overline{T}_c$. La elección de la zona de ajuste de la contribución de fondo en medidas frente a la temperatura no puede ser escogida al azar, si no que tiene que ser tal que pequeñas variaciones en los límites de la zona no afecten a los resultados finales. Además, ya que el límite inferior de la región de ajuste, si se encuentra demasiado cerca de $\overline{T}_c$, puede influir en la determinación de T^c es necesario alejarlo de ésta, de tal forma que se pueda asegurar, dentro de unos límites aceptables, que T^c se encuentra por debajo de la temperatura límite inferior de la región de ajuste. Por ello, aunque el estudio exhaustivo de T^c no entra dentro del estudio de esta tesis, tomamos la precaución de escoger una región de ajuste de la contribución de fondo por encima de $3\overline{T}_c$y realizar diversos ajustes, variando sus límites para comprobar su influencia en el diamagnetismo precursor resultante. En la Figs. 6.1 y 6.2 se mostrarán la variación de estos ajustes con los límites en temperatura. También se comprobará que el uso de una función de ajuste lineal para la contribución de fondo es válido para los campos aplicados en este estudio y dentro del rango de temperaturas $3\overline{T}_c$ y $7.5\overline{T}_c$.

Recordemos, además, que en la medidas de la magnetización frente a la temperatura es posible corregir los efectos debidos a la presencia de oxígeno mediante los barridos en temperaturas que ya comentamos

en el Cap. 3.

Otra función que podría usarse para la sustracción de la magnetización de fondo en medidas a campo magnético constante podría ser una de tipo Curie-Weiss:

$$m_B(H) = A'(H) + \frac{B'(H)}{T - \theta(H)}, \tag{6.4}$$

donde A', B' y θ son coeficientes independientes de la temperatura. Esta función de ajuste será necesaria en medidas donde exista una fuerte componente de Curie. En nuestro caso, la utilizaremos para analizar algunas muestras de Ca-YBCO.

En la medidas de magnetización isoterma, como ya hemos comentado anteriormente, la contribución de fondo se calculó sustrayendo la interpolación obtenida de una isoterma a 37 K. Por una parte, dicha isoterma se encuentra en el límite en temperatura encontrado en el caso de la muestra L-10/2 para las inhomogeneidades de origen químico y, por tanto, la posible contribución diamagnética de estas inhomogeneidades es despreciable. Por otro lado, como ya hemos comentado, se encuentra alejado de la transición $\gamma - \beta$ del oxígeno, por lo que tampoco es esperable ninguna contribución significativa por esa parte. Además, la región de interés a estudiar en las curvas de $M(H)_T$ es la región a campos bajos y cerca de T_c, por lo que, por un lado, las fluctuaciones de origen térmico no son importantes y, por otro, evitamos problemas derivados de la fuerte dependencia con T a campos mayores por encima de T_c.

En la Fig. 6.1 se muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura para la muestra L-10/1 para un campo magnético aplicado de 0.1 T, Fig. 6.1(a), y 5 T, Fig. 6.1(b), y diferentes ajustes a la contribución de fondo. En esta figura se muestra que, dentro de la región de temperatura estudiada ($3\overline{T}_c$ - $7.5\overline{T}_c$), la contribución de fondo puede aproximarse por una función lineal sin ningún problema. Aunque la mayor parte de los ajustes se realizan dejando fijo el límite inferior en $4T_c$, en el caso de la medida a 0.1 T también se muestra un ajuste moviendo dicha temperatura límite inferior a $3T_c$. La máxima variación introducida en la amplitud del diamagnetismo precursor, obtenido tras aplicar la Ec. (6.1), por utilizar una u otra región de ajuste en, por ejemplo, $\varepsilon = 0.1$, es del 2.1 % para un campo aplicado

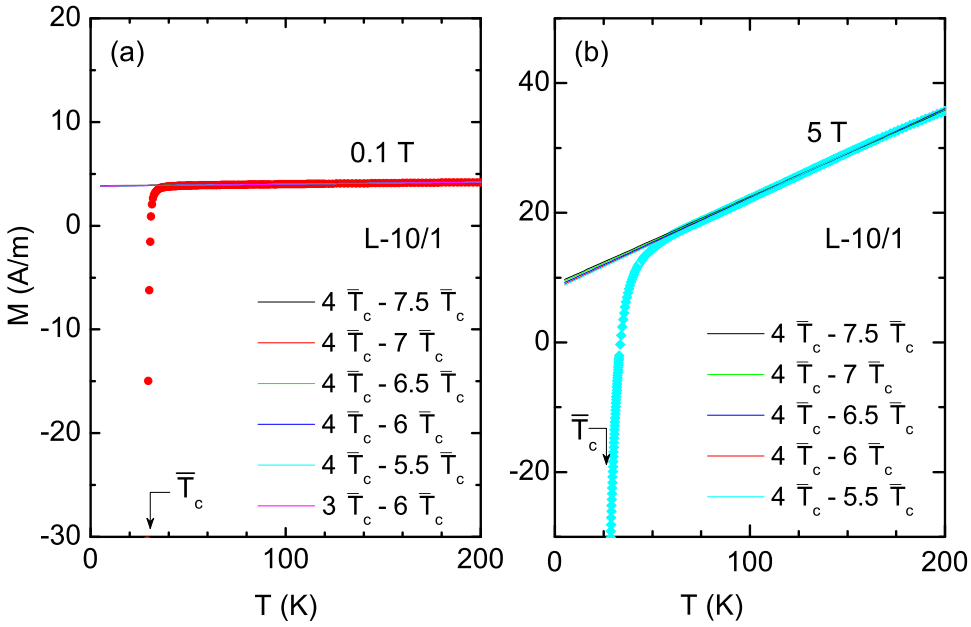

Figura 6.1: Dependencia de la magnetización con la temperatura para un campo magnético aplicado de 5 T en la muestra L-10/1. Las líneas continuas corresponden al ajuste y extrapolación de la contribución de fondo. Se muestran varios ajustes a diferentes regiones, variando tanto la temperatura límite inferior a la que se realiza el ajuste (a), como la temperatura superior, (b).

de 0.1 T y del 3.6 % para un campo magnético aplicado de 5 T. Esto sirve como comprobación en la muestra L-10/1 de la bondad de la elección de la función lineal y de la región de ajuste elegidos para la extrapolación de la contribución de fondo.

En la Fig. 6.2 se muestran diferentes ajustes a la contribución de fondo variando el límite inferior, Fig. 6.2(a), y el límite superior, Fig. 6.2(b) de dicha región de ajuste para la muestra L-10/2. En esta figura, que se muestra en la escala de las fluctuaciones, son varias las cosas a destacar: por una parte, vemos que con un campo magnético aplicado de 5 T todavía se aprecia el cambio de pendiente asociado a la distribución asimétrica de inhomogeneidades en T_c de esta muestra. Por otro lado, se muestran algunas de las contribuciones de fondo

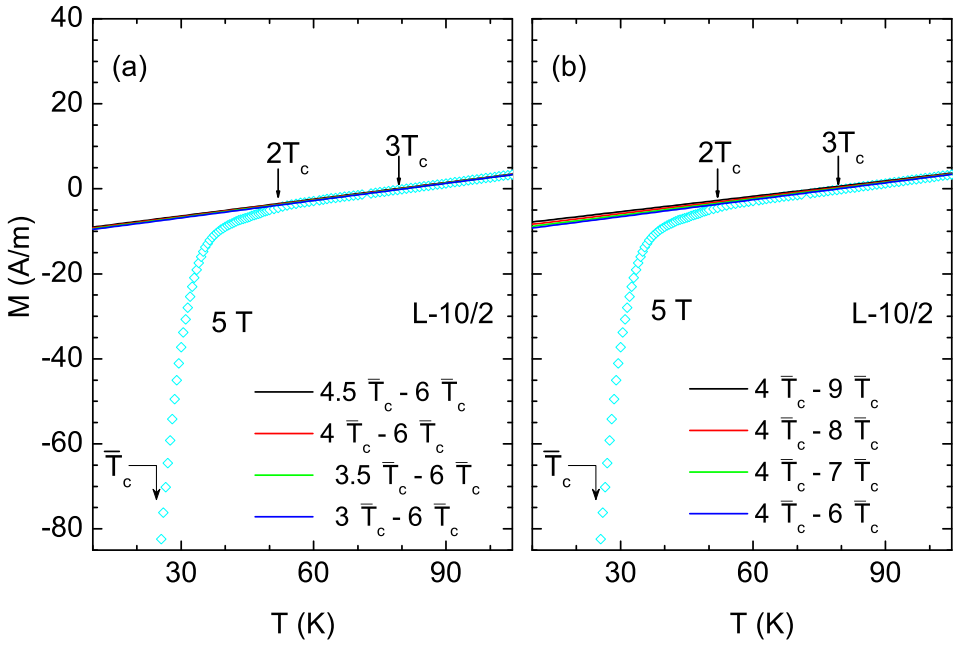

Figura 6.2: Dependencia de la magnetización con la temperatura para un campo magnético aplicado de 5 T en la muestra L-10/2. Las líneas continuas corresponden al ajuste y extrapolación de la contribución de fondo. Se muestran varios ajustes a diferentes regiones, variando tanto la temperatura límite inferior a la que se realiza el ajuste (a), como la temperatura superior, (b). Se indican también las temperaturas correspondientes a $2\overline{T}_c$ y $3\overline{T}_c$.

obtenidas tras utilizar diferentes regiones de ajuste. El límite inferior osciló en todos los casos entre $3T_c$ y $4.5T_c$ y el límite superior entre $6T_c$ y $8T_c$. Como se puede observar, la diferencia entre unas y otras es prácticamente despreciable. En el primer caso, Fig. 6.2(a), variando el límite inferior de la región de ajuste obtenemos una variación para el valor del diamagnetismo precursor en $\varepsilon = 0.1$, de $\sim 1.0\,\%$, mientras que en el segundo caso, Fig. 6.2(b), variando el límite superior obtenemos una variación, para la misma temperatura reducida, de $\sim 2.5\,\%$. Esto sirve como comprobación de que la región de ajuste elegida y la función elegida para ello cumplen todos los requisitos que se enunciaron previamente. Además, se muestran en la Fig. 6.2 las

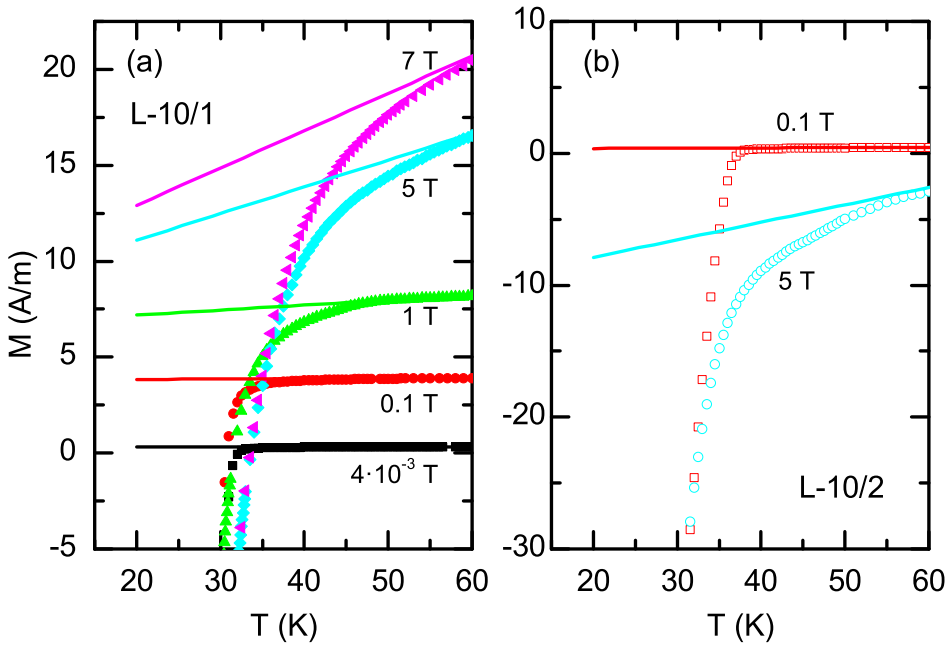

Figura 6.3: Dependencia de la magnetización con la temperatura para (a) la muestra L-10/1 y (b) la muestra L-10/2. Las líneas continuas representan la contribución de la magnetización de fondo usada tras ajustar entre $4\overline{T}_c$ y $6\overline{T}_c$ para ambas muestras.

temperaturas correspondientes a $2\overline{T}_c$ y $3\overline{T}_c$, siempre por debajo de la temperatura límite inferior. Nótese cómo el diamagnetismo precursor da comienzo, al menos apreciablemente, alrededor de $2\overline{T}_c$.

En la Fig. 6.3 se pueden ver las curvas de magnetización medidas para ambas muestras con los ajustes a la contribución de fondo finales. La región de ajuste elegida fue entre $4\overline{T}_c$ y $6\overline{T}_c$ en ambos casos, es decir, entre 115 K y 174 K para la muestra L-10/1 y entre 102 K y 154 K para la muestra L-10/2. Nótese que el ajuste de la contribución de la magnetización de fondo en la Fig. 6.3(a) se empieza a separar de los datos experimentales alrededor de $2\overline{T}_c$. En la Fig. 6.3(b) esta separación se produce a temperaturas mayores, debido a la distribución asimétrica de las inhomogeneidades de T_c. También se observa claramente, en la Fig. 6.3(b) el cambio de pendiente asociado a dicha distribución de inhomogeneidades.

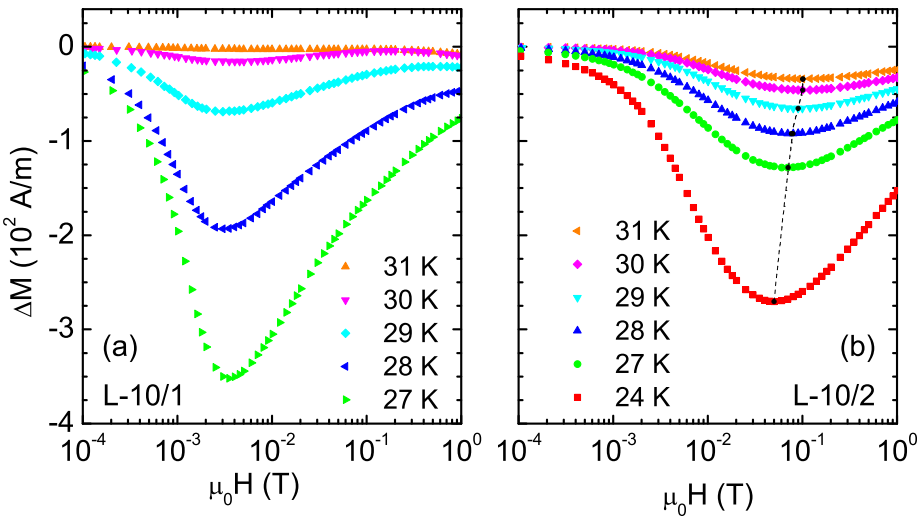

Figura 6.4: (a) y (b) Medidas de la magnetización en función del campo magnético aplicado para diferentes temperaturas para las muestras 1 y 2, respectivamente. Nótese el diferente comportamiento de los mínimos asociados a ambas muestras (ver texto principal para más detalles).

6.2. Comparación con la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau

Al sustraer la contribución de fondo, en nuestro caso la isoterma a 37 K, a la magnetización en función del campo magnético aplicado en ambas muestras obtenemos la Fig. 6.4. Recordemos que para la muestra L-10/1 $T_c = 28.8$ K y $T_c^{\max} = 32$ K y para la muestra L-10/2 $T_c = 25.5$ K y $T_c^{\max} = 37$ K, es decir, la muestra L-10/1 presentaba únicamente las inhomogeneidades intrínsecas asociadas a la distribución aleatoria de los dopantes, mientras que la muestra L-10/2 presentaba una mayor inhomogeneidad, debida al diferente proceso de fabricación, de carácter extrínseco.

En la Fig. 6.4 vemos que, como es esperable, tras sustraer la contribución de fondo se mantienen las características que ya comentamos para las Figs. 5.1 y 5.3: el orden de magnitud de

diferencia en la posición de los mínimos asociados a $M(H)_T$ en ambas muestras, la diferente observabilidad de dicho mínimo al incrementarse la temperatura sobre T_c y su relación con la distribución de inhomogeneidades de origen químico en cada muestra, etc.. Sin embargo, aparte del hecho de que una vez sustraída la contribución es ya posible comparar el diamagnetismo precursor obtenido con la aproximación de la teoría GGL, se observa un hecho esencial: la diferente dependencia de H_{up} con la temperatura dependiendo de la muestra que se mida. En la muestra más homogénea, muestra L-10/1, vemos cómo el mínimo asociado a las curvas de $M(H)_T$ se desplaza hacia valores más bajos del campo magnético aplicado según se va incrementando la temperatura, tal y como predice la teoría GGL. En la muestra L-10/2, más inhomogénea, sin embargo, los mínimos se desplazan hacia valores mayores del campo magnético al incrementar la temperatura. Este último comportamiento, argumentado por algunos autores[11] como prueba evidente de la existencia de fluctuaciones de la fase del parámetro de orden, se revela como un comportamiento asociado a una característica extrínseca a la muestra: el grado de inhomogeneidad no intrínseco, debido al proceso de fabricación del compuesto.

En el límite de campos bajos, $h \ll \varepsilon$, podemos usar la aproximación dada por el límite de Schmidt y Schmid para un compuesto monolaminar 2D que se escribe como

$$M_{\perp}^{2D}(\varepsilon, h) = \frac{-k_B T h}{6\phi_0 s}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon^c}\right), \tag{6.5}$$

donde recordemos que $\varepsilon^c = \ln(T^c/T_c)$ es la temperatura reducida bajo la que empiezan las fluctuaciones (esta ecuación surge de hacer $B_{LD} = 0$ en la Ec. (A.22)), $h = H/H_{c2}(0)$ es el campo magnético reducido. La magnetización medida, $\langle M(\varepsilon, h)\rangle$, se relaciona con la teórica que presenta la muestra bajo un campo aplicado perpendicularmente a los planos, $M_{\perp}(\varepsilon, h)$, en el límite de campos bajos, por medio de

$$\langle M(\varepsilon, h)\rangle = \frac{1}{3} f M_{\perp}(\varepsilon, h), \tag{6.6}$$

donde el factor f es la fracción Meissner y el factor $1/3$ viene de promediar angularmente la magnetización en una muestra pulveru-

lenta aleatoriamente orientada. Recordemos que $f = 0.95$ y 0.74 para las muestras 1 y 2, respectivamente. El valor usado para el campo crítico superior extrapolado a $T = 0$ K, $\mu_0 H_{c2}(0) = 36$ T, proviene de los resultados de los análisis que efectuaremos en el próximo capítulo y coincide aproximadamente con resultados presentados anteriormente[23]. Si comparamos las amplitudes mostradas en la Fig. 6.4 con las calculadas teóricamente usando la Ec. (6.5) obtenemos que en el caso de la muestra L-10/1, para $T = 30.6$ K ($\varepsilon = 0.06$) y $\mu_0 H = 4 \times 10^{-3}$ T, mientras que las medidas arrojan un valor de -4.84 A/m, de la teoría resultan -9×10^{-3} A/m. En el caso de la muestra L-10/2, mucho más inhomogénea, las diferencias son aún mayores. De las medidas en esta muestra se obtiene, en el límite de campos bajos, para $\mu_0 H = 4 \times 10^{-3}$ T y $T = 27$ K (es decir, nuevamente $\varepsilon = 0.06$), un valor de -52 A/m, mientras que la teoría GGL predice -0.01 A/m. Obsérvese, además, que para el mismo campo y temperatura reducida hay un orden de magnitud de diferencia en la amplitud de la señal entre ambas muestras.

En la Figs. 6.5(a) y (b) se muestran medidas a distintos campos magnéticos de las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente. La forma de representación utilizada aquí, $-\Delta M/HT$ frente a la temperatura reducida, ε, en escala logarítmica, para que el cociente sea únicamente función de ésta última. Además de ser la forma más eficaz de apreciar las diferentes escalas en las que nos movemos en la región de temperaturas donde se da el diamagnetismo precursor es la usual en el estudio de exponentes críticos. En el caso de la muestra L-10/1, lo primero que observamos es la manera en que la amplitud de la magnetización cerca de $\overline{T}_c$ decrece al aumentar el campo magnético, confirmando medidas y análisis anteriores[21, 23]. Se puede observar que se cumple lo ya apuntado en la Ref. [21], es decir, mientras que cerca de ε^c (en el caso de una muestra con un nivel de inhomogeneidades cercano al intrínseco, como en la muestra L-10/1) la amplitud de la señal observada es independiente del campo magnético aplicado, en los alrededores de $\varepsilon = 0$ la dependencia de M con el campo magnético aplicado de la amplitud es enorme. Nótese cómo el campo magnético aplicado desplaza a temperaturas por debajo de $T_c(0)$ el efecto producido por la presencia de las inhomogeneidades de origen químico, que afectan en torno a $T_c(H)$. Si comparamos ahora la curva

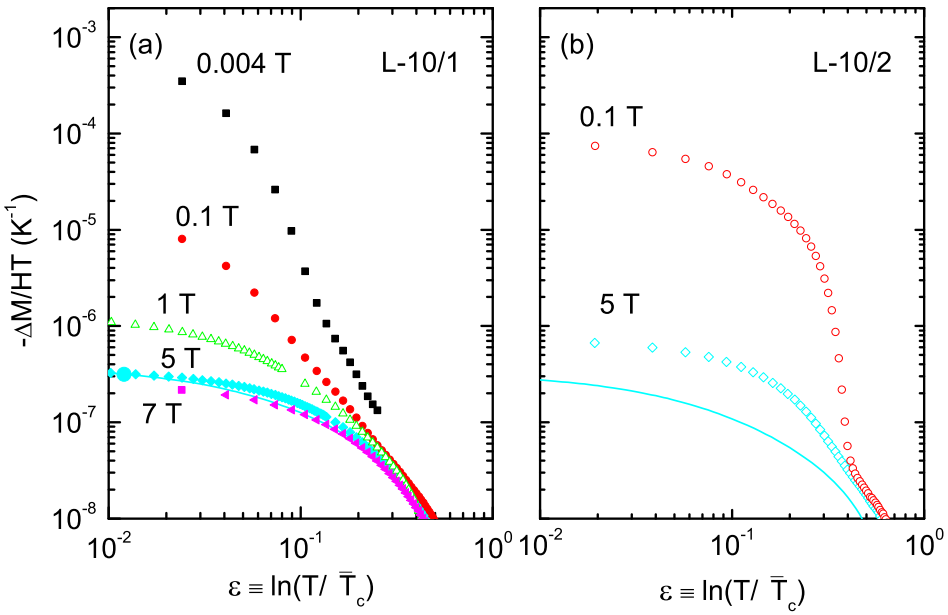

Figura 6.5: (a) y (b) Susceptibilidad normalizada por la temperatura frente a la temperatura reducida para diferentes campos magnéticos aplicados para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a la teoría GGL calculada en el límite de campos altos (Ec. (A.20)). Nótese cómo, en el caso de la muestra L-10/1, un campo magnético de 5 T es capaz de frustrar la influencia de las inhomogeneidades (ver, más adelante, la Ec. (7.1)).

medida a 0.1 T en las dos muestras observamos que la diferencia en la amplitud cerca de ε^c es de un orden de magnitud, tal y como veíamos en las curvas de $M(H)_T$. Esto último sirve como ulterior comprobación de la idoneidad de las regiones y función de ajuste elegidas para la contribución de fondo.

En la Fig. 6.5 se puede, además, comparar los datos experimentales con la teoría de Ginzburg-Landau en la aproximación gaussiana. Las líneas continuas representan la magnetización según la teoría GGL en el régimen de Prange para un campo magnético finito con un corte en energía total (Ec. (A.19)). Los valores de los parámetros superconductores de las muestras L-10/1 y L-10/2 utilizados fueron

$\xi_{ab} = 30$ Åy $\xi_{ab} = 36$ Å, respectivamente, y se obtuvieron a través de los análisis que detallaremos en el capítulos siguiente. En la Fig. 6.5(a) se observa algo en lo que profundizaremos cuando hablemos de $\varepsilon^{inh}(h)$, la temperatura reducida en la que se empieza a apreciar el efecto de las inhomogeneidades de T_c, en el capítulo siguiente: la influencia de las inhomogeneidades puede frustrarse si se aplica un campo lo suficientemente alto. En esta figura se ve cómo la teoría GGL concuerda magníficamente con los datos experimentales para altos campos aplicados (5 T y 7 T), mientras que las inhomogeneidades de T_c hacen que la amplitud observada a campos bajos sea mucho mayor de lo que predice la teoría. En la Fig. 6.5(b), en cambio, se observa cómo el grado de inhomogeneidad de T_c es tan elevado que un campo magnético de 5 T no es capaz de frustrar su influencia. De hecho, debido a la contribución diamagnética de las inhomogeneidades de T_c asociadas a la muestra L-10/2 con $T > T_c$, se observa cómo ε^c aparece desplazada a temperaturas reducidas mayores de lo esperado por la teoría.

Recapitulando lo anterior, hemos visto que tenemos dos muestras con la misma composición nominal, pero con una temperatura crítica ligeramente diferente y una distribución de inhomogeneidades de origen químico muy alejadas la una de la otra (en el caso de la muestra L-10/1 simétrica y estrecha, mientras que para la muestra L-10/2 es asimétrica y muy ancha). Tras medir la magnetización en ambas muestras y hallar el diamagnetismo precursor de cada una de ellas mediante la sustracción de la contribución de la magnetización de fondo (ver Fig. 6.3) tanto en función del campo magnético aplicado (ver Fig. 6.4), como en función de la temperatura reducida (ver Fig. 6.5), podemos constatar varias diferencias: en primer lugar en ambos tipos de medida se observa claramente una gran diferencia (de un orden de magnitud) en la amplitud de la señal obtenida, siendo mayor la de la muestra más inhomogénea. En segundo lugar, en la Fig. 6.3 hemos visto cómo los mínimos asociados a las curvas $M(H)_T$ se desplazan hacia campos magnéticos menores en el caso de la muestra L-10/1, más homogénea, mientras que en la muestra L-10/2 se desplazan hacia valores mayores del campo magnético aplicado. Además, hemos comprobado en la Fig. 6.5 cómo un campo magnético de 5 T es capaz de hacer desaparecer la contribución asociada a

las inhomogeneidades de origen químico en la muestra L-10/1. Sin embargo, debido a la anchura y asimetría de la distribución de inhomogeneidades, en la muestra L-10/2 el mismo campo magnético de 5 T no es capaz de hacer de hacerla desaparecer. Para terminar, hemos comparado la teoría de Ginzburg-Landau en la aproximación gaussiana en los límites de campos bajos y altos con los resultados experimentales. En esta comparación se ha constatado que un campo magnético lo suficientemente grande puede anular la influencia de las inhomogeneidades en el diamagnetismo precursor, como se ha podido comprobar en el caso de la muestra L-10/1. La muestra L-10/2 ha presentado, sin embargo, una amplitud de la magnetización entre 3 y 100 veces mayor que lo predicho por la teoría GGL. Sin embargo, como los resultados que se obtienen de la teoría en el límite de campos bajos (despreciando el efecto de las inhomogeneidades) son muy diferentes a los resultados experimentales en ambas muestras o bien es necesario tener en cuenta el efecto de las inhomogeneidades de T_c, o bien, una vez comprobado minuciosamente que su efecto es despreciable, acudir a un marco teórico diferente.

6.3. Otras propuestas teóricas para explicar el diamagnetismo precursor anómalo

En este apartado vamos a hacer un resumen de otras propuestas teóricas que se han presentado a lo largo de los años por diversos grupos para intentar explicar diversos efectos de naturaleza, según su criterio, anómala, que no son posibles de explicar según la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau. Lo que aquí presentamos es un resumen sacado de alguno de los artículos más representativos de un determinado colectivo de autores y, como resumen que es, no entra en demasiados detalles, sino más bien en una visión de conjunto. Para el lector que quiera profundizar más en cada propuesta es aconsejable ir a la referencia correspondiente.

6.3.1. Propuestas basadas en fluctuaciones de vórtices por encima de T_c

Propuesta de Sewer y Beck[90]

Sewer y Beck basan sus cálculos en un funcional de Lawrence-Doniach anisotrópico que tiene en cuenta el parámetro de orden del campo, Δ, en presencia de un vector potencial que describe un campo magnético aplicado a los planos de la red. Más que considerar fluctuaciones gaussianas, suponen un "régimen precursor" en el que la amplitud del parámetro de orden tiene un valor promedio no nulo, mientras que su fase está sometida a fuertes fluctuaciones que inhiben el orden superconductor de largo alcance. Así, el funcional de Lawrence-Doniach se reduce a un modelo laminar anisotrópico XY. De esta forma, de acuerdo a sus análisis, las singularidades de la fase del campo aplicado dan lugar a vórtices y antivórtices en el caso 2D y a lazos de vórtices en 3D. El campo magnético aplicado también induce líneas de vórtices que cruzan la muestra de parte a parte. Por tanto, dicen, pueden expresar la susceptibilidad magnética en función del factor de estructura estático, $S(q)$, que tiene en cuenta la correlación existente entre los diferentes vórtices. Hacen un modelo de $S(q)$ a partir de consideraciones analíticas del gas de Coulomb y en simulaciones Montecarlo del modelo anisotrópico 3D XY. El resultado final contiene varios parámetros dependientes del material que son estimados al comparar las predicciones teóricas con los datos experimentales (en el caso del artículo con los del YBCO de su Ref. [6]).

Con todo, finalmente llegan a una expresión analítica para $\Delta M(T, H)$ dependientes de cuatro parámetros que se obtienen al comparar la teoría con los datos experimentales. Estos parámetros son:

- La densidad superficial de vórtices dentro de una misma capa.
- Una longitud característica que describe las correlaciones de los vórtices entre capas diferentes.
- La anisotropía.

- Una constante menor que la unidad que da la fracción volúmica del superconductor que contribuye al diamagnetismo inducido por fluctuaciones.

Sin embargo, aunque afirman que las excitaciones de la fase explican los resultados experimentales mejor que la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau, no descartan que alguna de las características observadas, como el entrecruzamiento de las curvas de magnetización entre los regímenes de altos y bajos campos magnéticos, puedan ser debidas a inhomogeneidades.

Propuesta de Lascialfari[91]

Lascialfari *et al.* revisan la teoría de fluctuaciones de la fase del parámetro de orden en líquidos de vórtices laminares, teniendo en cuenta los términos que fueron despreciados en la formulación previa de Sewer y Beck[90]. En particular, argumentan que los efectos de relajación e irreversibilidad de la magnetización apoyan el escenario de "islas" no percolativas y localmente superconductoras sobre T_c, que interpretan como fluctuaciones de la fase de un parámetro de orden no nulo por debajo de la temperatura local de irreversibilidad. Por lo tanto, modifican la teoría presentada por Sewer y Beck[90] teniendo en cuenta la presencia de "islas" mesoscópicas con un parámetro de orden con una amplitud promedio no nula. Dicho parámetro de orden puede existir tanto por debajo como por encima de la temperatura local de irreversibilidad. En este esquema, la fase del parámetro de orden puede fluctuar produciendo excitaciones de origen térmico (parejas de vórtices y antivórtices en 2D y lazos de vórtices en el modelo anisotrópico 3D).

En publicaciones más recientes han seguido usando este modelo para explicar aquellos fenómenos que no se consiguen explicar, según su criterio, por medio de la teoría de Ginzburg-Landau, ni siquiera considerando una muestra inhomogénea. Entre estos fenómenos anómalos incluyen una amplitud "anómala" de la magnetización por encima de la temperatura de transición y el desplazamiento de H_{up} hacia campos más altos a medida que se incrementa la temperatura.[11] Ambos aspectos los trataremos y daremos una explicación en base a la teoría GGL en los siguientes capítulos.

Propuesta de González y de Mello[92]

Estos autores proponen un modelo que aplican, principalmente, a la familia de los LSCO. Algo similar ya fue propuesto anterioridad por Ovchinnikov *et al.*.[93] Los autores intentan construir una teoría general del diamagnetismo aplicable a superconductores desordenados con inhomogeneidades de T_c. Según estos autores, son las inhomogeneidades microscópicas intrínsecas las responsables del comportamiento anómalo de la magnetización y el camino para explicar la formación de pares de Cooper precursores a temperaturas inferiores a la de la pseudozanja, T^*. Parten de un modelo de dos fases que surge de las fluctuaciones de la fase del parámetro de orden superconductor y en el que conjugan la existencia de dominios antiferromagnéticos pobres en huecos separados con regiones aislantes ricas en huecos. Todo ello descrito por una distribución bimodal, $P(n)$, que trata de aproximar dicha distribución de carga. La idea básica de este modelo es que si suponemos una distribución de regiones metálicas ricas en huecos, la anchura de la distribución decrecerá al aumentar el dopaje promedio de la muestra, partiendo de que la distribución de huecos será más homogénea cuanto mayor sea la densidad de carga media. Es inmediato suponer que la distribución de T_c se encuentra directamente relacionada con la distribución espacial de los dopantes, n($\boldsymbol{r}$). En este escenario, identifican el valor máximo de $T_c(\boldsymbol{r})$ con T^*.

El modelo que proponen supone que las diferentes regiones se comportan como gotitas de agua suspendidas en el aire, que empiezan a aparecer a una temperatura T*, pero sin presentar un orden a largo alcance. Este orden sólo se consigue formando un condensado, mediante coalescencia, a temperaturas menores que T_c. Ya desde su planteamiento inicial tienen que modificar la teoría GGL porque suponen que estas regiones aislantes y metálicas (que modelan como si de cilindros se tratase) tienen una escala de unos pocos nanómetros, compitiendo con las longitudes de coherencia características de estos materiales.

Ya que, según su modelo, la T_c local en un punto puede ser mucho mayor que la $\overline{T}_c$, aplican el modelo de estado crítico[94]. Según estos autores, las regiones con $n(\boldsymbol{r}) > 0.05$ muestran un comportamiento metálico con una $T_c(n, \boldsymbol{r})$ que decrece monótonamente al aumentar n y cumple que tiene un máximo a $n = 0.05$ huecos/plano CuO_2 y se

anula en $n = 0.3$ huecos/plano CuO_2. De forma similar a lo publicado, más recientemente, por Lascialfari y colaboradores,[11] los autores encuentran en las curvas de magnetización isotermas un mínimo para $T > T_c$ al que denominan B_{up} que, según ellos, no puede ser explicado en el marco de la teoría de fluctuaciones de Lawrence-Doniach.

Propuesta de Kresin, Ovchinnikov y Wolf[95]

Los autores proponen algo similar a lo que ya habían publicado anteriormente para cupratos sobredopados[93]. Según estos autores el estado del "pseudogap" está caracterizado por diversas escalas de energía: T^*, T_c^* y T_c. La mayor escala de energía, T^*, corresponde a la separación de fase (a $T < T^*$) en una estructura combinada metálica-aislante. En la región con a $T_c < T < T^*$ el compuesto contiene "islas" diamagnéticas superconductoras embebidas en la matriz metálica del estado normal. Como resultado, el sistema, aunque presenta una conductancia normal, se caracteriza por un diamagnetismo anómalo, un efecto isotópico y un efecto Josephson de proximidad gigante entre otras cosas. Todo ello junto con una especie de pseudozanja de energía. Esta zanja de energía puede persistir hasta temperaturas sobre T_c^* por medio de ondas de densidad de carga (ODC) o espín (ODE). Los valores de las diferentes escalas de energía dependen del compuesto y del nivel de dopaje. La transición en T_c en un estado macroscópicamente coherente y libre de disipación se debe a la percolación de las diferentes "islas".

Una importante característica de los cupratos es su inhomogeneidad. Esta propiedad está causada por la naturaleza estadística del dopaje combinada con un efecto de rotura de pares. Como resultado, la temperatura crítica depende de la posición, $T_c \equiv T_c(\boldsymbol{r})$. Según Wolf *et al.* existe una temperatura crítica intrínseca, T_c^*, que corresponde a la formación de los pares de Cooper dentro de las "islas" diamagnéticas que se forman debido a dicha naturaleza estadística del dopaje. Esta T_c^* es mucho mayor que la temperatura de la transición en el estado coherente, macroscópico y libre de disipación que se observa en T_c.

El tamaño de la región superconductora ocupada por estas "islas" es fuertemente dependiente de la temperatura, de tal forma que dicho tamaño disminuye al aumentar la temperatura. En los cálculos propuestos por estos autores, el tamaño de dichas islas es menor que la

longitud de penetración, λ, por lo que pueden despreciar la variación espacial del campo magnético.

Propuesta de Anderson[96]

Según Anderson *et al.* la existencia de una fuerte repulsión que impone una densidad finita de los estados multielectrónicos y la formación de una "banda superior de Hubbard" da lugar a un modelo de fluctuaciones de la fase del parámetro de orden donde se postula la existencia de un líquido oculto de Fermi. Este líquido de Fermi sufre una transición de apareamiento tipo BCS, que no es la usual continuación perturbativa al mar de electrones libre. Según este modelo, en el estado normal se crea, a partir de los electrones libres, un líquido de Fermi oculto de cuasipartículas, con una constante de renormalización de la función de onda $Z = 0$. Para este tipo de excitaciones los autores introducen el término de "pseudopartículas". De esta forma, "las excitaciones debidas a la interacción de las pseudopartículas saturarían la amplitud del electrón".

Cuando el material se hace superconductor se abre una zanja de energía asociada a las excitaciones de cada pseudopartícula, de tal forma que el continuo de pseudopartículas sólo puede empezar a una energía tres veces mayor que la anchura de dicha zanja. Por lo tanto, la amplitud total de las excitaciones del conjunto de partículas permanece finita, es decir, Z tiene un valor finito, aunque no obedezca las habituales identidades de la autoenergía de la teoría de perturbaciones.

6.3.2. Otras propuestas

Propuesta de Alexandrov[97]

Alexandrov propone un apareamiento de bosones cargados en el espacio real, opuesto al par de Cooper apareado en el espacio de momentos. En un artículo anterior,[98] Alexandrov *et al.*, extendiendo la teoría BCS hacia una interacción fuerte entre electrones y vibraciones de los iones, predijeron un gas de Bose cargado de pequeños bipolarones fuertemente ligados, de tal forma que la superconductividad de alta temperatura crítica debería existir en una región mezcla de una fuerte interacción electrón-fonón, tipo BCS, y

de bipolarones. Los bipolarones son bosones cargados prácticamente ideales, ya que la repulsión tipo Coulomb existente entre ellos se encuentra fuertemente suprimida por la gran constante dieléctrica de la red. De acuerdo a Alexandrov, si en los cupratos existieran los pares de Cooper en el espacio real, entonces su estado superconductor debería ser un condensado de Bose-Einstein tridimensional de un gas de bosones cargados. Si este fuera el caso, su comportamiento crítico sería bastante diferente de cualquier transición BCS de campo medio, 3D XY o de cualquier transición tipo KT.

Entre los diferentes problemas que propone solucionar con su modelo, está el de la coexistencia de una gran señal de efecto Nernst en el estado normal y la resistividad parecida a la de un aislante de los cupratos ligeramente dopados.

Propuesta de Schneider[99]

Los autores subrayan que, mientras que el régimen donde las fluctuaciones de origen térmico son bien entendidas en términos de la teoría de fenómenos críticos sujeta a efectos de talla finita[100, 101], hay características novedosas que se dan lejos del régimen de fluctuaciones de origen térmico y que no pueden ser explicadas según los escenarios convencionales. Por ejemplo, según estos autores, la presencia y comportamiento del mínimo de las isotermas de la magnetización, $M(H,T)$, no puede ser explicado mediante un escenario basado en las fluctuaciones de origen térmico en superconductores homogéneos 2-D o 3-D. Consideran que hay importantes evidencias de que tanto los cupratos, como los superconductores convencionales amorfos son homogéneos sólo en una región limitada del espacio y parten de este supuesto para desarrollar un modelo cero-dimensional (0-D), en una zona lo suficientemente alejada de T_c como para despreciar las fluctuaciones de origen térmico y lo suficientemente pequeña como para despreciar las inhomogeneidades del sistema. Con su modelo intentan explicar tanto el comportamiento de los mínimos de las curvas de magnetización isoterma, es decir, el desplazamiento de H_{up} hacia valores mayores de campo magnético a medida que aumenta la temperatura por encima de $\overline{T}_c$, como los máximos de las curvas del efecto Nernst isotermo. De esta forma, según su criterio, llegan a demostrar que los singletes de pares

de Cooper sujetos a la rotura orbital de pares es la principal causante de la señal diamagnética y señal Nernst observada experimentalmente.

Capítulo 7

Influencia del desorden químico en las medidas del diamagnetismo precursor

7.1. Introducción

Es bien sabido que la presencia de dopantes en los superconductores de alta temperatura afecta profundamente al comportamiento de estos materiales, cambiando su densidad de portadores e introduciendo desorden de origen químico caracterizado por longitudes que pueden, en algunos casos, competir con la longitud de coherencia superconductora, $\xi_a b(0)$.[21, 23, 24, 102] Este desorden se traduce en inhomogeneidades de T_c, es decir, la distribución aleatoria de los dopantes en el interior del material superconductor da lugar a una distribución de dominios, cada uno con un tamaño, una cierta cantidad de dopantes y, por tanto, una T_c determinada. La aparición de estas inhomogeneidades puede alterar significativamente la respuesta diamagnética del material superconductor respecto a la esperada por la aproximación GGL para una muestra homogénea. Obviamente, la importancia que puedan tener estas inhomogeneidades en T_c dependerá en su mayor parte de la calidad de la muestra. Para superconductores con una T_c bien definida la teoría GGL será suficiente para explicar su comportamiento,[38] pero para muestras más inhomogéneas será necesario introducir unas

correcciones que tengan en cuenta estas inhomogeneidades en T_c. Dichas correcciones se presentarán en este capítulo.

7.2. Inhomogeneidades intrínsecas y simétricas: longitudes características

Un parámetro fundamental a la hora de tratar las inhomogeneidades de T_c en nuestras muestras es su longitud característica promedio, L, y su relación con la longitud de coherencia característica en el plano, ξ_{ab}. Aunque algunos autores, por medio de medidas de microscopía de efecto túnel, han propuesto un valor de $L \sim 5 - 10$ nm, [103, 104] sin embargo, estudios más recientes dan un valor aproximado de 75 veces la distancia entre los átomos de Cu más próximos, es decir, $\sim$ 28 nm en el caso del LSCO.[23] Este último valor es, además, confirmado por dos vías diferentes: medidas de rayos x y de susceptibilidad a bajos campos magnéticos aplicados. Se puede también determinar la escala de la longitud característica de las inhomogeneidades de T_c asociadas con el dopaje a través de las medidas de la magnetización inducida por fluctuaciones sobre $\overline{T}_c$. Este observable es muy sensible al tamaño del dominio relativo a la longitud de coherencia superconductora en el plano:[9] para temperaturas reducidas tal que $\xi_{ab}(\varepsilon) > L$, el diamagnetismo precursor tendría un carácter adimensional (0-D), mientras que en el resto de casos sería 2-D. Usando la relación de campo medio $\xi_{ab}(\varepsilon) = \xi_{ab}(0)\varepsilon^{-1/2}$, obtenemos que el límite 2D-0D se encontraría en $\varepsilon \approx \xi_{ab}^2(0)/L^2$. Como ya hemos comentado anteriormente, en la Ref. [23] se estudiaron diversas muestras de LSCO con niveles de dopaje desde $x = 0.06$ hasta $x = 0.25$ y se demostró que el diamagnetismo precursor en el LSCO superconductor era de tipo 2-D, siendo el tamaño promedio de estas inhomogeneidades de T_c, aproximadamente, un orden de magnitud mayores que la longitud de coherencia superconductora.

En trabajos anteriores en cupratos superconductores se comprobó que la zona afectada por estas inhomogeneidades de origen químico en ausencia de un campo magnético aplicado podía ser aproximada por[21, 23]

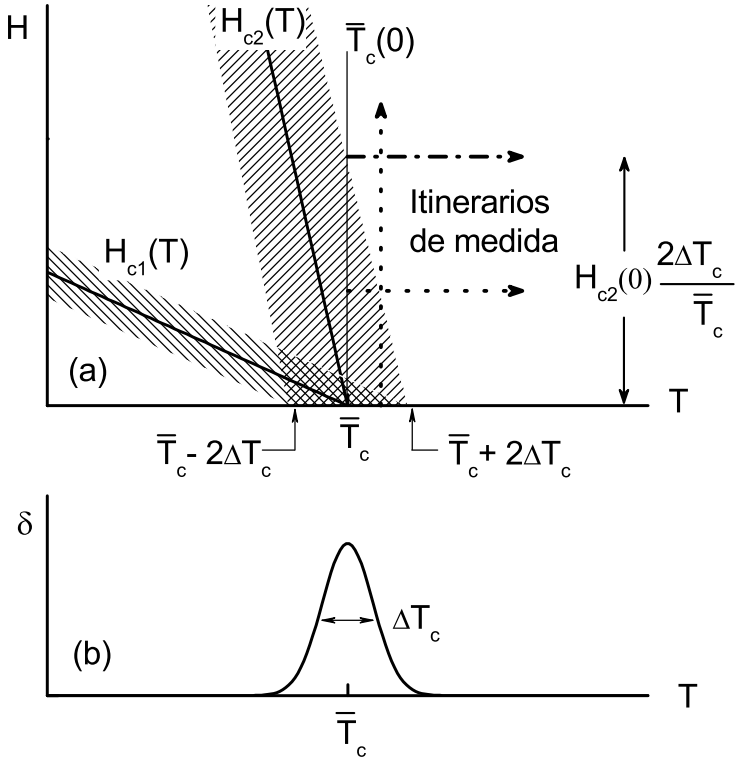

Figura 7.1: (a) Esquema de un diagrama de fases para una muestra inhomogénea que tiene asociada (b) una distribución de inhomogeneidades de T_c gaussiana. Las áreas rayadas representan el ensanchamiento de las líneas de $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$ debido a la distribución de T_c.

$$\varepsilon^{inh}(h) \approx 2\frac{\Delta T_c}{\overline{T}_c} - h, \tag{7.1}$$

siempre y cuando la distribución de dichas inhomogeneidades de T_c pudiera aproximarse por una distribución gaussiana. En esta expresión, el campo magnético reducido, h, es un término que tiene en cuenta el desplazamiento de la región en temperatura afectada por inhomogeneidades al aplicar un campo magnético finito.

El significado físico de esta dependencia con el campo de $\varepsilon^{inh}(h)$ se ilustra esquemáticamente en la Fig. 7.1. Las áreas rayadas en

esta figura representan el ensanchamiento de las líneas de $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$ debido a la distribución de inhomogeneidades de T_c. Tal y como nos señalan las flechas punteadas en la Fig. 7.1, es posible medir siguiendo un itinerario tal que la medida se vea afectada por una contribución del estado mixto (área rayada) o, incluso, por una contribución completamente diamagnética (en el área entrecruzada). La Fig. 7.1 también puede ilustrar esquemáticamente cómo un campo magnético aplicado (del orden de $\sim 2H_{c2}\Delta T_c/T_c$ para una distribución gaussiana de inhomogeneidades de T_c) es capaz de frustrar los efectos de las inhomogeneidades en las medidas de $M(T)_H$.

En el caso más general, en el que la distribución de estas inhomogeneidades no estuviera representada por una gaussiana simple, sino por una suma de ellas, la expresión anterior podría generalizarse por[24]

$$\varepsilon^{inh}(h) \approx \ln\left(\frac{T_c^{max}}{\overline{T}_c}\right) - h, \tag{7.2}$$

donde T_c^{max} es la temperatura máxima hasta la que llegan las inhomogeneidades. T_c^{max} se define como la temperatura para la que $d\chi^{FC}/dT$ se encuentra por debajo del error experimental, siendo χ^{FC} la susceptibilidad medida enfriando en presencia de campo. A la región delimitada por ε^{inh} se le llamó "*región completamente inhomogénea*" y hablaremos de ella con más detalle más adelante.[24] La Ec. (7.2) es también muy útil para calcular a partir de ella el campo magnético mínimo que hay que aplicar para poder despreciar totalmente el efecto de las inhomogeneidades debido al corrimiento de ε^{inh} con el campo magnético. Así, dependiendo de la zona que se quiera estudiar, a partir de esta expresión es posible ver si dicha zona estará o no influenciada por la presencia de inhomogeneidades químicas y, por lo tanto, si habrá que tener en cuenta o no las siguientes correcciones para la aproximación GGL.

A lo largo de los cálculos que presentamos a continuación usaremos diferentes variables, como la temperatura normalizada, t, el campo magnético reducido, h, y la magnetización reducida, m, definidos como $T/\bar{T}_c(0)$, $H/H_{c2}(0)$ y $\Delta M_\perp/H_{c2}^\perp(0)$, respectivamente. También utilizaremos repetidamente relaciones bien conocidas entre los parámetros superconductores como[105]

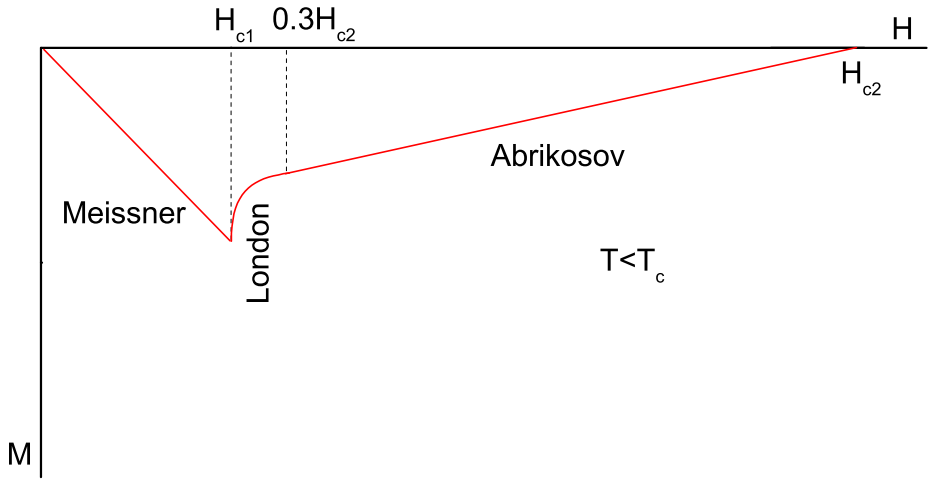

Figura 7.2: Esquema, no a escala, de la magnetización frente al campo para $T < T_c$ en el que se pueden ver las diferente regiones que se mencionan en el texto.

$$H_{c1} = H_{c2}\frac{\ln\ \kappa}{2\kappa^2} \tag{7.3}$$

y[106, 107]

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2}\ln\ \kappa. \tag{7.4}$$

Para calcular la magnetización de la muestra debemos tener en cuenta los diferentes comportamientos que presenta en función del campo magnético aplicado y la temperatura a la que se encuentre. Por debajo de la temperatura de transición, es decir para $T < \bar{T}_c(H)$, que usando $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)(1-t)$ y el cambio de variable definido anteriormente, quedaría como $t < 1 - h$, podemos definir diferentes zonas (ver el esquema cualitativo de la Fig. 7.2):

i) La región Meissner, donde $H < H_{c1}$, que podemos expresar como $h/(1-t) < \ln\kappa/2\kappa^2$, si usamos la relación dada por la Ec. (7.3). En esta región, tenemos que $\Delta M_\perp = -\alpha H/(1-D)$, que dividiendo en ambos lados de la ecuación por $H_{c2}(0)$ nos da

$$m = -\alpha \frac{h}{1-D}, \tag{7.5}$$

donde D es el factor desmagnetizante, cuyo valor oscila entre 0, para una lámina delgada colocada paralela al campo magnético, y 1, para una lámina infinita colocada perpendicular al campo magnético,[106] tomando valores intermedios para el resto de geometrías, como 1/3 para el caso de una esfera[106–108] ; α es un factor, consecuencia de resolver las ecuaciones de London, que tiene en cuenta la disminución respecto del diamagnetismo ideal causado por la competición entre la talla de grano y la longitud de penetración en el plano, $\lambda_{ab}(0)$, que puede expresarse como:[109, 110]

$$\alpha = 1 - \frac{3\lambda_{ab}(T)}{r} \coth\left[\frac{r}{\lambda_{ab}(T)}\right] + \frac{3\lambda_{ab}^2(T)}{r^2}, \tag{7.6}$$

donde r es el radio del grano y λ_{ab} es la longitud de penetración, que en el caso de los LSCO es $\lambda_{ab}(0) \approx$ 0.3 μm[111–113].

El factor $(1-D)$ que aparece dividiendo en la Ec. (7.5) viene de la definición de factor desmagnetizante: suponiendo que la magnetización dentro de un material es constante, el campo H_D en su interior será proporcional a la magnetización $\Delta M_\perp$, con su misma dirección y sentido opuesto. Este campo desmagnetizante estará definido por[107]

$$H_D = -D\Delta M_\perp, \tag{7.7}$$

de tal forma, que el campo real, H_r, que existe en su interior es

$$H_r = H + H_D, \tag{7.8}$$

siendo H el campo aplicado y H_D el campo desmagnetizante. Puesto que $\Delta M_\perp = -H_r$, combinando con ésta las Ecs. 7.7 y 7.8 llegamos a

$$\Delta M_\perp = -\frac{H}{1-D}, \tag{7.9}$$

que es el punto de partida (a excepción de la constante α) para llegar a la Ec. (7.5). Para un material esférico $D = 1/3$, para el caso de un elipsoide achatado puede encontrarse una tabla de valores bastante extensa en la Ref. [114].

ii) En la región London del estado mixto, es decir, cerca y por encima del campo crítico inferior, H_{c1}, la interacción entre los vórtices es todavía débil, ya que la distancia que los separa es aún demasiado grande. Sin embargo, es necesario tener en cuenta los núcleos de los vórtices, como ya demostraron Hao y Clem en la Ref. [115]. En este artículo, los autores contaron con la densidad de energía libre relativa al núcleo, en lugar de despreciarla, tal y como se venía haciendo. De esta forma, hallaron una expresión que relacionaba la magnetización con la temperatura de la muestra y el campo magnético aplicado y dos parámetros libres, c_1 y c_2, que obtuvieron por un ajuste a los datos experimentales. La expresión calculada por Hao y Clem viene dada por:[115]

$$\Delta M_{\perp} = -c_1 \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \ln\left(c_2 \frac{H_{c2}}{H}\right). \tag{7.10}$$

En la región $H_{c1} < H < 0.3H_{c2}$, o, lo que es lo mismo, en $\ln\kappa/2\kappa^2 < h/(1-t) < 0.3$ tenemos que $c_1 \approx 0.77$ y $c_2 \approx 1.44$. Usando las Ecs. 7.3 y 7.4 tenemos que:

$$\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} = \frac{H_{c2}}{4\kappa^2}. \tag{7.11}$$

Introduciendo la Ec. (7.11) en la Ec. (7.10) y dividiendo en ambos lados por $H_{c2}(0)$ obtenemos:

$$m = -c_1 \frac{1-t}{4\kappa^2} \ln\left(c_2 \frac{1-t}{h}\right). \tag{7.12}$$

En aras de una mayor simplicidad no consideramos posibles efectos de talla finita que se pudieran dar en la magnetización del estado mixto. Sin embargo, la mayor contribución de la magnetización efectiva proviene de dominios en el estado Meissner, donde sí tenemos en cuenta estos efectos.

iii) En la zona restante (cerca de $H_{c2}(T)$), es decir, en el intervalo $0.3 < h/(1-t)$, la interacción entre los vórtices deja de ser despreciable y empiezan a formar una estructura más rígida; estamos en el estado de vórtices de Abrikosov. Aquí la aproximación a través de las ecuaciones de London es insuficiente y es necesario partir de las ecuaciones

de Ginzburg-Landau. En esta zona, lejos del campo crítico inferior, Abrikosov obtuvo:[106, 116, 117]

$$\Delta M_{\perp} = \frac{H - H_{c2}}{\beta_A(2\kappa^2 - 1)} = \frac{H - H_{c2}(0)(1-t)}{\beta_A(2\kappa^2 - 1)}, \tag{7.13}$$

donde $\beta_A \approx 1.16$ es la constante de Abrikosov para una red triangular de vórtices ($\beta_A \approx 1.18$ si la red es cuadrangular). Dividiendo todo por $H_{c2}(0)$ tenemos que

$$m = \frac{h - 1 + t}{\beta_A(2\kappa^2 - 1)}. \tag{7.14}$$

Para el caso en que $T > T_c$, a efectos de tener una expresión integrable numéricamente sin demasiada dificultad, podemos usar la expresión de $M(T, H)$ en el límite de campos bajos que ya presentamos en la Ec. (6.5); los efectos de campo finito se pueden implementar tomando en cuenta la dependencia de T_c con el campo magnético aplicado. La divergencia a $\overline{T}_c(H)$ se puede evitar limitando el valor de la magnetización a su valor en la temperatura reducida de Levanyuk-Ginzburg, $|\varepsilon_{LG} \approx 3 \times 10^{-2}|$.

Sin embargo, lo que nosotros tenemos no es una muestra con una única y bien definida T_c. Como ya se demostró en artículos anteriores,[21, 23] en los sólidos no estequiométricos como el $La_{1-x}Sr_xCu_2O_4$ el reparto de los dopantes (iones de Sr en este caso) no es homogéneo, produciendo la aparición de "dominiosçon longitudes características del orden de unos pocos angstroms. Estos dominios hacen que la composición a nivel "local"sea diferente de la nominal y se produzcan variaciones (dentro de este mismo nivel "local") en la T_c. Estas variaciones o *inhomogeneidades de* T_c siguen una distribución que se puede aproximar, en la mayoría de los casos, por una distribución gaussiana centrada en $\overline{T}_c(0)$ con una anchura a media altura, ΔT_c, es decir,

$$\delta(T_c) = C \exp\left[-\left(\frac{T_c - \overline{T}_c}{a\Delta T_c} \right)^2 \right], \tag{7.15}$$

donde C es una constante de normalización que se obtiene de

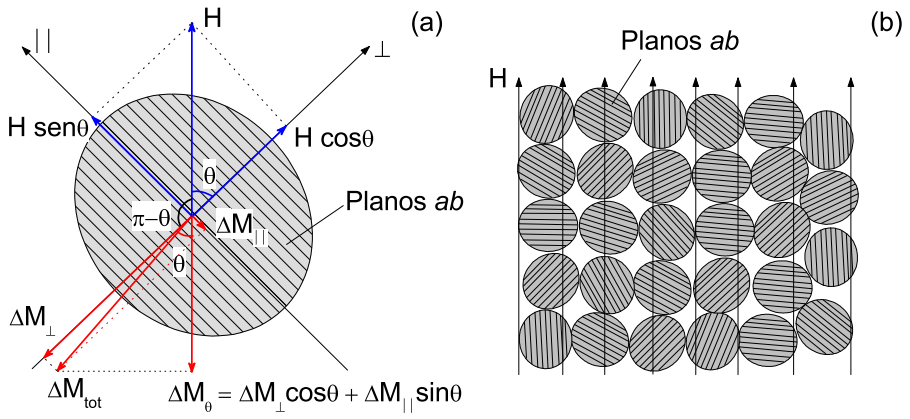

Figura 7.3: (a) Esquema de un grano de un superconductor anisotrópico con la dirección perpendicular a los planos ab formando un ángulo θ con la dirección del campo magnético H en el que está inmerso. (b) Esquema de un conjunto de granos aleatoriamente orientados e inmersos en un campo magnético H.

$$C^{-1} = \int_0^{T_c^{max}} dT_c \exp\left[-\left(\frac{T_c - \overline{T}_c}{a\Delta T_c}\right)^2\right]. \tag{7.16}$$

y a es una constante proveniente de la definición de ΔT_c: como, por definición, tenemos que $\delta(\overline{T}_c + \Delta T_c/2) = \delta(\overline{T}_c)/2$, introduciendo esto en la ecuación anterior tenemos que $1/2 = \exp\left[-(1/2a)^2\right]$, y, por lo tanto, $a = 1/(2\sqrt{\ln 2})$.

De esta forma, usando $\delta(T_c)$ podemos ponderar la contribución de una muestra policristalina orientada haciendo la integral

$$\langle \Delta M(T,H) \rangle = \int_0^{T_c^{\mathrm{Max}}} dT_c\, \delta(T_c) \Delta M_\perp(T,H,T_c). \tag{7.17}$$

Por otro lado, hay que tener en cuenta que tenemos un sólido pulverulento con los granos aleatoriamente orientados. Supongamos un grano cualquiera (ver Fig. 7.3 (a)) con el eje perpendicular a los planos ab girado un cierto ángulo θ respecto al campo magnético aplicado, H. Podemos asumir que la componente paralela del campo

no va a producir ningún momento magnético apreciable, debido a la importante anisotropía que presenta este tipo de compuestos ($\gamma \sim 10 - 15$, ver, e.g., Ref. [112, 113]), por lo que sólo debemos tener en cuenta la magnetización que pueda deberse a la componente perpendicular del campo, $H_\perp$, que será la que produzca $\Delta M_\perp$, es decir, suponemos $\Delta M_{tot} \approx \Delta M_\perp$. Llegados a este punto, a la vista de la Fig. 7.3 (a), es inmediato deducir

$$\Delta M_\theta(T, T_c, H) \approx \Delta M_\perp(T, T_c, H\cos\theta)\cos\theta, \tag{7.18}$$

donde θ varía de 0 a π rad. Por lo tanto, la magnetización efectiva, calculada en coordenadas esféricas, de una muestra de LSCO policristalina con inhomogeneidades de T_c con los granos aleatoriamente orientados es

$$\begin{aligned}\langle \Delta M(T,H)\rangle &\approx \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{T_c^{\mathrm{Max}}} dT_c \Delta M_\perp(T, T_c, H\cos\theta)}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta} \times \\ &\times \frac{\cos\theta \sin\theta \ \delta(T_c)}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta} \\ &\approx \frac{1}{2}\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{T_c^{\mathrm{Max}}} dT_c \Delta M_\perp(T, T_c, H\cos\theta)\cos\theta \sin\theta \ \delta(T_c).\end{aligned} \tag{7.19}$$

El cambio $\theta \rightarrow (\pi - \theta)$, como se puede deducir de la Fig. 7.3, produce una invarianza rotacional debido a la simetría en torno a los planos centrales paralelo y perpendicular a los planos ab, es decir,

$$\Delta M_\perp(H\cos\theta)\cos\theta = \Delta M_\perp(H\cos(\pi-\theta))\cos(\pi-\theta), \tag{7.20}$$

donde la dependencia de $\Delta M_\perp$ ha sido abreviada a efectos expositivos, teniendo realmente que $\Delta M_\perp = \Delta M_\perp(T, T_c, H\cos\theta)$. Tomando esto en cuenta podemos finalmente reescribir la magnetización promedio como

$$\langle \Delta M(T,H)\rangle \approx \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{T_c^{\mathrm{Max}}} dT_c \Delta M_\perp \cos\theta \sin\theta \ \delta(T_c). \tag{7.21}$$

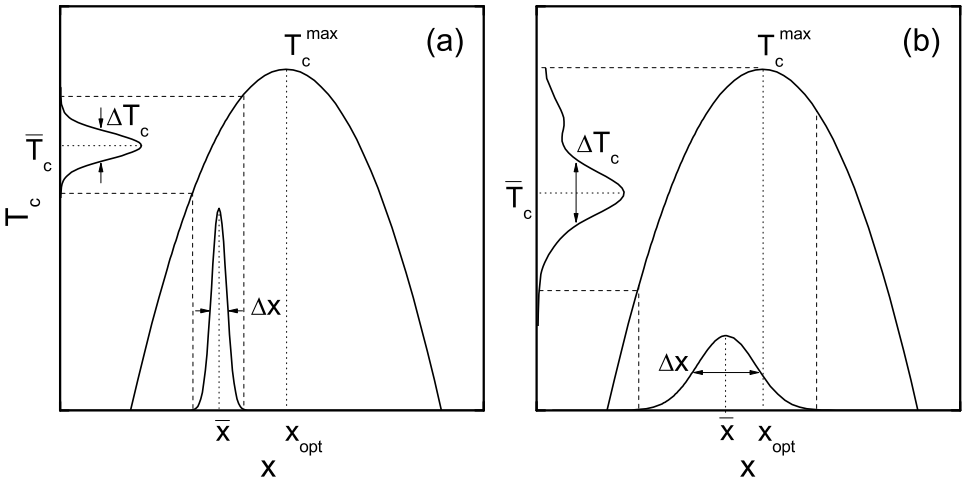

Figura 7.4: Esquema cualitativo de la influencia de las inhomogeneidades de origen químico en la distribución final de T_c para un compuesto subdopado (a) en el caso de una distribución de inhomogeneidades estrecha y (b) en el caso de una distribución cercana al régimen no lineal de $T_c(x)$ y lo suficientemente ancha como para superar el nivel óptimo de dopado.

7.3. Inhomogeneidades asimétricas

En el apartado anterior recordamos un método ya propuesto en trabajos anteriores para tratar de forma eficaz las muestras afectadas por la presencia de una distribución de inhomogeneidades de origen químico simétrica y con una incertidumbre del valor nominal, x, del dopaje, Δx, cercana a su valor intrínseco. En ese caso, la distribución de inhomogeneidades en T_c asociada, $\delta(T_c)$, se puede aproximar por una función de distribución gaussiana. Sin embargo, en el caso de las muestras estudiadas aquí, sólo la muestra L-10/1 participa de estas características, mientras que la muestra L-10/2, con menos procesos de molido y recocido, presenta una distribución de inhomogeneidades de T_c, no sólo mucho más ancha, sino también fuertemente asimétrica respecto a $\overline{T}_c$, como ya se vio en la Fig. 3.7.

Es necesario recalcar que la existencia de una asimetría en la

distribución de inhomogeneidades de T_c no es debida en ningún caso a una asimetría en la distribución de dopantes, éstos se reparten siempre siguiendo una distribución gaussiana, si no a la combinación entre la no linealidad de la dependencia de T_c con el dopaje y la anchura y posición de la función de distribución de los dopantes, $\delta(x)$. Esta dependencia con x produce que la anchura y posición de dicha distribución respecto al nivel óptimo de dopaje, x_{opt}, sean fundamentales en la configuración de la distribución de inhomogeneidades de T_c, ya que dependiendo de estos parámetros $\delta(x)$ se podrá aproximar o no por una función lineal. En el caso de que $\mathrm{d}T_c(x)/\mathrm{d}x \approx$ cte la distribución gaussiana de los dopantes, $\delta(x)$ producirá una distribución de inhomogeneidades de T_c también gaussiana, en caso contrario, la distribución tenderá a ser tanto más asimétrica cuanto menos lineal se pueda considerar $T_c(x)$.Esto puede explicarse cualitativamente a través de los esquemas mostrados en la Fig. 7.4 para diferentes distribuciones gaussianas de dopantes con centro en $\overline{x}$ y anchura a media altura Δx: en la Fig. 7.4(a) se muestra el comportamiento, siempre de forma cualitativa, de un material con una distribución estrecha de inhomogeneidades. En este caso en el que $dT_c/dx \approx$ cte, es inmediato observar que su correspondiente distribución de T_c puede aproximarse por una gaussiana, ya que $T_c(x)$ es aproximadamente lineal. En la Fig. 7.4(b) la distribución de dopantes es lo suficientemente ancha como para que una porción no despreciable de la "cola" superior de la distribución sobrepase el nivel de dopaje óptimo. En consecuencia, la distribución de T_c resultante no se puede aproximar por una distribución gaussiana, puesto que tiene una contribución significativa de dominios con $T_c > \overline{T}_c$, mucho mayor que la contribución de los dominios con $T_c < \overline{T}_c$, debido a la no linealidad de $T_c(x)$ alrededor de x_{opt}. Obviamente, a pesar de esta no linealidad, es inmediato observar que esta asimetría dejaría de ser apreciable para una distribución de dopantes tal que $\overline{x} \approx x_{opt}$.

7.4. Reanálisis del diamagnetismo precursor una vez corregido de inhomogeneidades

En base a lo escrito anteriormente sobre los diferentes grados de inhomogeneidad de las muestras 1 y 2 se volvió a calcular la amplitud de la magnetización inducida por fluctuaciones en ambos casos, teniendo en cuenta sus diferentes distribuciones de inhomogeneidades de T_c. En el caso de la muestra L-10/1 su distribución de inhomogeneidades de T_c se aproximó por una gaussiana con $\overline{T}_c = 28.5$ K y una anchura a media altura $\Delta T_c = 3$ K, valor que entra dentro de los límites aceptables, ya que se encuentra entre el valor medido de $\Delta T_c \approx 1.2$ K y $T_c^{max} - T_c \approx 3.2$ K. En la Fig. 7.5 se puede ver el resultado del cálculo numérico de la Ec. (7.21) y su comparación con los resultados experimentales de la muestra L-10/1. En el panel interior de la Fig. 7.5 se muestra, en unidades arbitrarias, la distribución gaussiana utilizada, $\delta(T_c)$. Como puede verse la aproximación de la distribución de inhomogeneidades de T_c por una gaussiana da unos excelentes resultados, consiguiendo explicar la amplitud y el desplazamiento del mínimo asociado a las curvas de $M(H)_T$ hacia valores menores del campo magnético aplicado al aumentar la temperatura.

En el caso de la muestra L-10/2 aproximamos la distribución de inhomogeneidades de T_c mediante una distribución asimétrica suma de dos gaussianas de diferente amplitud y anchura: una de ellas centrada en 25.5 K, $\overline{T}_c$, y con una anchura a media altura de 7 K (muy similar a los ~ 6.8 K reales); la otra centrada a mayores temperaturas, 36 K, y con una anchura a media altura de 3 K. La amplitud de cada una de ellas era tal que la fracción volúmica asociada a la gaussiana centrada en 36 K era tan sólo un 0.8 % del volumen total. Sin embargo, como veremos más adelante, esta pequeña fracción de volumen es fundamental para ser capaces de explicar los datos experimentales. Esta distribución asimétrica de T_c se muestra (en unidades arbitrarias) en el panel interior de la Fig. 7.6(b).

En la Fig. 7.6 se comparan los datos experimentales (Fig. 7.6(a)) con los resultados obtenidos de corregir el efecto de las inhomogenei-

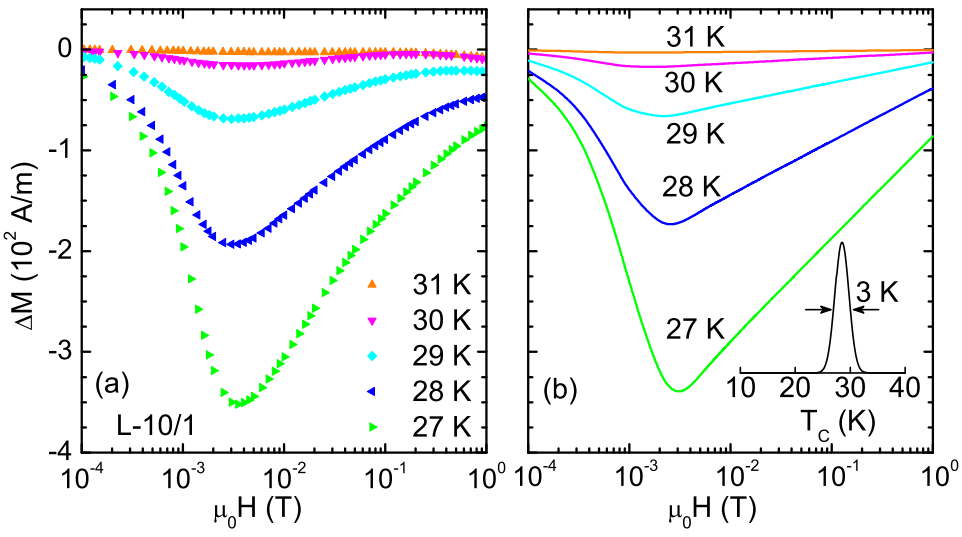

Figura 7.5: (a) Diamagnetismo precursor en función del campo magnético de la muestra L-10/1 para varias temperaturas alrededor de $\overline{T}_c$. (b) Las líneas corresponden a la Ec. (7.21) evaluada numéricamente usando una distribución de inhomogeneidades de T_c, $\delta(T_c)$, gaussiana (representada en el panel interior en unidades arbitrarias). Nótese que para esta muestra, con una $\delta(T_c)$ simétrica, H_{up} decrece al incrementar la temperatura de las correspondientes isotermas.

dades, a través de la distribución asimétrica ya comentada, por medio de la Ec. (7.21) (Fig. 7.6(b)). Como se puede observar, a pesar de lo simple de la aproximación realizada, el acuerdo entre los datos y la teoría es muy bueno. Nuestro método para corregir los efectos de las inhomogeneidades sobre el diamagnetismo precursor no sólo es capaz de explicar la amplitud de la señal medida en el caso de la muestra L-10/2, sino que, además, explica también el crecimiento de H_{up} al aumentar la temperatura. Esto contraviene lo sugerido por diferentes autores que han llegado a presentar este efecto como una evidencia de la importancia de las fluctuaciones de la fase por encima de T_c en los cupratos superconductores.[10, 14, 17, 19, 43, 48–55, 57, 89, 90, 92, 95, 97, 118, 119] A pesar de que ya existían publicaciones

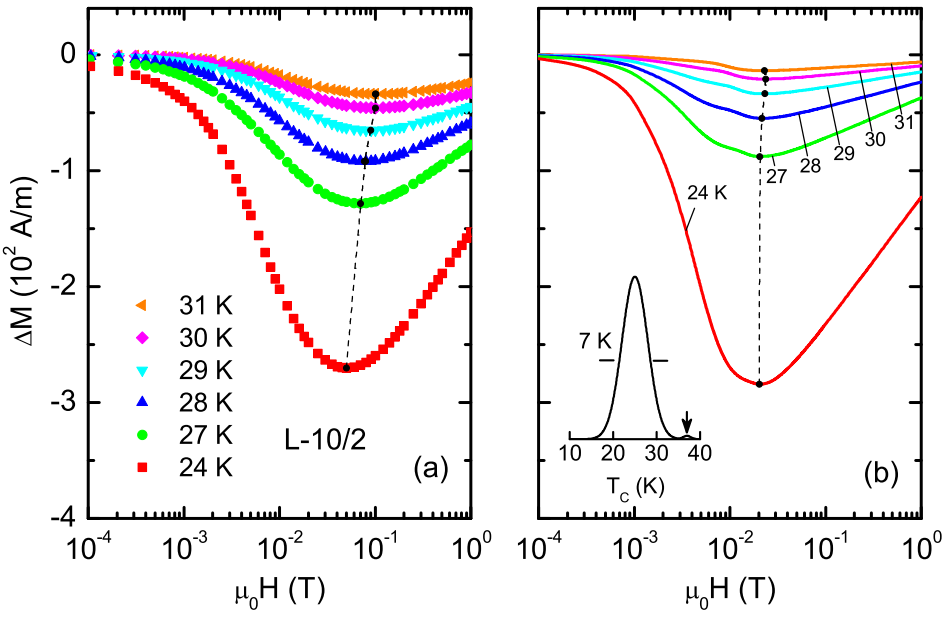

Figura 7.6: (a) Dependencia con el campo magnético del exceso de magnetización isotermo para la muestra L-10/2 alrededor de $\overline{T}_c$. La línea discontinua une los puntos de las diferentes isotermas donde se encuentra H_{up}. En contraste con los resultados para la muestra L-10/1 (Fig. 7.5), en esta muestra H_{up} crece a medida que se incrementa la temperatura de su correspondiente isoterma. (b) Las líneas continuas corresponden a la Ec. (7.21) evaluada con la distribución de T_c mostrada en el panel interior (en unidades arbitrarias). Al comparar esta curva con la de la Fig. 7.7, se puede ver cómo el incremento de H_{up} es una consecuencia de la distribución ligeramente asimétrica de T_c, que tiene un pequeño máximo a una T_c mayor que $\overline{T}_c$ señalada con una flecha (ver el texto principal para más detalles).

que alertaban del peligro de pasar por alto las inhomogeneidades de T_c , la mayoría de los autores no hicieron, aparentemente, ninguna comprobación, ni siquiera superficial, sobre este aspecto. La única excepción fue el grupo de Lascialfari *et al.*, pero no lograron explicar los resultados obtenidos en base a los principios de la teoría GGL, ya

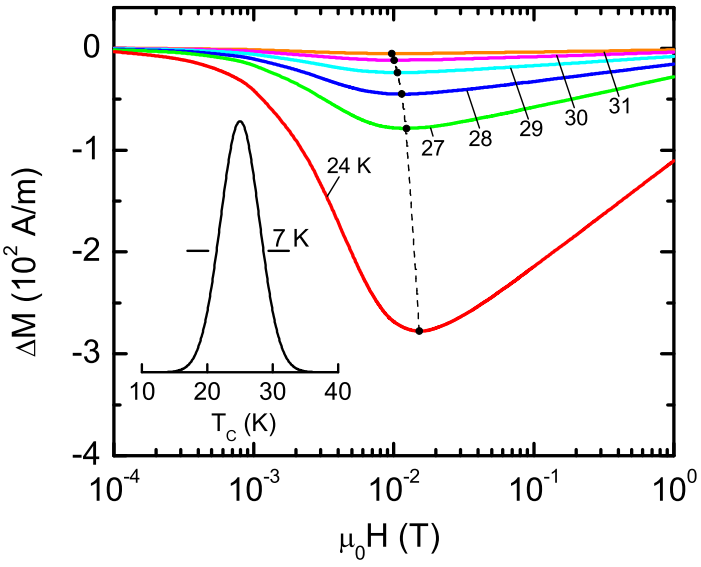

Figura 7.7: Las líneas continuas son el producto de evaluar la Ec. (7.21) con la distribución de T_c mostrada en el panel interior (en unidades arbitrarias). En este caso, a pesar de ser extremadamente ancha, al tratarse de una distribución simétrica respecto a $\overline{T}_c$ el valor de H_{up} decrece al aumentar la temperatura (más detalles en el texto principal).

que tuvieron en cuenta únicamente distribuciones simétricas de T_c .[11] En la Fig. 7.7 se ejemplifica este hecho haciendo el mismo cálculo que en el caso de la Fig. 7.6(b), pero usando sólo una distribución gaussiana y simétrica centrada en $\overline{T}_c$ y eliminando la contribución a altas temperaturas. Esta distribución de inhomogeneidades de T_c está compuesta únicamente por una gaussiana con una anchura a media altura de 7 K y está centrada en 25.5 K (representada en el panel interior de la Fig. 7.7 en unidades arbitrarias). Esto hace que el resultado obtenido presente una amplitud similar a la observada para la muestra L-10/2. Sin embargo, la eliminación de la asimetría en las inhomogeneidades de T_c produce que, a pesar de haber suprimido, recordemos, sólo un 0.8 % del volumen total, el mínimo asociado a las curvas $M(H)_T$ se desplace a valores más bajos del campo magnético

aplicado conforme aumenta la temperatura, justo lo contrario de lo observado por nosotros para la muestra L-10/2 y por Lascialfari *et al.* en la muestra por ellos estudiada[11]. Este hecho señala sobremanera la importancia de las inhomogeneidades de T_c en el comportamiento de la magnetización de los cupratos superconductores.

7.5. Influencia del desorden químico en el diamagnetismo precursor. Región completamente inhomogénea

Un punto muy estudiado por diferentes grupos es el comportamiento diamagnético observado alrededor de $\overline{T}_c$ para pequeñas amplitudes de campo magnético aplicado, $H \lesssim H_{up}$. Los datos en las Figs. 7.5 y 7.6 ya indican que el diamagnetismo precursor medido en estas isotermas presenta una dependencia con el campo tal que $M(H)_T/H \neq$ cte, contrariamente a lo que predice la aproximación GGL. Este comportamiento, observado en diferentes cupratos superconductores y estudiado extensivamente por varios grupos en diferentes compuestos de alta temperatura, se explica en términos de inhomogeneidades de T_c para el caso del LSCO-01. En este apartado, vamos a analizar con un mayor detalle este aspecto. Este análisis vamos a realizarlo, por una parte, a través de la combinación, como ya hicimos anteriormente, de la aproximación GGL con nuestro escenario de inhomogeneidades de T_c . Por otra parte, confrontaremos estas medidas con las medidas y análisis de la magnetización en función de la temperatura reducida para diferentes campos magnéticos aplicados. La comparación entre las curvas de $\Delta M(H)_T$ y $\Delta M(T)_H$ supondrá, además una prueba de consistencia de nuestros resultados experimentales.

En las Figs. 7.8(a) y (b) se muestra un detalle, en escala lineal, de $M(H)_T$ a campo bajo para ambas muestras. Puede observarse un comportamiento no lineal de la magnetización que podría aproximarse por una ley de potencias en el límite de campo bajo, de tal forma que

$$M(H,T) = A(H,T)H^{(1/\delta(T))} \qquad (H \to 0), \tag{7.22}$$

donde A es una constante y δ es un exponente crítico (ambos

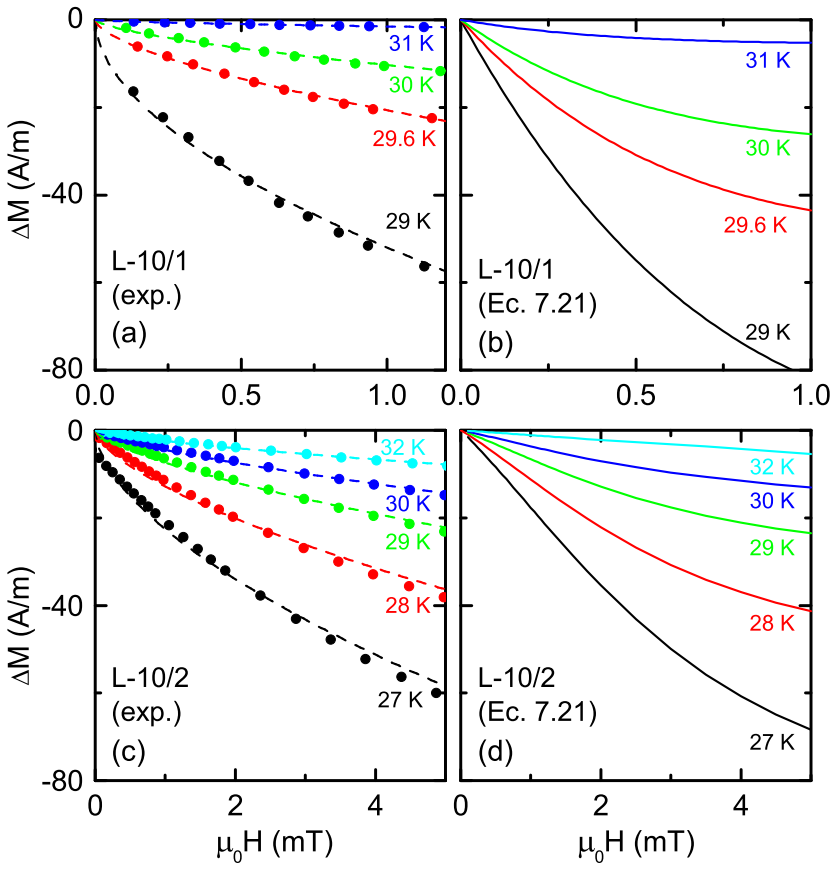

Figura 7.8: (a) y (c): detalle de la dependencia de $\Delta M(H)_T$ cuando $H < H_{up}$ para temperaturas por encima de $\overline{T}_c$ en las dos muestras estudiadas. Las líneas discontinuas son ajustes a una ley de potencias. En (b) y (d) se muestran los resultados a campos bajos (líneas continuas) de aplicar la Ec. (7.21). A pesar de la simplicidad del modelo utilizado para la distribución de las inhomogeneidades de T_c en ambas muestras, puede verse que el método propuesto para corregir la magnetización del efecto de dichas inhomogeneidades explica razonablemente bien las medidas experimentales.

dependientes de la temperatura). Este comportamiento fue comentado por primera vez por Lascialfari y colaboradores.[10] Las líneas discontinuas en las Figs. 7.8(a) y (b) son ajustes a la Ec. (7.22) con

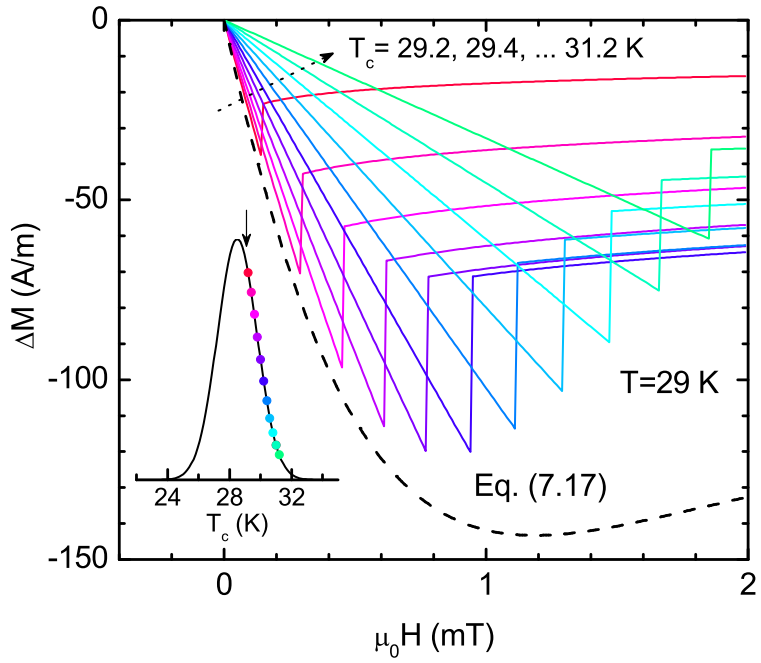

Figura 7.9: Esquema explicativo de cómo la presencia de inhomogeneidades de T_c afecta al diamagnetismo precursor para pequeñas amplitudes de campo magnético y cerca de $\overline{T}_c$. En este ejemplo, la línea discontinua es la isoterma calculada para la muestra L-10/1 a 29 K usando la Ec. (7.17)

valores de δ entre 0.55 y 0.75. Este efecto de la no linealidad de la magnetización a campos bajos (llamado por algunos "rigidez frágil de London", ver, e. g. Ref. [14, 125]) ha sido proclamado por algunos autores como una demostración termodinámica de la existencia de fluctuaciones de la fase del parámetro de orden. No debe ser en ningún caso confundido con la dependencia que se observa sobre $\overline{T}_c$ a campos reducidos mucho mayores en la llamada región de campo finito o región de Prange (cuando $h \approx \varepsilon$, ver, por ejemplo, Refs. [8, 9, 38]), dicho comportamiento puede ser fácilmente explicado en base a la aproximación GGL con un corte en energía total.[8, 38, 40]

De acuerdo a lo expuesto por L. Li *et al.* en su estudio del Bi-2212,[14, 125] este comportamiento no lineal a bajas amplitudes de

campo mostrado para nuestras muestras en las Figs. 7.8(a) y (c) surge de la rigidez de la función de onda de los superportadores, $\hat{\Psi}$. Al aplicar un campo magnético débil, a pesar de la ausencia de un verdadero estado Meissner, la rigidez de $\hat{\Psi}$ da lugar a una respuesta diamagnética anómala sobre $\overline{T}_c$. Sin embargo, como ya se ha comentado brevemente en los apartados anteriores, este comportamiento puede explicarse aproximadamente teniendo en cuenta el escenario de inhomogeneidades ya planteado. En las Figs. 7.8(b) y (d) se muestran los resultados de aplicar la Ec. (7.21) a diferentes temperaturas usando las distribuciones de inhomogeneidades de T_c mostradas en los paneles interiores de las Figs. 7.5 y 7.6(b). Como puede observarse, se reproducen razonablemente bien tanto la amplitud de la magnetización, como su dependencia con el campo magnético aplicado. La forma en que una distribución de inhomogeneidades pueda llevar a este tipo de comportamiento no lineal se explica, cualitativamente, en la Fig. 7.9. En esta figura, la línea discontinua representa el *diamagnetismo precursor efectivo*, como integral (suma) de las diferentes contribuciones para la muestra L-10/1 a 29 K (recordemos que para esta muestra $\overline{T}_c = 28.8$ K). Para no introducir complicaciones innecesarias en un esquema cualitativo, en los cálculos de la Fig. 7.9 no se han tenido en cuenta la orientación aleatoria de los granos superconductores. A esta magnetización efectiva, sólo contribuiría de manera apreciable la parte de la muestra con $T_c >$ 29 K. Las líneas continuas representan la respuesta intrínseca de $\Delta M(H)_T$ de algunos de estos dominios, ya multiplicado por su correspondiente valor de $\delta(T_c)$ con el fin de tener en cuenta su fracción volúmica correspondiente. En el panel interior se muestra (en unidades arbitrarias) la distribución de inhomogeneidades usada y se señalan los puntos asociados a cada una de las isotermas intrínsecas mostradas en el plano general. Como se puede observar, la distribución T_c tiene asociada una distribución de H_{c1}. De esta manera, la fracción volúmica de dominios en el estado mixto se incrementa monótonamente con H, dando lugar a una separación creciente de la dependencia lineal de $\Delta(MH)_T$ predicha por la aproximación GGL. Esto desemboca en el mínimo asociado a las medidas de la magnetización isoterma estudiado en los apartados anteriores.

Vamos ahora a analizar de nuevo los datos de la magnetización en

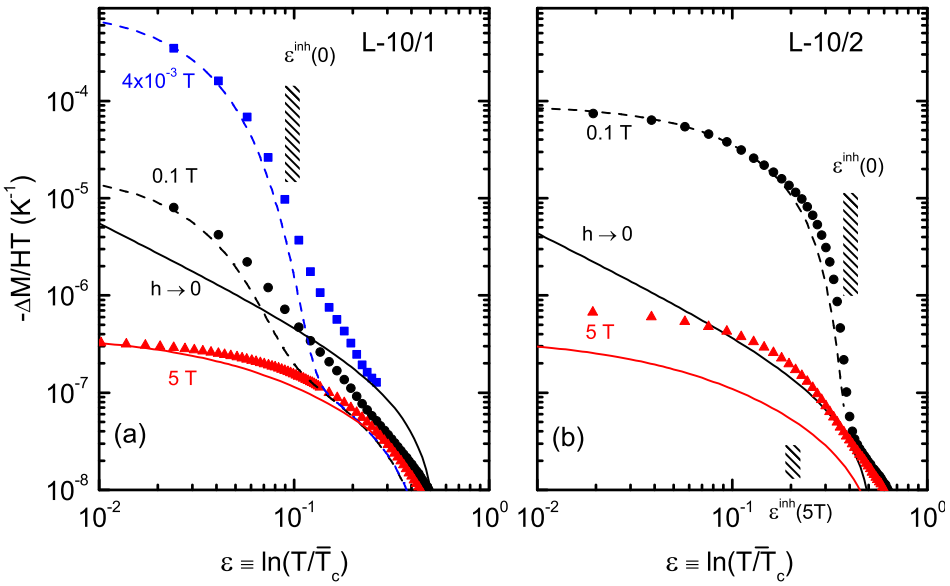

Figura 7.10: a) y (b) Susceptibilidad normalizada por la temperatura frente a la temperatura reducida para diferentes campos magnéticos aplicados para las muestras 1 y 2, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a la teoría GGL para un campo finito aplicado (línea roja) y en el límite de campos bajos (línea negra). Las áreas rayadas fueron calculadas a partir de la Ec. (7.1) para la muestra L-10/1 y de la Ec. (7.2) para la muestra L-10/2 y aproximan la temperatura máxima de la región completamente inhomogénea. Las líneas discontinuas surgen de aplicar la Ec. (7.21) junto con las distribuciones de inhomogeneidades de T_c mencionadas en el texto principal.

función de la temperatura, $M(T)_H$, ya presentados en la Fig. 6.5, usando la Ec. (7.21) y las distribuciones de inhomogeneidades de T_c ya comentadas anteriormente para cada muestra. En la Fig. 7.10 se comparan los resultados de este nuevo análisis con los datos experimentales. Se mantienen las líneas continuas rojas calculadas a partir de la magnetización a campos altos para un superconductor monolaminar 2D homogéneo con un corte en energía total (Ec. (A.20)).

El fuerte desacuerdo entre la aproximación GGL y las medidas

puede ser fácilmente explicada a un nivel cualitativo teniendo en cuenta la presencia de inhomogeneidades de T_c. Nótese, en primer lugar, que las curvas experimentales de $\Delta M(\varepsilon)_H/HT$ muestran un rápido y fuerte incremento de la amplitud y que las diferencias con las predicciones de la GGL son más importantes a temperaturas reducidas donde se supone que las medidas serán profundamente afectadas por las inhomogeneidades de T_c. El límite de esta región es lo que anteriormente presentamos como $\varepsilon^{inh}(h)$ (ver Ecs. 7.1 y 7.2)y marcaría, aproximadamente, el fin de lo que llamamos la *región completamente inhomogénea*. Las áreas rayadas en la figura marcan aproximadamente el fin de esta región por encima de $\overline{T}_c$, que se han calculado a partir de los valores de la Tabla 7.1.

Estos resultados son particularmente interesantes porque muestran que la presencia de las inevitables inhomogeneidades intrínsecas pueden tener un gran efecto sobre la medida, incluso por encima de $\varepsilon^{inh}(h)$. La fuerte sensibilidad del diamagnetismo precursor a la presencia de inhomogeneidades de T_c , junto con el hecho de que su dopaje hace que la mayoría de los SAT puedan considerarse intrínsecamente inhomogéneos, explicaría por qué se ha observado sobre T_c un diamagnetismo anómalo en una amplia variedad de familias y niveles de dopaje de diferentes SAT. Nótese también que, aunque la existencia de estos efectos debido a la inhomogeneidad de las muestras ya fueron predicha hasta ε^{inh} en la Ref. [21] (ver la Fig. 6 en su interior), los resultados que mostramos aquí suministran una primera evidencia experimental de su relevancia incluso más allá de la región completamente inhmogénea. Estas conclusiones pueden, incluso, ser extendidas a otros comportamientos alrededor de una transición superconductora y no únicamente a la magnetización.

Para analizar en profundidad como las inhomogeneidades de T_c afectan a $M(T)_H$ en la región completamente inhomogénea bajo pequeñas amplitudes de campo magnético, hemos comparado los datos de la Fig. 7.10 con los resultados obtenidos de nuestro modelo de inhomogeneidades. Las curvas discontinuas fueron obtenidas a partir de la Ec. (7.21) usando para la muestra L-10/2 la misma distribución de inhomogeneidades usada para las curvas de las medidas de la magnetización isoterma. En el caso de la muestra L-10/1 se utilizó una distribución gaussiana con $\overline{T}_c = 28.8$ K y $\Delta T_c = 2.5$ K (muy cercana

Muestra	$\overline{T}_c$ (K)	ΔT_c (K)	$T_c^{\max}$ (K)	f	$\xi_{ab}(0)$ (Å)
L-10/1	28.8	1.2	32.0	0.96	30.1
L-10/2	25.5	6.8	37.0	0.75	36.0

Cuadro 7.1: Valores de los principales parámetros que surgen en la descripción fenomenológica del diamagnetismo sobre $\overline{T}_c$ hallados en las muestras de LSCO estudiadas. Los valores del campo crítico superior provienen de la comparación con la teoría GGL.

a la usada para las curvas de $M(H)_T$). Puede verse cómo el modelo desarrollado, a pesar de todas las aproximaciones introducidas, se ajusta razonablemente a los datos experimentales usando una anchura de la transición ligeramente mayor que la determinada a partir de las medidas de la susceptibilidad a campo bajo (ver Fig. 3.7).

Otro resultado importante que se puede observar en la Fig. 7.10(a) es que en la muestra L-10/1, la única con un nivel de inhomogeneidades similar al intrínseco, el efecto de las inhomogeneidades se desvanece al aplicar un campo de 5 T, siendo excelente el acuerdo con la aproximación GGL. Sin embargo, para la muestra L-10/2, con un alto grado de inhomogeneidad de origen extrínseco, su región completamente inhomogénea se extiende hasta $\varepsilon^{inh}(0) \approx 0.4$. Al aplicar un campo de 5 T en este caso tan sólo conseguimos desplazar el límite hasta ~ 0.2, lo que explica el gran desacuerdo entre datos experimentales y la teoría para muestras homogéneas.

Capítulo 8

Resultados y análisis en las muestras de Ca-YBCO

En este capítulo vamos a presentar brevemente los primeros resultados experimentales y sus respectivos análisis llevados a cabo en las muestras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$: Ca-10, Ca-15, Ca-20 y Ca-40 presentadas en los Caps. 2 y 3(ver Tabla 3.2). A pesar de que algunos autores han puesto el Ca-YBCO como un ejemplo más donde se observan efectos "anómalos" en la magnetización,[91] se mostrará que los datos experimentales obtenidos en estas muestras pueden ser explicados por la teoría GGL convencional, siempre y cuando se hayan eliminado los efectos de las inhomogeneidades de T_c.

8.1. Resultados experimentales

En estas muestras todas las medidas se realizaron en modo RSO, con barridos de 4 cm de longitud y despreciando los posibles efectos de la contaminación por oxígeno, que en el rango medido son despreciables frente a la magnetización de la propia muestra (ver a este respecto, por ejemplo, la Ref. [86]). En la Fig. 8.1 se muestra el momento magnético en función de la temperatura para las muestras Ca-10, Ca-15, Ca-20 y Ca-40. Como se puede observar, la dependencia del momento magnético con la temperatura difiere de una muestra a otra. Vamos a explicar esto un poco más centrándonos en lo que ocurre para las muestras Ca-10 y Ca-15: las muestras Ca-10 y Ca-15

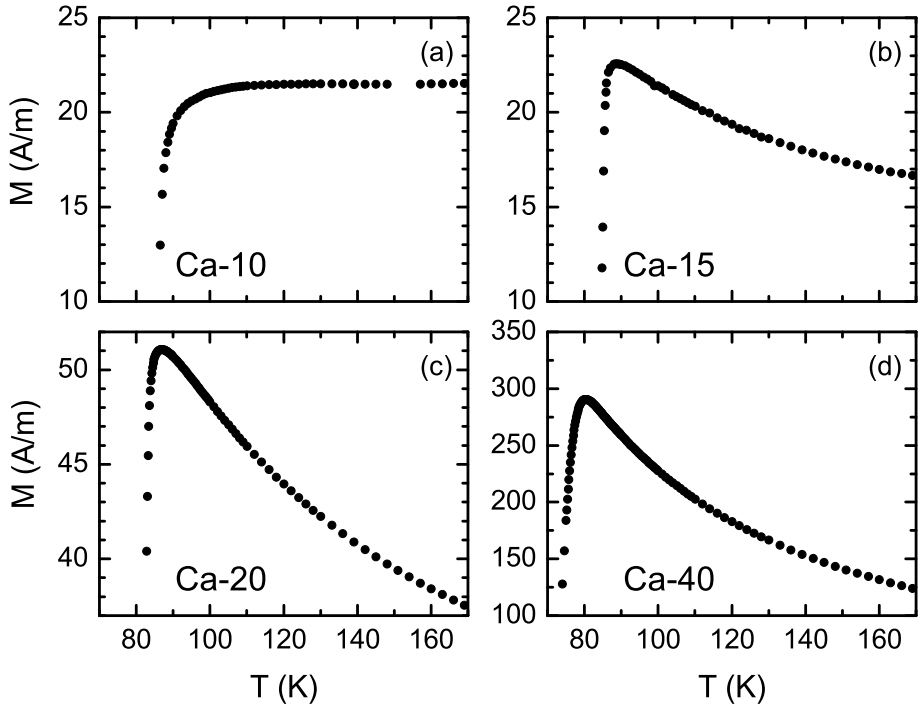

Figura 8.1: (a), (b), (c) y (d) dependencia del momento magnético con la temperatura para las muestras Ca-10, Ca-15, Ca-20 y Ca-40, respectivamente, bajo un campo magnético aplicado de 1 T. Se puede apreciar un comportamiento diferente en el estado normal dependiendo del nivel de dopaje.

presentan un nivel de oxigenación muy similar (ver Tabla 3.2), sin embargo, la muestra Ca-15 presenta una mayor proporción de iones Ca^{2+}, lo que da lugar a una mayor densidad de superportadores. Esta mayor densidad de superportadores da lugar a una mayor contribución tipo Curie de la magnetización de fondo en la muestra Ca-15 que para la muestra Ca-10. Este efecto del estado normal de la aparición de un paramagnetismo cada vez mayor al aumentar la densidad de huecos ya fue observado en diferentes cupratos[120–123] y puede estar relacionado con la susceptibilidad de espín, χ_s. Al ser un efecto en estrecha relación con la pseudozanja de energía observada en el estado normal es un tema que todavía no está cerrado.[123, 124] Sin

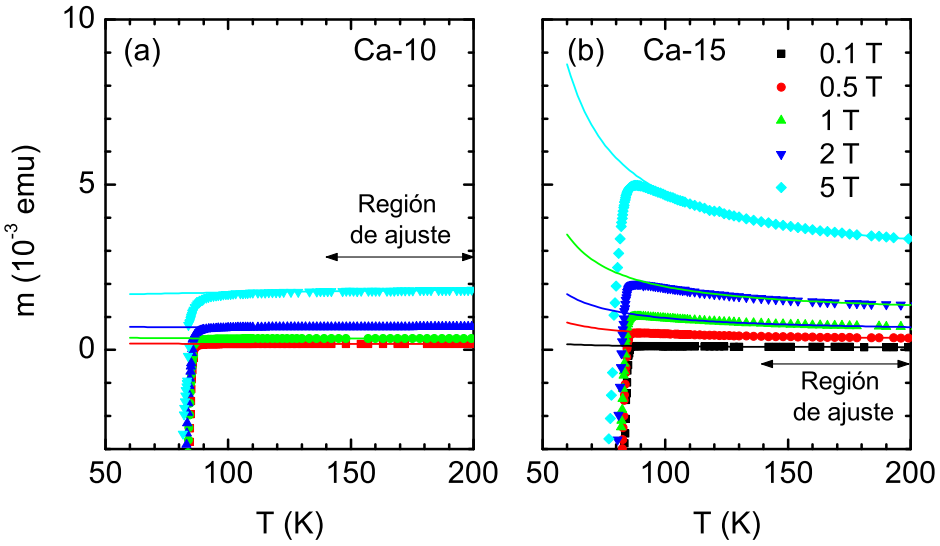

Figura 8.2: (a) y (b) dependencia del momento magnético con la temperatura para varios campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15, respectivamente. Las líneas continuas son el ajuste a la contribución de fondo. Las flechas indican el rango de ajuste de dicha contribución. La función de ajuste utilizada fue lineal, con una débil componente hiperbólica (Ec. (6.3)), en el caso de la muestra Ca-10, y de tipo Curie-Weiss (Ec. (6.4)) en el caso de la muestra Ca-15.

embargo, al no ser el tema de esta Tesis, no vamos a profundizar más en ello. Dependiendo del diferente comportamiento (más o menos paramagnético) que presentaran las muestras se utilizó una diferente función de ajuste para la contribución de la magnetización de fondo: la función dada por la Ec. (6.3) para las muestras Ca-10 y Ca-20 y la dada por la Ec. (6.4) para las muestras Ca-15 y Ca-40.

En la Fig. 8.2 se muestra el momento magnético medido en función de la temperatura para los diferentes campos magnéticos aplicados en las muestras Ca-10 y Ca-15 y la región de ajuste de la contribución de fondo. Las líneas continuas representan el ajuste y su correspondiente extrapolación de la magnetización de la contribución de fondo. Las flechas en la Fig. 8.2 indican la región de ajuste que es, en ambos casos, entre 140 K y 200 K.

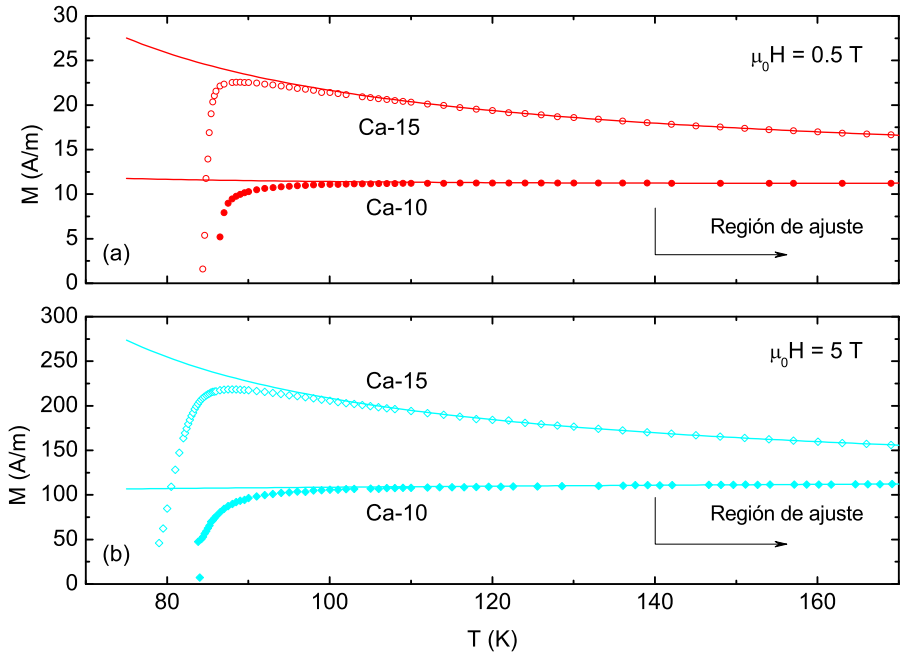

Figura 8.3: (a) y (b) medidas de la magnetización en función de la temperatura para varios campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15. Las líneas continuas representan el ajuste a la contribución de la magnetización de fondo. Las flechas indican el límite inferior de temperaturas de la región de ajuste. Es importante recalcar que dicha región de ajuste está lo suficientemente alejada de $\overline{T}_c$ como para despreciar cualquier influencia que pudiera tener sobre las fluctuaciones superconductoras. Nótese la importante contribución tipo Curie que se observa en las medidas de la muestra Ca-15, en contraposición a lo que se observa en la muestra Ca-10.

Un detalle de las medidas se puede ver en la Fig. 8.3, donde se muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura a altos y bajos campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15. Las flechas de la Fig. 8.3 indican el límite inferior en temperatura de la región de ajuste. Como se puede observar, dicho límite inferior está muy alejado de la zona donde las fluctuaciones se hacen importantes, garantizando así la independencia de los valores obtenidos para el diamagnetismo

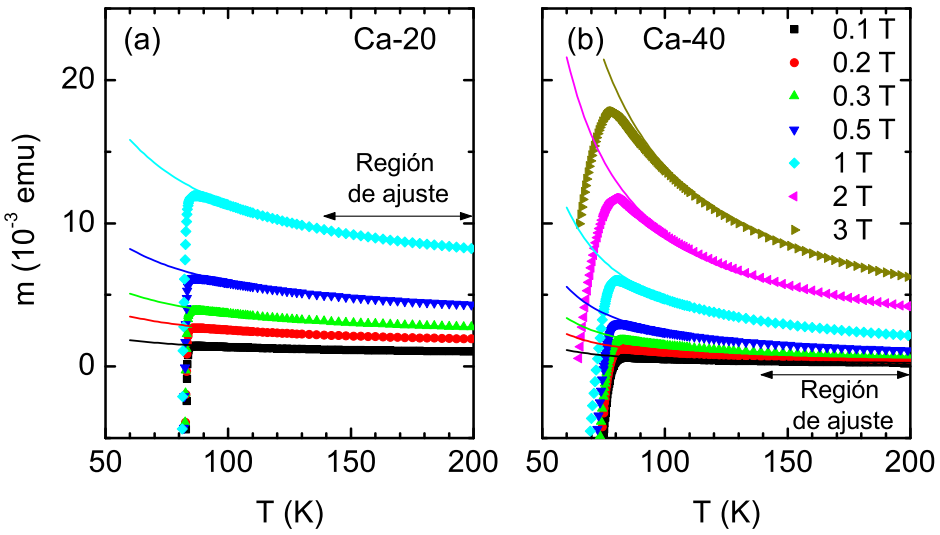

Figura 8.4: (a) y (b) variación del momento magnético con la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados en las muestras Ca-20 y Ca-40, respectivamente. Las líneas continuas representan el ajuste a la contribución de fondo. Las flechas indican la región de ajuste. Las funciones de ajuste utilizadas se corresponden a la Ec. (6.3) para la muestra Ca-20 y a la Ec. (6.4) para la muestra Ca-40.

precursor de cualquier efecto asociado a una excesiva cercanía de la región de ajuste a la transición superconductora.

En la Fig. 8.4 se muestra la dependencia del momento magnético con la temperatura para los diferentes campos magnéticos aplicados en las muestras Ca-20 y Ca-40 con su correspondiente señal debida a la contribución de fondo, representada por las líneas continuas. Las flechas indican la región de ajuste que es, al igual que para las muestras Ca-10 y Ca-15, entre 140 K y 200 K.

Al igual que para las muestras anteriores, se puede observar un detalle de las medidas en las muestras Ca-20 y Ca-40 en la Fig. 8.5, donde se muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura bajo un campo magnético aplicado de 1 T. El comienzo de la región de ajuste de la magnetización de fondo está señalado con unas

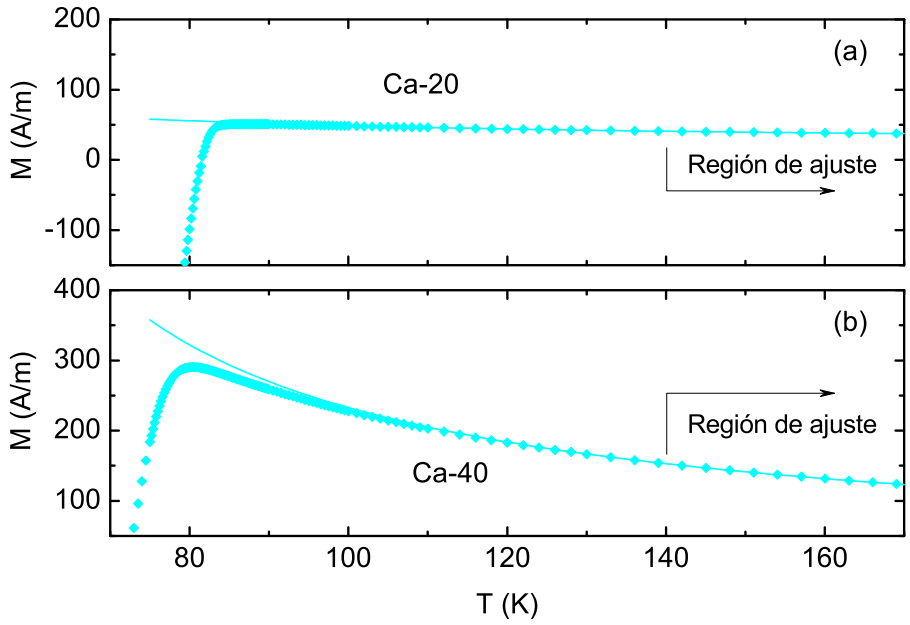

Figura 8.5: (a) y (b) magnetización en función de la temperatura bajo un campo aplicado de 1 T para las muestras Ca-10 y Ca-15, respectivamente. El ajuste a la contribución de la magnetización de fondo está representado por las líneas continuas. Las flechas señalan el límite inferior de temperaturas de la región de ajuste. Se puede observar cómo dicha región de ajuste está lo suficientemente alejada de $\overline{T}_c$ como para despreciar cualquier influencia que pudiera tener sobre las fluctuaciones superconductoras.

flechas. Como se puede observar, dicho límite inferior está muy alejado de la zona donde las fluctuaciones se hacen importantes, garantizando así la independencia de los valores obtenidos para el diamagnetismo precursor de cualquier efecto asociado a una excesiva cercanía de la región de ajuste a la transición superconductora.

8.2. Comparación con la teoría GGL

Una vez sustraída la contribución de la magnetización de fondo, podemos pasar a analizar el diamagnetismo precursor. En la Fig. 8.6 se

muestran las curvas de susceptibilidad normalizada por la temperatura en función de la temperatura reducida (tal y como ya se mostraron en capítulos anteriores) para las muestras Ca-10 y Ca-15. Lo primero que se observa es el efecto sobre el diamagnetismo precursor de la existencia de inhomogeneidades de origen químico cerca de $\overline{T}_c$, del que ya se ha hablado abundantemente en capítulos y artículos anteriores:[21, 23] como se puede observar, a medida que aumenta el campo magnético aplicado la amplitud de la susceptibilidad va disminuyendo hasta que alcanza un cierto valor en el que se hace independiente de H. La región en temperaturas donde dichas inhomogeneidades de T_c tienen una influencia apreciable puede calcularse aproximadamente a partir de la Ec. (7.1), ya que, en este caso, la distribución de inhomogeneidades puede aproximarse por una gaussiana (ver Cap. 3). El límite superior de dicha región, $\varepsilon^{inh}(0)$, se representa por la región rayada. En el caso de la muestra Ca-10 $\varepsilon^{inh}(0) \approx 0.02$ y $\varepsilon^{inh}(0) \approx 0.04$ para la muestra Ca-15. Como se puede ver, dicho límite está de acuerdo con lo que se observa experimentalmente para las curvas medidas a bajos campos magnéticos en ambas muestras.

Como el Ca-YBCO es un compuesto con una dimensionalidad entre 2D y 3D, es útil acudir a la formulación de Lawrence-Doniach, a la hora de comparar los resultados experimentales con la teoría GGL (ver apéndice para más detalles). En el límite $h \ll \varepsilon, \varepsilon^c, B_{LD}$, donde $B_{LD} \equiv (2\xi_c(0)/s)^2$ es el llamado parámetro de Lawrence-Doniach, podemos utilizar la Ec. (A.22), después de tener en cuenta la fracción Meissner y de multiplicar por el factor 1/3 a causa de la orientación aleatoria de los granos. Esto viene representado por la línea discontinua de la Fig. 8.6, que arroja unos valores para los parámetros superconductores de $\xi_{ab}(0) \approx 12.6$ Å y $\xi_c(0) \approx 0.6$ Å, con una $\varepsilon^c \approx 0.45$ para la muestra Ca-10 y $\xi_{ab}(0) \approx 24.0$ Å y $\xi_c(0) \approx 2.4$ Å, con una $\varepsilon^c \approx 0.55$ para la muestra Ca-15. Si estos valores los introducimos en la expresión para campo finito en la aproximación de Lawrence-Doniach con un corte en energía total dada por la Ec. (A.19) obtenemos la línea continua representada en las Figs. 8.6(a) y (b). Esta línea se ha calculado en todos los casos para el mayor campo magnético aplicado medido para cada muestra. Como se puede observar, la teoría de Ginzburg-Landau para un campo finito es

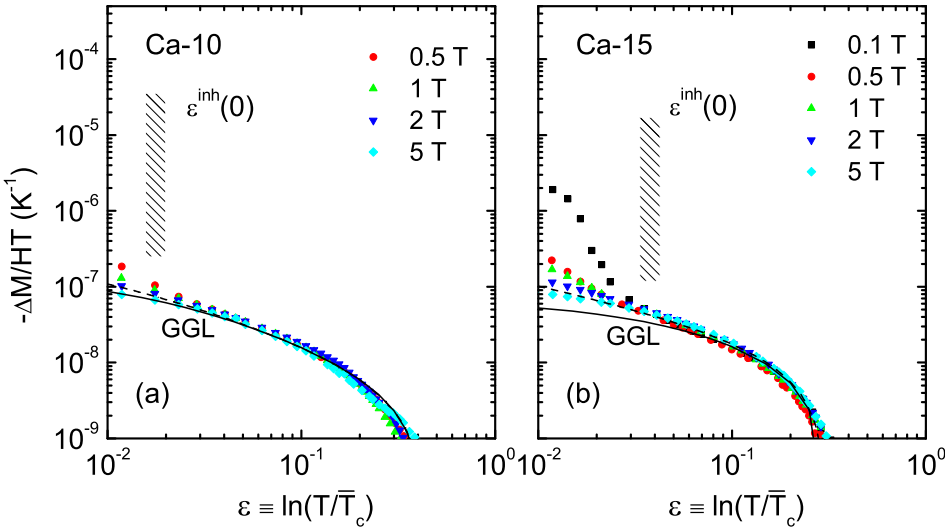

Figura 8.6: (a) y (b) Susceptibilidad normalizada por la temperatura absoluta en función de la temperatura reducida para varios campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15, respectivamente. Las líneas discontinuas son el resultado de la comparación con la teoría GGL en el límite de campos bajos (Ec. (A.22)), las líneas continuas provienen de introducir los valores obtenidos de la comparación anterior en la Ec. (A.19). El área rayada señala la región donde la contribución de las inhomogeneidades deja de ser importante de acuerdo a la Ec. (7.1).

capaz de explicar perfectamente el diamagnetismo precursor observado por encima de ε^{inh}. Además, tal y como se esperaba, el acuerdo entre la teoría y los resultados experimentales por debajo de ε^{inh} es tanto mayor cuanto más homogénea es la muestra correspondiente.

En la Fig. 8.7 se muestra el diamagnetismo precursor (normalizado por T y H) correspondiente a las muestras sobredopadas, Ca-20 y Ca-40. Para la muestra Ca-20 $\varepsilon^{inh}(0) \approx 0.02$, muy similar al valor de las muestras Ca-10 y Ca-15, sin embargo, para la muestra Ca-40 es varias veces mayor con $\varepsilon^{inh}(0) \approx 0.08$. Este mayor nivel de inhomogeneidades, que ya comentamos en el Cap. 3, da lugar a una mayor amplitud del diamagnetismo precursor, hasta 5 veces mayor que para la muestra Ca-20. A pesar de ello, es todavía posible comparar los datos con la teoría GGL en la aproximación de campos bajos, si bien

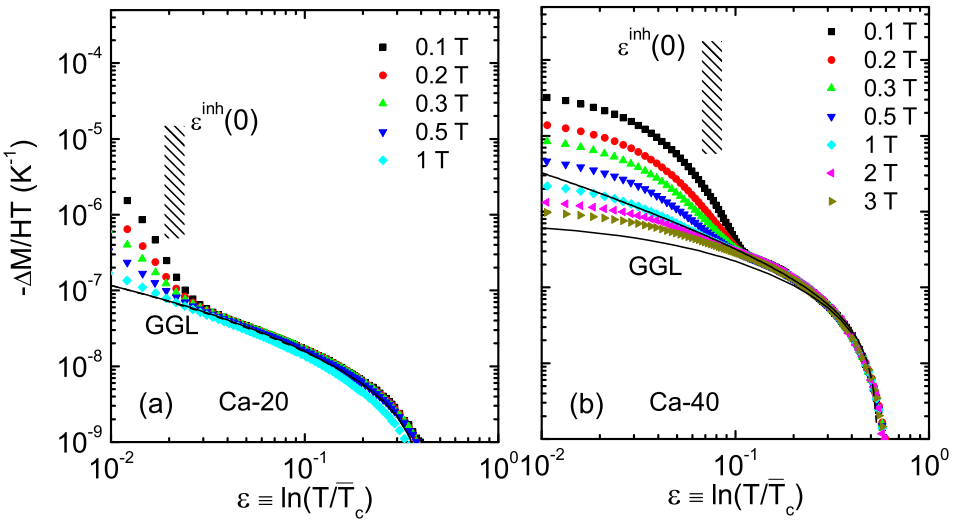

Figura 8.7: (a) y (b) Diamagnetismo precursor normalizado por la temperatura absoluta y el campo magnético aplicado en función de la temperatura reducida para varios campos para las muestras sobredopadas Ca-20 y Ca-40, respectivamente. La línea discontinua es el resultado de la comparación con la Ec (A.22) en el límite de campos bajos, la línea continua proviene de usar los valores de los parámetros obtenidos del ajuste anterior en la Ec. (A.19). El área rayada indica aproximadamente la temperatura reducida a partir de la cual se espera que la contribución de las inhomogeneidades sea despreciable.

en un rango de temperaturas menor que para el resto de muestras. De esta comparación con la teoría obtenemos $\xi_{ab}(0) \approx 13.4$ Å y $\xi_c(0) \approx 0.5$ Å para la muestra Ca-20 y $\xi_{ab}(0) \approx 46.0$ Å y $\xi_c(0) \approx 0.2$ Å para la muestra Ca-40, con $\varepsilon^c \approx 0.44$ y 0.55, respectivamente. De igual manera que para las muestras anteriores, hemos representado con una línea continua la Ec. (A.19) en las Figs. 8.7. En el caso de la Fig. 8.7(a) ambas curvas coinciden, ya que el mayor campo medido para esta muestra (en este caso, 1 T) se encuentra en el límite de campos bajos ($h \approx 5 \times 10^{-3}$). Sin embargo, en el caso de la Fig. 8.7(b), al ser ésta la muestra más inhomogénea de todas, el acuerdo entre los resultados experimentales y la teoría, aunque todavía importante, es menor . Todos los valores aquí obtenidos pueden verse resumidos en

Muestra	$\overline{T}_c$ (K)	ΔT_c (K)	f	$\xi_{ab}(0)$ (Å)	$\xi_c(0)$ (Å)
Ca-10	85.4	1.0	0.66	12.6	0.6
Ca-15	84.0	1.6	0.74	24.0	2.4
Ca-20	82.3	0.9	0.55	13.4	0.5
Ca-40	75.0	3.0	0.80	46.0	0.2

Cuadro 8.1: Valores de los principales parámetros con los que se explica fenomenológicamente el diamagnetismo precursor en las muestras de Ca estudiadas a través de la teoría GGL.

la Tabla 8.1.

No podemos realizar un análisis tan exhaustivo como en el caso del LSCO, explicando las curvas medidas a campos bajos en la región completamente inhomogénea ($\varepsilon \lesssim \varepsilon^{inh}(0)$), ya que no tenemos suficientes medidas que nos permitan siquiera aproximar una expresión para $\xi_{ab}(T_c)$, tal y como hicimos en los capítulos anteriores para el LSCO a partir de los resultados mostrados en la Ref. [23]. Sin embargo, estas medidas ya ponen en duda las conclusiones de otros autores[91] sobre la existencia de un diamagnetismo anómalo en este cuprato. De todas formas sería interesante extender en posteriores estudios las observaciones hechas para el LSCO en los capítulos precedentes a un cuprato con diferente dimensionalidad, como es el Ca-YBCO.

Capítulo 9

Conclusiones de la Parte I

El objetivo central de esta primera parte de la Tesis era contribuir a establecer el diamagnetismo precursor intrínseco de los SAT y el origen de las anomalías recientemente observadas en la magnetización sobre la transición superconductora en cupratos subdopados, en particular en compuestos de LSCO. Estas nuevas anomalías incluían un diamagnetismo "tipo London" con una enorme amplitud dependiente del campo bajo muy pequeños campos magnéticos reducidos y cerca de $\overline{T}_c$, y un incremento al aumentar la temperatura del denominado H_{up}, el valor del campo magnético aplicado asociado al mínimo presente en las curvas de $M(H)_T$ para $T > \overline{T}_c$.[14, 48] También, como ya fue comentado por primera vez por Lascialfari y colaboradores,[48] por debajo de H_{up} las curvas de $M(H)_T$ parecen seguir una ley de potencias del campo magnético aplicado, en contra de los predicho por la teoría GGL.[14, 125] A pesar de que trabajos previos de nuestro grupo de investigación avisaron de que este tipo de anomalías podían ser debidas a la presencia de inhomogeneidades de T_c asociadas con desorden químico,[21–23] esas aparentes anomalías fueron consideradas por diversos autores una evidencia de superconductividad en ausencia de una función de onda macroscópica que presentara una coherencia a largo alcance en el régimen del pseudogap,[17, 19, 49–55, 91], y como intrínsecas a los cupratos subdopados, sin ninguna confrontación seria con otras posibles causas. De hecho, estas advertencias fueron tenidas en cuenta únicamente por Lascialfari y colaboradores.[11, 48] Sin embargo,

descartaron el origen inhomogéneo de estas nuevas anomalías de la magnetización, ya que una distribución de T_c simétrica, la única tenida en cuenta por estos autores, no puede explicar la dependencia con la temperatura observada para H_{up}. Si bien, en un artículo publicado recientemente Tranquada *et al.*[25] han apoyado el escenario propuesto en esta Tesis y en anteriores publicaciones[21, 23, 24] poniendo en duda las propuestas que sugieren las fluctuaciones de la fase como la respuesta al diamagnetismo "anómalo".

En esta primera parte hemos presentado detallados resultados experimentales de la magnetización medida sobre la temperatura de transición en dos muestras granulares subdopadas con la misma composición nominal, $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (LSCO-0.1). La única diferencia apreciable entre ambas muestras radicaba en el diferente grado de desorden químico y estructural en cada una de ellas, debido a las diferencias en su síntesis. En una de las muestras el desorden químico es simplemente el intrínseco, asociado con la inevitable distribución aleatoria de los iones de Sr (que estará, por lo tanto, presente incluso en un monocristal ideal de $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$). En este caso, las correspondientes inhomogeneidades de T_c pueden ser aproximadas por una distribución gaussiana. En contraste con esto, la muestra más desordenada presenta una distribución de T_c profundamente asimétrica. Las anomalías observadas en las medidas de la magnetización alrededor de la transición superconductora, en particular en las curvas de la magnetización isoterma bajo pequeñas amplitudes del campo magnético, son similares a las reclamadas como intrínsecas por otros autores. Sin embargo, la comparación de los datos en bruto en ambas muestras ya da a entender directamente que estas anomalías son dependientes de la muestra. Estos datos de la magnetización ya demuestran directamente, simplemente comparando entre sí las medidas en ambas muestras, que la mayor parte de las anomalías de la magnetización observadas son, de hecho, extrínsecas. Cuando se analizan a un nivel más cuantitativo, estos datos muestran que estas anomalías pueden ser explicadas por la presencia de inhomogeneidades estructurales y de T_c con grandes longitudes características, mucho mayores que la amplitud de la longitud de coherencia superconductora en el plano. Esta conclusión incluye el incremento de H_{up} al aumentar la temperatura, que puede ser atribuido a inhomogeneidades de

T_c si la distribución es marcadamente asimétrica y se extiende sobre temperaturas mayores que $\overline{T}_c$. De hecho, éste es principalmente el caso de la mayoría de muestras inhomogéneas, donde se observa una importante dependencia de H_{up} con la temperatura.

También se ha mostrado experimentalmente que los efectos de fluctuaciones e inhomogeneidades en la muestra de LSCO L-10/1, cuyo desorden químico es cercano al intrínseco,[23] y en las muestras de Ca-YBCO con $x = 0.10$, 0.15, 0.20 y 0.40, pueden ser desentrelazados simplemente aplicando un campo magnético lo suficientemente fuerte como para desplazar $\overline{T}_c(H)$ a temperaturas más bajas, una cantidad del orden o mayor que la anchura de la transición superconductora asociada con las inhomogeneidades. Bajo tal amplitud de campo los efectos de las inhomogeneidades sobre la magnetización fueron suprimidos y los efectos diamagnéticos remanentes fueron explicados en términos de la aproximación gaussiana de la teoría de Ginzburg-Landau para superconductores homogéneos laminares con un corte en energía total. Este acuerdo también confirma nuestras conclusiones previas sobre la ausencia en una muestra en polvo de inhomogeneidades intrínsecas con pequeñas longitudes características, como las observadas usando microscopía de superficie.[59, 60]

De forma complementaria, el acuerdo con la aproximación GGL se extendió a altas temperatura reducidas, para $\varepsilon \gtrsim 0.1$, usando un corte en energía total del orden de $\varepsilon^c \sim 0.55$, correspondiente al límite impuesto por el principio de incertidumbre al encogimiento de la función de onda superconductora cuando se incrementa la temperatura.[126] Este resultado confirma nuestras conclusiones anteriores, obtenidas a través de medidas tanto del diamagnetismo sobre $\overline{T}_c$,[8, 21–23, 38, 46, 47] como de la paraconductividad en el plano,[127, 128] que la temperatura de comienzo de las fluctuaciones superconductoras, T^c, en cupratos subdopados no se ve afectada por la apertura de un pseudogap en el estado normal. Indirectamente, estos últimos resultados también apoyan propuestas recientes de que la gran señal Nernst observada en el estado normal del LSCO no está asociada con las fluctuaciones superconductoras.[56, 57] Sin embargo, la importancia que se está dando actualmente a la localización precisa de T^c en los cupratos subdopados, y los aparentes desacuerdos entre los

valores inferidos de medidas magnéticas o de transporte,[14, 17, 19, 44, 48–51, 53–55, 129–133] hacen particularmente deseable extender nuestras actuales medidas de magnetización al régimen de altas temperaturas reducidas de cupratos con diferentes dopajes. Para este fin, nuestros resultados sugieren la forma de separar los efectos de las fluctuaciones intrínsecas de aquellos debidos a una distribución de T_c, sea o no simétrica.

En la segunda parte de esta Tesis se explicarán los resultados obtenidos en monocristales de pnicturos basados en Fe con diferentes dopajes de $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ y $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ en base a la aproximación GGL convencional. Sin embargo, medidas recientes bajo muy pequeñas amplitudes de campo en una muestra policristalina ($SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$) presentan anomalías similares a las descritas aquí para las muestras de LSCO,[27] por lo que serán necesarios nuevos estudios concernientes a estos resultados.

Parte II

La magnetización alrededor de la transición superconductora en pnicturos de Fe con diferentes dopajes

Capítulo 10

Planteamiento del problema

El reciente descubrimiento de los pnicturos de hierro[26] ha sido objeto de gran interés para la comunidad científica, no sólo porque suministran un muy interesante escenario para estudiar la interacción entre magnetismo y superconductividad, sino también por las muchas propiedades que comparten con los SAT, como una estructura laminar, una evolución de los parámetros superconductores con el dopaje muy similar y la proximidad a una transición magnética.[34, 35] Tal y como ocurre en los SAT, el mecanismo de apareamiento en estos nuevos materiales superconductores no es conocido, haciendo que una correcta descripción fenomenológica de su transición superconductora sea del mayor interés. Una manera de describir fenomenológicamente dicha transición es a través del estudio de la magnetización alrededor de T_c. Sin embargo, la mayor parte de los artículos publicados hasta el momento se ha centrado en la región crítica por debajo de $\overline{T}_c$.[134, 135] Esto es debido a que la relativamente pequeña amplitud de la señal superconductora medida, hace que su estudio no sea muy habitual, ya que precisa del uso de monocristales con una relativamente estrecha transición superconductora y la posibilidad de realizar magnetometría de alta resolución.

En esta Segunda Parte de la Tesis presentaremos medidas en diversos monocristales de $BaFe_2As_2$ de alta calidad dopados con K y Ni y trataremos de explicar el comportamiento de la magnetización con la temperatura alrededor de $\overline{T}_c$ a través de la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau. Para ello realizaremos medidas con

el campo magnético aplicado paralela y perpendicularmente a *ab*, lo que, además, nos dará un acceso directo a estudiar anisotropía y dimensionalidad de estos compuestos.

Capítulo 11

Diamagnetismo precursor en pnicturos basados en Fe con diferentes sustituciones

11.1. Generalidades

Una regla no escrita a la hora de buscar nuevos materiales superconductores con alta temperatura crítica viene del hecho de que, normalmente, este tipo de superconductividad se da en sistemas laminares de electrones fuertemente correlacionados (como los cupratos). Siguiendo esta línea de pensamiento Kamihara *et al.* encontraron en el año 2006 el LaOFeP, un pnicturo superconductor. Sin embargo, quizás por tener una temperatura crítica menor de 5 K o por lo complicado de su fabricación, pasó prácticamente inadvertido por la comunidad científica.[26] No fue hasta el año 2008 que estos materiales se empezaron a fabricar e investigar ampliamente. Ese año la T_c máxima asociada a los pnicturos ascendió primero hasta 26 K con el LaOFeAs[136] y más tarde hasta 43 K al someterlo a altas presiones ($\sim$ 4 GPa)[33]. Entre otras cosas, parte de la enorme expectación que generaron estos nuevos materiales es debida a la presencia de Fe, algo considerado antitético a la superconductividad convencional de ondas de tipo s. Los primeros superconductores basados en hierro fueron los pnicturos, que toman su nombre del hecho de que estos materiales tienen siempre algún elemento de la columna del nitrógeno en la tabla

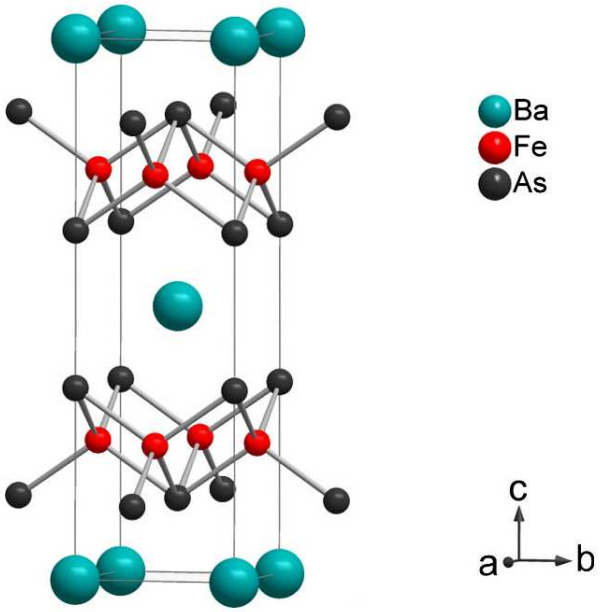

Figura 11.1: Estructura del compuesto ternario $BaFe_2As_2$ donde pueden observarse la coordinación tetraédrica de los átomos de Fe con los de As y la distribución de las diferentes capas.

periódica (el llamado grupo pnictógeno). Sin embargo, un poco más tarde se descubrieron los calcogenuros, superconductores basados en hierro con elementos del grupo calcógeno (S, Se y Te). Aunque son mayores las semejanzas que las diferencias entre estos dos grupos, a partir de ahora nos centraremos únicamente en los pnicturos, que son los materiales que vamos a analizar en este capítulo.

Los pnicturos se dividen en varias familias. Está la familia 1111, que tiene una estructura cristalina tipo ZrCuSiAs, a la que pertenecen los superconductores tipo $LnFeAsO_{1-x}F_x$ [33, 136–140], $LnFeAsO_{1-\delta}$[141–143] y $Ln_{1-x}Th_xFeAsO$[144, 145], donde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd y Tb. También están la familia 111, a la que pertenecen el LiFeAS y el NaFeAs[146–150], que tiene una estructura tipo Cu_2Sb, y la familia 122, que correspondería a la familia superconductora de los AFe_2As_2, donde A = Ba, Sr y Ca y tiene una

estructura de tipo $ThCr_2Si_2$ (ver Fig. 11.1). De forma similar a lo que sucede en los cupratos con los planos de CuO, es en los planos de Fe_2As_2 (que en el caso de la familia 122 están separados por planos de A) por donde fluyen los superportadores, mientras que los planos de Ln o A actúan como dadores de electrones o huecos, dependiendo del caso, a la vez que dan firmeza a la estructura. Sin embargo, a diferencia de los cupratos, donde los átomos divalentes de Cu están coordinados con cuatro átomos de oxígeno colocados en un plano cuadrado, los átomos de Fe (que suelen corresponder o tener una valencia muy cercana a Fe^{+2}) están coordinados con cuatro átomos de As situados tetraédricamente, de tal forma que las distancias entre los átomos de As de capas diferentes son las mínimas posibles. Debido a que tanto los enlaces Fe-Fe como Fe-As son enlaces fuertes, su combinación y geometría tienen un papel importante determinando las propiedades electrónicas y magnéticas de estos materiales. Por ejemplo, el ángulo de enlace As-Fe-As parece ser muy importante para la optimización de la T_c, ya que los mayores valores encontrados de T_c corresponden a cuando este ángulo tiene un valor cercano a $\sim 109.47^{o}$.[34]

Un diagrama de fases general para los pnicturos podría ser el representado en la Fig. 11.2. Hay varias cosas a destacar en este diagrama de fases: lo primero que se observa es una transición estructural, para una cierta temperatura, $T_e \sim 140 - 160$ K en la mayoría de los compuestos, en la que la simetría espacial del grupo cambia de tetragonal a ortorrómbica. Ligada a esta transición existe una transición magnética, en la que el material pasa de presentar un paramagnetismo de Pauli a ser antiferromagnético a una temperatura, T_N, que puede coincidir (en algunos materiales de la familia 122) o ser menor (para el resto de los casos) con T_e.[151, 152] En estos materiales el antiferromagnetismo es debido a ondas de densidad de espín (ODE), un fenómeno colectivo que surge de una inestabilidad en la superficie de Fermi.[153, 154] Este antiferromagnetismo presenta una distribución en franjas alternadas, debida a que la alineación de los espines de los átomos de hierro está alternada por filas.[151, 154–156] Al dopar, la transición estructural desaparece, el magnetismo colapsa y el material se hace superconductor. En algunos materiales, la desaparición del magnetismo y la aparición de la superconductividad se produce de forma paulatina y llegan a coexistir.[157] En otros

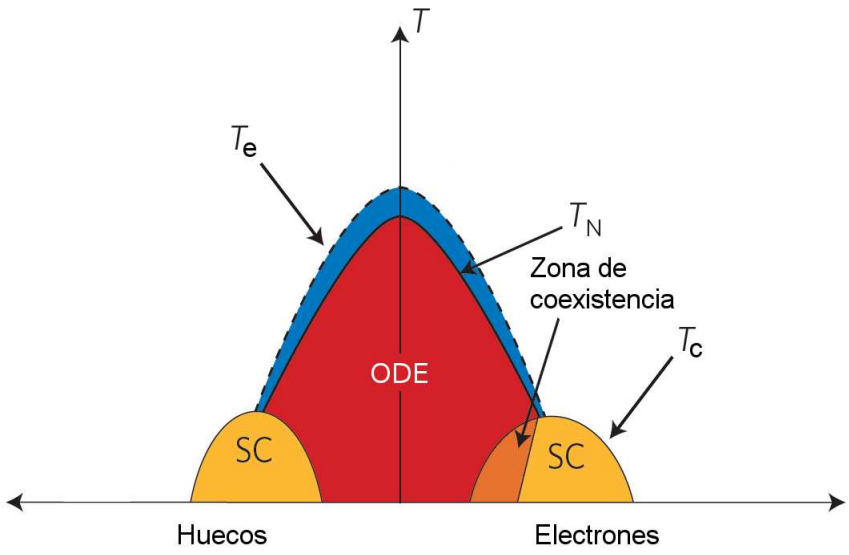

Figura 11.2: Esquema del diagrama de fases de los pnicturos donde se ven las diferentes transiciones estructurales, T_e, magnéticas, T_N, y superconductoras, T_c. Nótese la zona de coexistencia entre el antiferromagnetismo y la superconductividad.

la transición es mucho más brusca y no se observa ninguna zona de coexistencia.[158] Como puede verse en el diagrama la zona de coexistencia (al menos, hasta el momento presente) se da sólo en materiales dopados con electrones.

Aunque no aparece en el diagrama de fases que presentamos, además de inducir la superconductividad por oxidación o reducción parcial (dopando con huecos o con electrones, respectivamente) de las capas de (FeAs), otra forma de suprimir el magnetismo en los compuestos precursores (sin dopar) es mediante la aplicación de grandes presiones, aunque este método ha resultado ser muy sensible a la hidrostaticidad del proceso.[33, 34, 159] Por otra parte, todavía no está claro del todo si es posible observar un comportamiento superconductor para cualquier nivel de dopado intermedio en cualquier material.[160] También hay quien habla de la existencia de un orden

nemático, pero es un tema todavía muy discutido y que queda fuera del objetivo de esta Tesis (para más información sobre éste y otros temas ver el artículo de revisión hecho por D. C. Johnston en [35]).

El $BaFe_2As_2$ fue postulado como un buen candidato a superconductor, una vez dopado, por Rotter *et al.*[161] y fue comprobado experimentalmente en trabajos posteriores.[162, 163] Tiene una $T_{c,max} \sim 38$ K y se engloba dentro de la familia de fase 122.[162–165] Sufre una transición de fase estructural en la que la simetría espacial del grupo cambia de tetragonal (I4/mmm) a ortorrómbica (Fmmm) a $T_e = 142$ K.[152, 161] Como en los demás compuestos de esta familia, su transición estructural prácticamente coincide con su transición magnética que en el caso del $BaFe_2As_2$ se encuentra en $T_N = 143$ K.[152, 153] Es uno de los compuestos más estudiados, ya que al ser factible crecer cristales de $BaFe_2As_2$ por el método del autoflujo es más fácil conseguir cristales de mayor calidad que con otros compuestos.[162, 163, 166] Dependiendo de si el dopaje se hace sustituyendo el Ba (por K, por ejemplo) o el Fe (por Ni o Co) los superportadores serán huecos o electrones, respectivamente.[167–169]

11.2. Pnicturos con sustituciones de K por Ba

Una serie de medidas las realizamos en un monocristal óptimamente dopado de $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ con $x = 0.28$. Dicho monocristal, al que denominaremos K-28, fue crecido por el método del autoflujo por Wen *et al.* del Laboratorio Nacional de Pekín para la Física de la Materia Condensada.

11.2.1. Fabricación y caracterización

En aras de una mayor completitud, vamos a hacer un resumen del método utilizado por Wen *et al.* para fabricar el monocristal por nosotros utilizado.[163] El FeAs precursor fue sintetizado haciendo reaccionar polvos de hierro (Alfa Aesar, 99.99 % de pureza) y láminas de arsénico (99.999 % de pureza) primero a 500 °C durante 10 h y luego a 700 °C durante 20 h en un tubo de silicio sellado. A continuación

se mezclaron los precursores de FeAs con varillas de Ba (Alfa Aesar, 99.2 % de pureza) en una proporción de $4 : (1 - x)$, cubriendo toda la mezcla con la cantidad apropiada de K. Todo este procedimiento fue realizado dentro de una cámara limpia de guantes en una atmósfera protectora de argón con concentraciones de O_2 y H_2O menores de 1 ppm. La mezcla fue colocada en un crisol de óxido de alúmina de 15 mm de diámetro por 35 mm de altura, que fue introducido a su vez en una cápsula cerrada de silicio de 18 mm de diámetro por 90 mm de altura. Dicha cápsula fue calentada en un horno tipo mufla hasta la completa fusión de los reactivos a ∼1050 °C. En ese momento se dejó enfriar muy lentamente hasta 800 °C (a menos de 10 °C/h). Finalmente, se apagó el horno y se dejó que llegara a temperatura ambiente al ritmo marcado por su inercia térmica, momento en el que el producto obtenido se laminó obteniendo los diferentes cristales.

Para nuestras medidas en $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ usamos un monocristal de medidas aproximadas de $1.1 \times 0.7 \times 0.1$ mm^3 ($\sim 430\mu$g) que se muestra en la Figs. 4.2(a) y (b). Para colocar el monocristal de tal forma que el campo magnético aplicado fuera paralelo a los planos *ab*, $H \parallel ab$, usamos como portamuestras una varilla de cuarzo ultrapuro de 3 mm de diámetro por 220 mm de largo a la que pegamos el monocristal usando barniz de General Electric. Dos adaptadores de plástico, suministrados por Quantum Design, con un diámetro $\sim$ 0.3 mm más pequeño que el del espacio muestral y colocados en los extremos del portamuestras aseguraban que la alineación fuera mejor de 0.1º. Para las medidas con $H \perp ab$ (campo magnético aplicado perpendicular a los planos *ab*) se realizó una hendidura en el portamuestras de $\sim$ 0.3 mm de anchura en la que se pegó la muestra usando nuevamente barniz de General Electric. En este caso, para comprobar la correcta alineación de la muestra se utilizó un microscopio óptico con el que se consiguió un error máximo de $\sim 5^o$.

Para cuantificar la influencia de ese posible error en la orientación de la muestra (de 0.1º en el caso de $H \parallel ab$ y de 5º para $H \perp ab$) en el límite de campos bajos podemos acudir a:[36, 170]

$$\Delta M_{eff}^{\perp} = \chi_{\perp} \cos\theta_{\perp} H \cos\theta_{\perp} + \chi_{\parallel} \operatorname{sen}\theta_{\perp} H \operatorname{sen}\theta_{\perp} \tag{11.1a}$$

$$\Delta M_{eff}^{\parallel} = \chi_{\parallel} \cos\theta_{\parallel} H \cos\theta_{\parallel} + \chi_{\perp} \operatorname{sen}\theta_{\parallel} H \operatorname{sen}\theta_{\parallel} \tag{11.1b}$$

En este límite podemos hacer uso de la relación dada por la Ec. (A.29) y obtener:

$$\frac{\Delta M_{eff}^{\perp}}{\Delta M_{eff}^{\parallel}} = \gamma_{eff}^2 = \frac{\gamma^2 \cos^2\theta_{\perp} + \mathrm{sen}^2\,\theta_{\perp}}{\gamma^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta_{\parallel} + \cos^2\theta_{\parallel}}, \tag{11.2}$$

de donde, si suponemos que $\gamma \approx 1.8$, obtenemos que, debido a la alineación de la muestra, el error al calcular γ_{eff} es $\lesssim 0.3\,\%$. Aún si ambas alineaciones se hubieran hecho únicamente con ayuda del microscopio óptico (y, por tanto, cada una de ellas presentara un posible error de 5º), el error máximo cometido sería $\lesssim 1\,\%$. Por supuesto, para $\theta_{\perp} = \theta_{\parallel} = 0$, tendríamos que $\gamma_{eff} = \gamma$.

Con el fin de hacer una primera caracterización se hizo una medida a campo bajo, $\mu_0 H = 0.5$ mT enfriando en presencia (FC) y en ausencia de campo (ZFC), que tuvo que ser corregida de los efectos demagnetizantes. Para ello se supuso que el monocristal podía aproximarse por un elipsoide achatado, lo que proporcionaba, dadas las dimensiones de la muestra,[114] un valor para el factor demagnetizante de ~ 0.8. Este valor luego sería reafirmado al comprobar que, tras esta corrección, la susceptibilidad a bajas temperaturas enfriando en ausencia de campo se acerca a su valor ideal, como puede comprobarse en la Fig. 11.3. Este factor desmagnetizante sólo será tenido en cuenta aquí, puesto que luego, al aplicar campos magnéticos $\gtrsim 1$ T, la magnetización debida a fluctuaciones será mucho menor que el campo magnético aplicado (hasta cuatro órdenes de magnitud de diferencia).

Como puede verse en la Fig. 11.3, se eligió este monocristal por presentar una temperatura crítica bien definida. Para nuestra muestra de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ la temperatura crítica promedio que presenta es de $\overline{T}_c = (33.2 \pm 0.2)$ K. En nuestro caso tomamos la temperatura crítica como el máximo de la derivada de la susceptibilidad frente a la temperatura (la línea sólida en la Fig. 11.3) al enfriar en ausencia de campo. El error viene dado como el doble de la semianchura a media altura en la región para $T > T_c$. Como ya comentamos en la Sec. 3.2, esto último se hace para evitar efectos de redondeo, como el ensanchamiento de ΔT_c asociado al tránsito del material por el estado mixto. Si comparamos estos valores con los que se pueden encontrar en la bibliografía[163, 171] vemos que el acuerdo es bueno. Además,

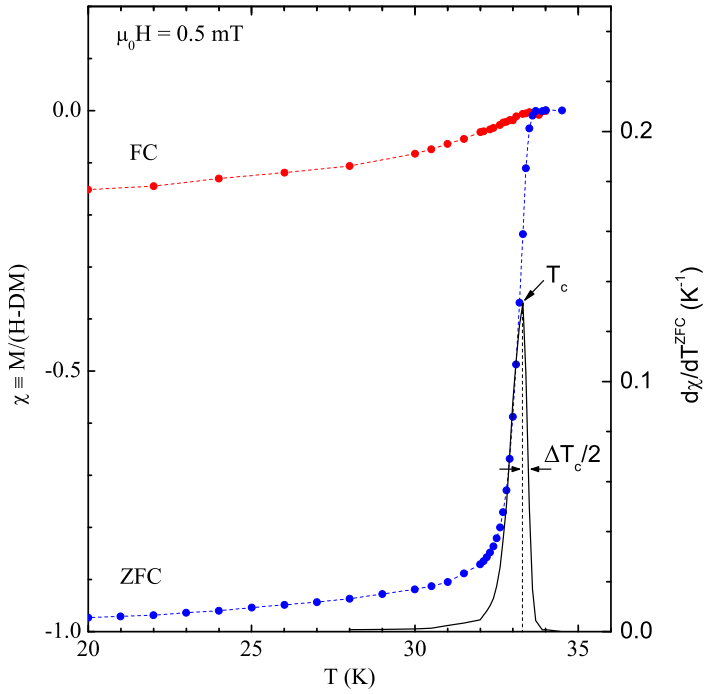

Figura 11.3: Medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ tras haber enfriado en presencia (FC) y en ausencia de campo (ZFC). Las curvas están ya corregidas respecto a los efectos demagnetizantes. La línea continua representa la derivada de la susceptibilidad con la temperatura (ver texto principal para más detalles). Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo.

si calculamos $\Delta T_c/\overline{T}_c \approx 6 \times 10^{-3}$. Si comparamos este último valor con los valores mostrados para el LSCO de la Fig. 5 en la Ref. [23], vemos que está muy por debajo de lo que se consideraría un nivel de inhomogeneidades intrínseco en ese compuesto. Dada la similitud en T_c entre ambas familias, podría ser razonable extrapolar a estos compuestos dichos umbrales de intrinsicidad.

Como obtendremos más adelante de los escalamientos, el campo crítico superior perpendicular a los planos ab extrapolado a $T = 0$, $\mu_0 H_{c2}^{\perp}(0)$, de esta muestra es $\sim$ 150 T. A partir de la derivada

de la susceptibilidad es posible afirmar que la distribución de las inhomogeneidades químicas se puede aproximar por una gaussiana. Por lo tanto, si calculamos, a partir de la Ec. (7.1), la temperatura máxima por debajo de la cual podemos esperar una contribución diamagnética apreciable debida a las inhomogeneidades químicas de la muestra K-28 obtenemos que, para $\mu_0 H = 1$ T, $\varepsilon^{inh} \approx 5 \times 10^{-3}$. De acuerdo a la Ec. (A.2b) y con los cálculos hechos en el capítulo anterior, la región completamente inhomogénea para esta muestra, en el caso de un campo magnético aplicado de 1 T, coincidiría aproximadamente con la zona de fluctuaciones críticas donde la teoría GGL pierde validez. Además, acudiendo una vez más a la Ec. (7.1) y estimando el valor de H_{c2} a partir de la Ref. [172], podemos ver que las inhomogeneidades químicas no tendrán ningún efecto para campos magnéticos aplicados mayores de 1.8 T.

11.2.2. Medidas del diamagnetismo en función de la temperatura

Ahora vamos a presentar las medidas del monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ en función de la temperatura. Como la señal estimada para un superconductor anisotrópico 3D en el límite de Schmidt y Schmid (Ec. (A.26)) de la aproximación GGL era $\sim 10^{-7}$ emu para $\varepsilon \sim 0.01$ y un campo aplicado de $\mu_0 H = 1$ T las medidas se hicieron usando el modo RSO del magnetómetro, del que ya hablamos en el Cap. 4, con el que conseguimos una resolución de alrededor de 10^{-8} emu. Cada punto fue tomado promediando sobre 6 medidas de 15 ciclos cada una realizadas con una frecuencia de 1 Hz. Antes de empezar a medir en cada punto se esperó ~ 3 min desde que la temperatura estuviera estable dentro del 0.5 % de variación de la temperatura de medida.

Como ya se comentó en la Sec. 6.1, antes de proceder al análisis de las medidas es necesario extraer la contribución asociada a la magnetización de fondo. Para ello haremos uso de la Ec. (6.3), que ajustaremos teniendo en cuenta las condiciones ya expuestas en la Sección 6.1. En el caso del monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$, al presentar una superficie muy reducida, el oxígeno líquido que pudiera haber depositado sobre la muestra es indetectable para el

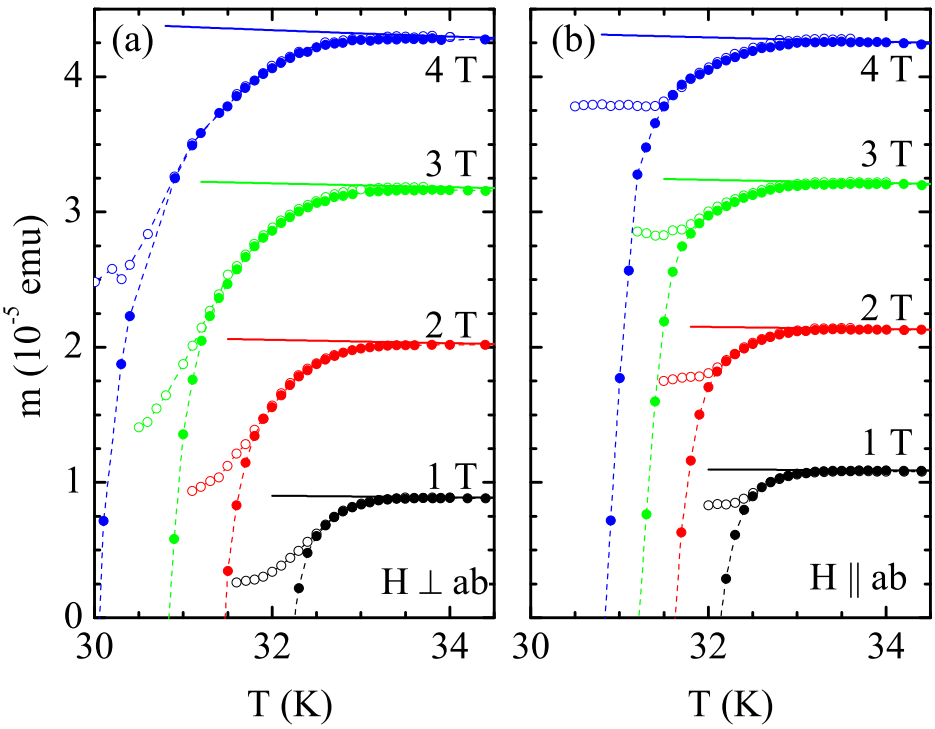

Figura 11.4: Detalle de las medidas del momento magnético en función de la temperatura para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ con el campo magnético aplicado a) perpendicular a los planos *ab* y b) paralelo a los planos *ab*. Las líneas continuas representan la magnetización de fondo. Las medidas se realizaron enfriando en ausencia (•) y en presencia (○) de campo. Nótese el redondeo producido por las FPO.

magnetómetro. No sólo por la cantidad de oxígeno depositada en la muestra, sino porque, al ser la muestra tan pequeña, la variación en la señal asociada al oxígeno depositado en la muestra respecto al depositado en el portamuestras es indetectable al magnetómetro (en referencia a esto, ver Sección 4.1). Por lo tanto, podemos situar la región de ajuste entre 35 K y 50 K. Un ejemplo de ello se puede observar en la Fig. 11.5, donde se muestra la zona y la función de

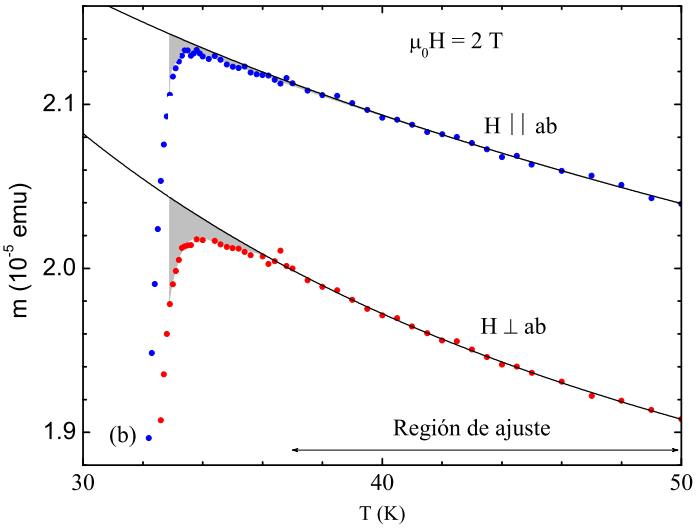

Figura 11.5: Medida del momento magnético en función de la temperatura enfriando en ausencia de campo para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ con el campo magnético aplicado en las dos direcciones cristalográficas principales. Las líneas continuas representan la magnetización de fondo. Es apreciable el redondeo producido por las fluctuaciones del parámetro de orden.

ajuste utilizadas en el caso de las curvas medidas a 2 T. Como se ve en la Fig. 11.5, la anisotropía de este compuesto no es muy grande, por lo que será necesario usar una aproximación 3D a la teoría GGL. El ajuste obtenido para la contribución de la magnetización de fondo del resto de campos se muestra en la Fig. 11.4, donde se puede ver, además, un detalle alrededor de la transición para todas las curvas medidas enfriando tanto en ausencia como en presencia de campo. La temperatura para la que ambas curvas se separan indica el fin de la zona reversible por debajo de $\overline{T}_c$, que luego utilizaremos para delimitar la región en temperaturas donde las diferentes curvas deben escalar.

Para poder hacer un estudio completo se realizaron una serie de medidas entre 1 T y 4 T tanto con el campo magnético aplicado en la

dirección perpendicular a los planos superconductores, $H \perp ab$, como paralelo a ellos, $H \parallel ab$. Además, las medidas se realizaron enfriando tanto en ausencia como en presencia de campo, con el fin de determinar la zona reversible. Un detalle de las mismas puede observarse en la Fig. 11.4, donde también se pueden ver los ajustes a la contribución de fondo de las diferentes muestras y el inicio de la zona reversible. La región de ajuste escogida fue entre 37 K y 50 K.

En la Fig. 11.5 se puede observar con un mayor detalle las medidas realizadas con un campo magnético externo aplicado de $\mu_0 H = 2$ T en la escala de las fluctuaciones. En esta figura se ve el redondeo producido por las fluctuaciones del parámetro de orden. La zona sombreada corresponde a la zona de fluctuaciones donde aparece el diamagnetismo precursor por encima de T_c(H). Como ya se ha comentado anteriormente, la contribución diamagnética debida a inhomogeneidades de origen químico en esta muestra (sin tener en cuenta las fluctuaciones del parámetro de orden) se circunscribe a una zona de 0.2 K por encima de T_c para un campo aplicado de $\mu_0 H = 1$ T y desaparece completamente para campos superiores a 2 T. Esto es, el redondeo que se observa en las medidas es debido a las fluctuaciones superconductoras y no a inhomogeneidades químicas. Nótese que el redondeo es mayor para las medidas con $H \perp ab$ que en la medidas con $H \parallel ab$, consecuencia directa de la ligera anisotropía de las muestras.

11.3. Pnicturos con sustituciones de Fe por Ni

En esta Sección vamos a presentar las medidas realizadas en dos monocristales de $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$, uno óptimamente dopado, con $x = 0.10$, y otro sobredopado, con $x = 0.15$. Ambas muestras fueron crecidas por Luo *et al.* del Laboratorio Nacional de Pekín para la Física de la Materia Condensada.

11.3.1. Fabricación y caracterización

Al igual que en el caso del $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, los monocristales utilizados de $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ fueron crecidos por el método del

autoflujo, aunque los detalles de su crecimiento varían ligeramente respecto al anterior.[173] La mezcla precursora de Fe/Ni-As fue sintetizada mezclando estos polvos de estos tres elementos en la proporción $2-x:x:2$ en un tubo de cuarzo sellado que se calentó durante $\sim$ 10 h hasta llegar a 500 ºC, donde se mantuvo durante algo más de 20 h. Una vez pasadas las 20 h se aumentó la temperatura a un ritmo de 40ºC/h hasta llegar a 700 ºC, donde estuvo durante 15 h, pasadas las cuales se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Con el fin de que la mezcla precursora fuera lo más homogénea posible, se repitió este proceso tres veces, haciendo que la temperatura final de sinterización fuera cada vez 20 ºC mayor que la anterior. Una vez acabado el sinterizado de los precursores, se mezclaron con Ba en la proporción de Ba:$Fe_{1-x/2}Ni_{x/2}As$= 1 : 5, donde la cantidad extra de Fe/Ni-As fue usada como el flujo. La mezcla resultante se colocó entonces en un crisol de alúmina dentro de un tubo de cuarzo sellado en el que se hizo el vacío. El conjunto se calentó hasta 900 ºC en un horno tipo mufla, donde se mantuvo durante 10 h para asegurar el completo fundido de todo el bario. Una vez transcurrido ese tiempo, para que el cristal de $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ empezara a crecer se empezó a subir la temperatura durante 12 hasta que llegó a 1180ºC, donde se mantuvo por 10 h. Se enfrió lentamente hasta 1050 ºC a un ritmo de 5 ºC/h y, finalmente, se bajó la temperatura bruscamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para terminar, igual que en el caso del $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, se rompió la cápsula de cuarzo y se laminó el producto resultante.

En nuestro caso, caracterizamos y medimos dos monocristales con $x = 0.10$ y 0.15, a los que llamaremos Ni-10 y Ni-15, respectivamente. Hallamos su temperatura crítica a partir de la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura a bajo campo y con $H \perp ab$. Como ya se hizo anteriormente para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$, se midió enfriando tanto en ausencia como en presencia de campo y se corrigió de efectos demagnetizantes. Las dimensiones de las muestras fueron medidas con ayuda de un calibre y un microscopio óptico, de tal forma que se pudo aproximar la muestra con $x = 0.10$ por un elipsoide oblato de ejes $a = 1.8$ mm, $b = 1.2$ mm y $c = 0.15$ mm y la muestra correspondiente a $x = 0.15$ por otro elipsoide de ejes $a = 4.8$ mm, $b = 4.8$ mm y $c = 0.2$ mm. Una fotografía de ambas

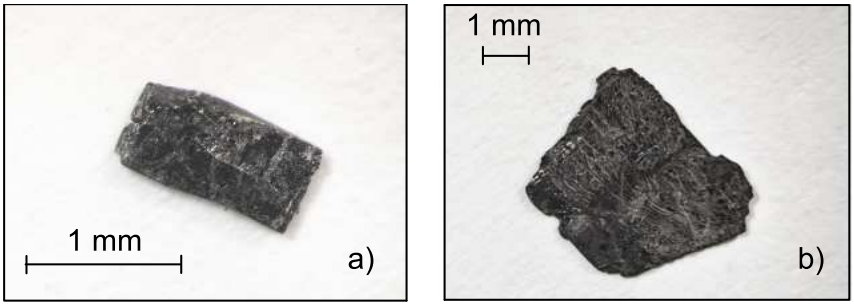

Figura 11.6: Fotografías de las muestras de a) $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$ y b) $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$

puede observarse en la Fig. 11.6. De acuerdo a estas medidas, y a la ya citada Ref. [114], se encontró que el factor demagnetizante para estas muestras debería ser, aproximadamente $D = 0.84, 0.93$ para Ni-10 y Ni-15, respectivamente. Igual que en el caso anterior, el hecho de que la susceptibilidad de las muestras, una vez corregida de efectos demagnetizantes, coincida aproximadamente con su valor ideal sirve como comprobación de la bondad del método (ver Fig. 11.7).

Debido a su tamaño, las muestras fueron pegadas con barniz GE a una varilla de cuarzo ultrapuro a lo largo del plano *ab* para las medidas con $H \parallel ab$, como en el caso anterior, y apoyadas sobre teflón colocado perpendicularmente a una pajita de plástico estándar para las medidas con $H \perp ab$. Al ser los monocristales considerablemente más grandes que en el caso del $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$, la utilización del teflón sobre una pajita permitió una mejor orientación que si se hubiera utilizado una muesca en una varilla de cuarzo.

Como puede verse en la Fig. 11.7, Ni-10 y Ni-15 presentan una transición superconductora a 19.7 K y 13.5 K, con una $\Delta T_c \sim$ 0.3 K y 0.7 K, respectivamente. El que Ni-10 sea la muestra más homogénea está de acuerdo con el diagrama de fases para esta familia de compuestos,[173] donde $x = 0.10$ es el dopaje óptimo, y con el hecho de que, cuanto más nos alejamos de este valor óptimo, más inhomogeneidades intrínsecas de origen químico nos encontramos[23]. Si calculamos $\Delta T_c/\overline{T}_c$ para estas muestras obtenemos para la muestra Ni-10 ~ 0.2 y 0.5 para la muestra Ni-15, lo que, extrapolando a partir

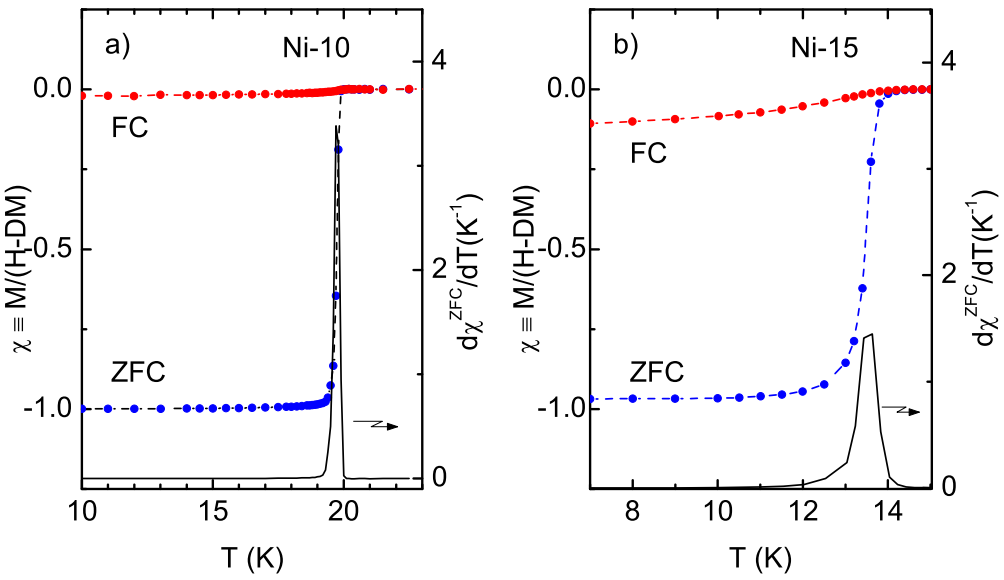

Figura 11.7: Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura a campo bajo, enfriando en ausencia y en presencia de campo de los monocristales de a) $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$ y b) $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$. La línea continua representa la derivada de χ^{ZFC} con la temperatura. Las medidas fueron realizadas con $H \perp ab$. Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo.

de los valores obtenidos para el LSCO, supondría una distribución de inhomogeneidades cercana a la intrínseca.[23]

Más adelante obtendremos de los escalamientos que $\mu_0 H_{c2}^{\perp}(0) \sim 75$ T para la muestra Ni-10 y ~ 43 T para la muestra Ni-15. Por otro lado, en la Fig. 11.7 también se presenta la derivada de la susceptibilidad con la temperatura, directamente relacionada con la distribución de inhomogeneidades en la muestra,[24] que, como puede observarse, se asemeja también en este caso a una gaussiana. Por lo tanto, utilizando la Ec. (7.1), tenemos que el campo magnético por encima de los cuales se puede despreciar el diamagnetismo debido a las inhomogeneidades de T_c es de ~ 2 T para la muestra Ni-10 y de ~ 5 T para la muestra Ni-15.

11.3.2. Medidas del diamagnetismo en función de la temperatura

Las medidas de la magnetización en función de la temperatura de los monocristales de $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ se hicieron del mismo modo que para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$. Al ser las muestras de mayores dimensiones, era esperable una señal mayor. De hecho, de cálculos aproximados a partir de la Ec. (A.26) se esperaba una señal de $\sim 10^{-7}$ emu para el monocristal de $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$ y de $\sim 10^{-6}$ emu para el monocristal de $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$ a una temperatura reducida $\varepsilon \sim 0.01$ y un campo aplicado de $\mu_0 H = 1$ T. De todos modos, las medidas se realizaron con las mismas precauciones que en el caso anterior, usando los mismos tiempos de estabilización y parámetros. Se determinó la zona reversible midiendo tras enfriar en presencia y en ausencia de campo.

Se midió el momento magnético en función de la temperatura para campos magnéticos aplicados de 1 T a 4 T. En la Fig. 11.8 pueden verse las medidas realizadas hasta 35 K. Igual que en el caso de la muestra de $BaFe_2As_2$ dopada con K, en esta curvas también puede verse un redondeo algo más acentuado para las medidas con $H \perp ab$, a causa de la anisotropía de estas muestras.

En el caso de las muestras dopadas con Ni, su mayor tamaño implica un mayor volumen de oxígeno depositado en su superficie, haciendo que la relación entre la señal debida al oxígeno y la señal total sea mesurable. Por ello, es necesario restringir la zona de ajuste de la contribución de fondo a una región donde la señal del oxígeno sea despreciable, esto es, antes de la transición $\beta - \gamma$ del oxígeno. En nuestro caso, ajustamos la contribución de fondo a los datos entre 23 K y 33 K para la muestra con $x = 0.10$ y entre 16 K y 28 K para la muestra con $x = 0.15$. Un detalle del ajuste de la contribución de la magnetización de fondo alrededor de la transición superconductora puede verse en la Fig. 11.8 para ambas muestras con el campo magnético aplicado en las principales direcciones cristalográficas.

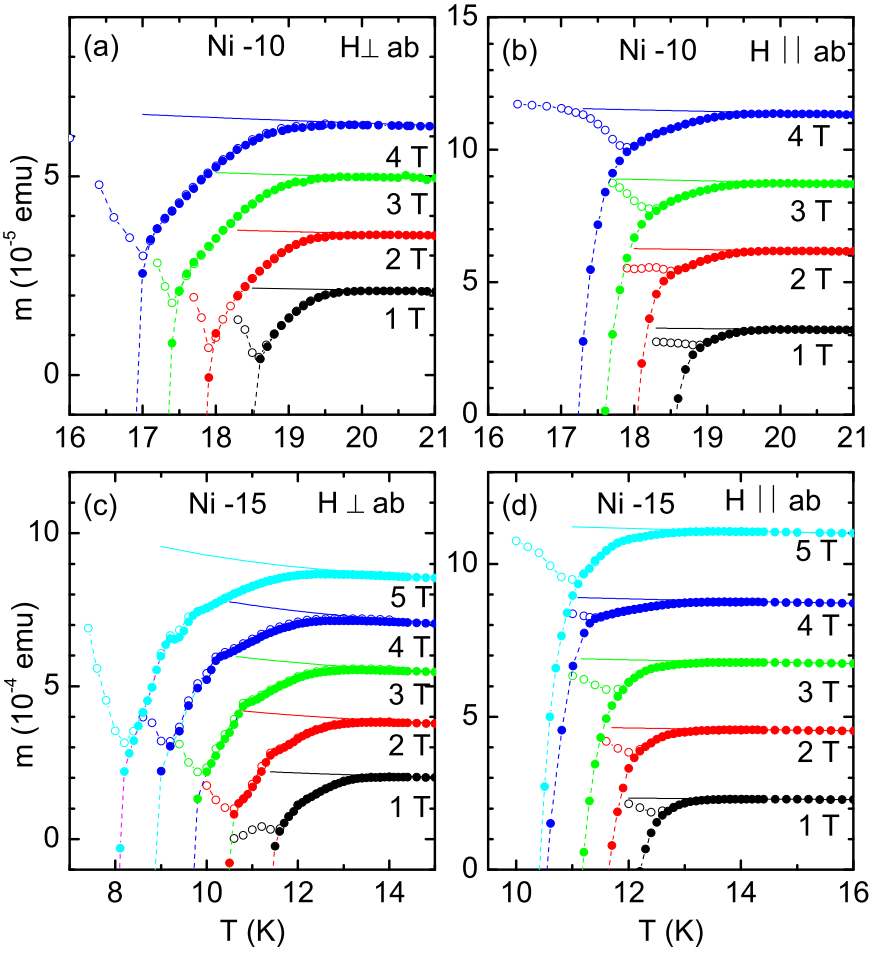

Figura 11.8: Detalle alrededor de $\overline{T}_c$ de las medidas de $m(T)$ a diferentes campos aplicados, enfriando en ausencia (•) y en presencia (◦) de campo para poder delimitar la zona reversible. (a) y (b) Medidas en la muestra Ni-10 con el campo magnético aplicado perpendicular y paralelamente a los planos ab, respectivamente. (c) y (d) Medidas en la muestra Ni-15 con $H \perp ab$ y $H \parallel ab$, respectivamente. Las líneas continuas representan la contribución de la magnetización de fondo. Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo.

Como se puede ver en la Fig. 11.8, la región reversible es mayor en el caso de la muestra dopada con $x = 0.15$. Además, en esta figura se distingue para ambas muestras, aunque de forma más pronunciada

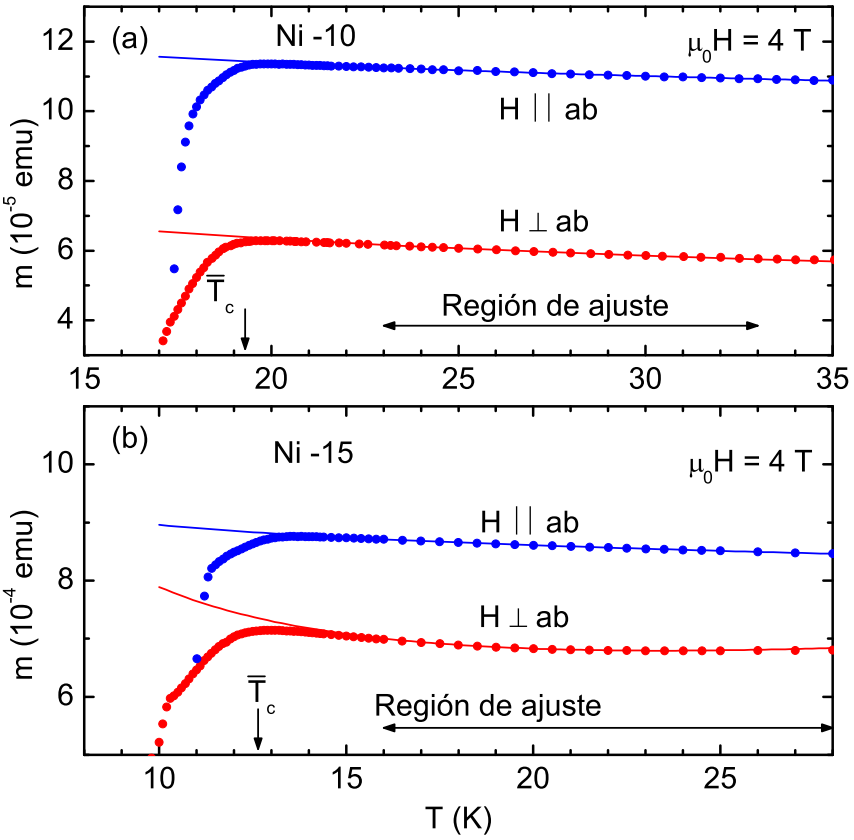

Figura 11.9: Medida del momento magnético en función de la temperatura enfriando en ausencia de campo para las muestras (a) Ni-10 y (b) Ni-15. El campo magnético se aplicó siguiendo las dos direcciones cristalográficas principales. Las líneas continuas representan la magnetización de fondo. Es apreciable el redondeo producido por las fluctuaciones del parámetro de orden.

en el caso del Ni-15, un cambio de pendiente de $m(T)_H$ dentro de la región reversible. Este cambio de pendiente no se puede confundir con el propiciado por la existencia de una distribución asimétrica de inhomogeneidades de T_c, como ocurría en el caso de la muestra L-10/2 (ver, por ejemplo, las Figs. 3.7 y 5.5), ya que, como vimos en la Fig. 11.7 la distribución de inhomogeneidades de T_c de las muestras dopadas con Ni puede aproximarse por una gaussiana. Por lo tanto,

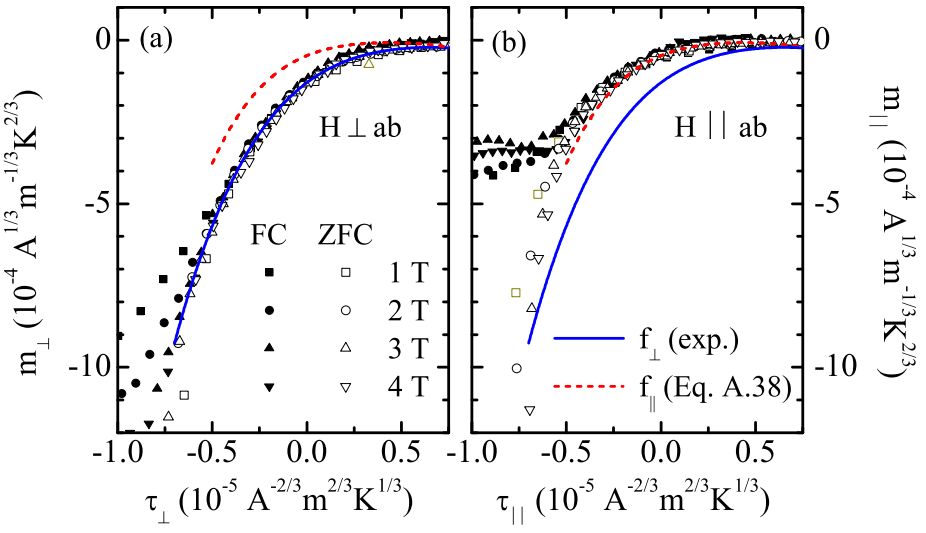

Figura 11.10: Escalamientos de la magnetización del monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ en la región crítica para $H \perp ab$ (a) y $H \parallel ab$ (b). La línea continua de color azul representa la función de escala *experimental* para $H \perp ab$, mientras que la línea roja discontinua representa la función de escala obtenida a través de la Ec. (A.38).

este cambio en el comportamiento de la magnetización debe ser por alguna otra causa que desconocemos y a la que merecería la pena que se le dedicaran posteriores estudios.

11.4. Análisis de los resultados y comparación con la teoría por encima y alrededor de $\overline{T}_c$

A modo de una primera aproximación, puede ser útil hallar los parámetros para los que se observa un comportamiento de escala de las curvas medidas de acuerdo a lo ya comentado al respecto en el Apéndice. Los resultados hallados de esta manera, a pesar de lo rudimentario del método, dan una buena idea del rango de valores en el

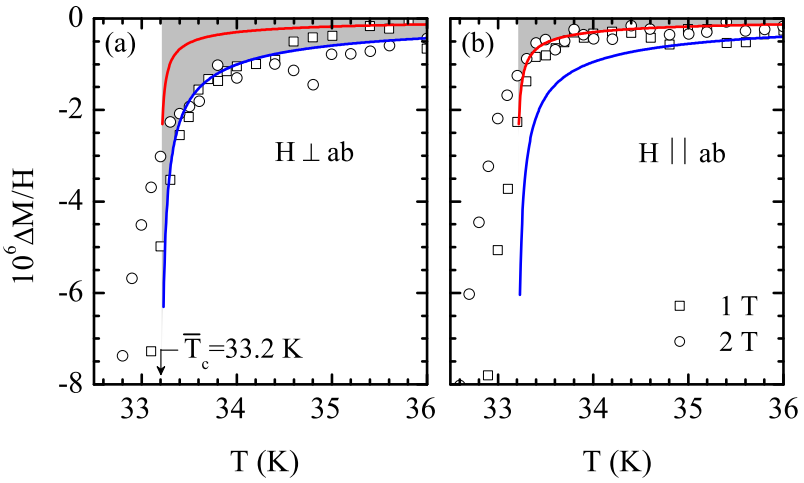

Figura 11.11: Detalle, alrededor de T_c, de la dependencia de la magnetización frente a la temperatura para varios campos magnéticos aplicados en las principales direcciones cristalográficas.

que nos vamos a mover. En el caso del $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ se utilizó una temperatura de transición ligeramente por encima de $\overline{T}_c$, pero dentro de un rango aceptable, de $T_c = 33.1$ K. Se observó que las curvas asociadas al diamagnetismo precursor escalaban tal y como muestra la Fig. 11.10 para $\xi_{ab}(0) \approx 15$ Å con $\gamma = 1.8$. Estos escalamientos ya se habían mostrado con anterioridad en la Ref. [134] para la orientación $H \perp ab$, pero nunca para $H \parallel ab$ hasta su publicación en la Ref. [36]. Como ya se ha comentado, la aplicabilidad de estos escalamientos se extiende hasta el límite inferior de la región reversible y nos dan una idea aproximada de los valores que esperamos encontrar a través de la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau para los diferentes parámetros de estos superconductores. En la Fig. 11.10 se comprobó también la consistencia de la Ec. (A.38): esto se hizo ajustando los datos de la zona reversible en la Fig. 11.10(a) a una función polinómica (línea continua) y aplicando más tarde la relación dada por la Ec. (A.38) entre $f_\perp$ y $f_\parallel$ para obtener la curva discontinua de la Fig. 11.10(b). El resultado final es un excelente ajuste entre los

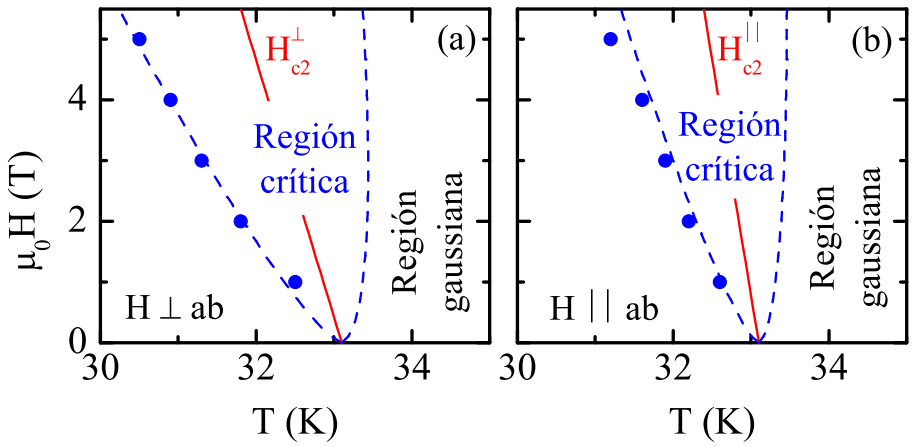

Figura 11.12: Diagrama de fases de $H-T$ del $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ para (a) $H \perp ab$ y (b) $H \parallel ab$. Se muestran $H_{c2}(T)$ (línea continua) y los límites de la región crítica dada por las Ecs. (A.3) y (A.2b) representados por las líneas discontinuas. Los puntos representan el límite inferior de la región reversible.

datos experimentales y $f_{\parallel}$. A continuación vamos a hacer el análisis en base a la teoría GGL. Como es necesario hacer el análisis usando la aproximación gaussiana a la teoría de Ginzburg-Landau en 3D, en aras de una mayor practicidad reescribiremos la Ec. (A.25) como

$$\Delta M_{\perp}^{3D}(\varepsilon,h,c) = \frac{-k_B T \mu_0 H \gamma \xi_{ab}(0)}{3\phi_0^2}\left(\frac{\operatorname{atan}\sqrt{\frac{\varepsilon^c-\varepsilon}{\varepsilon}}}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\operatorname{atan}\sqrt{\frac{\varepsilon^c-\varepsilon}{\varepsilon^c}}}{\sqrt{\varepsilon^c}}\right), \tag{11.3}$$

para el caso en que el campo magnético aplicado sea perpendicular a los planos ab. Como ya se ha comentado anteriormente, y se explica en el Apéndice, la utilización de una expresión para la magnetización con un corte en energía total predice la desaparición del diamagnetismo por encima de T_c a una temperatura reducida, $\varepsilon^c \approx 0.55$, de tal forma que en coordenadas absolutas tendríamos, $T^c \approx 1.7T_c$. Desgraciadamente, el pequeño tamaño de los cristales de los que disponemos no permite

una comprobación cuantitativa de este valor. A pesar de ello, como la diferencia de operar con esta ecuación o con la aproximación de Schmidt y Schmid (Ec. (A.26)) es todavía de un 15 % a $\varepsilon \approx 0.01$ está justificado el uso de la ecuación con el corte en energía total a bajas temperaturas reducidas. Para el caso en el que el campo magnético aplicado sea paralelo a los planos *ab*, usando la relación dada por la Ec. (A.28), tendríamos

$$\Delta M_{\parallel}^{3D}(\varepsilon, h, c) = \frac{-k_B T \mu_0 H \xi_{ab}(0)}{3\phi_0^2 \gamma} \left(\frac{\operatorname{atan}\sqrt{\frac{\varepsilon^c - \varepsilon}{\varepsilon}}}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\operatorname{atan}\sqrt{\frac{\varepsilon^c - \varepsilon}{\varepsilon^c}}}{\sqrt{\varepsilon^c}} \right). \tag{11.4}$$

En la Fig. 11.11 se muestra la susceptibilidad precursora por encima de T_c para un campo aplicado de 1 y 2 T medido con el cristal orientado respecto a las principales direcciones cristalográficas. Las líneas sólidas representan los resultados de ajustar las Ecs. 11.3 y 11.4 a las curvas medidas bajo un campo aplicado de 1 T. Los valores obtenidos de estos ajustes para los parámetros libres, $\xi_{ab}(0) = 15$ Å y $\gamma = 1.8$, nos dan $\mu_0 dH_{c2}^{\perp}/dT \approx -4.4$ T/K y están de acuerdo con los encontrados en las Refs. [172, 174, 175] para compuestos similares. La zona sombreada en la figura indica la amplitud del diamagnetismo precursor proporcionado por la teoría, nótese que entre una y otra orientación hay, aproximadamente, un factor 2.

En la Fig. 11.12 se observa el diagrama de fases $H - T$ para esta muestra. La línea continua representando $H_{c2}(T)$ se obtuvo a partir de los valores hallados en el ajuste a la teoría GGL. Los símbolos corresponden al límite inferior de la región reversible y las líneas discontinuas al límite de la región crítica obtenida a partir del criterio de Levanyuk-Ginzburg dado por la Ecs. (A.2b) y (A.3). Para este cálculo se utilizó $\Delta c \approx 5.4 \times 10^4$ J/molK.[176] Como se puede observar, en la Fig. 11.12 se da un inesperado acuerdo entre la región crítica y el límite inferior de la zona reversible en ambas orientaciones.

En la Fig. 11.13 se puede ver el escalamiento de las curvas de magnetización frente a la temperatura para el caso de las muestras dopadas con Ni. Dicho escalamiento da unos valores aproximados para los parámetros libres, $\mu_0 H_{c2}^{\perp}(0)$, $\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(0)$ y T_c para la muestra de Ni-10 de 70 T, 160 T y 19.6 K, respectivamente. En el caso de

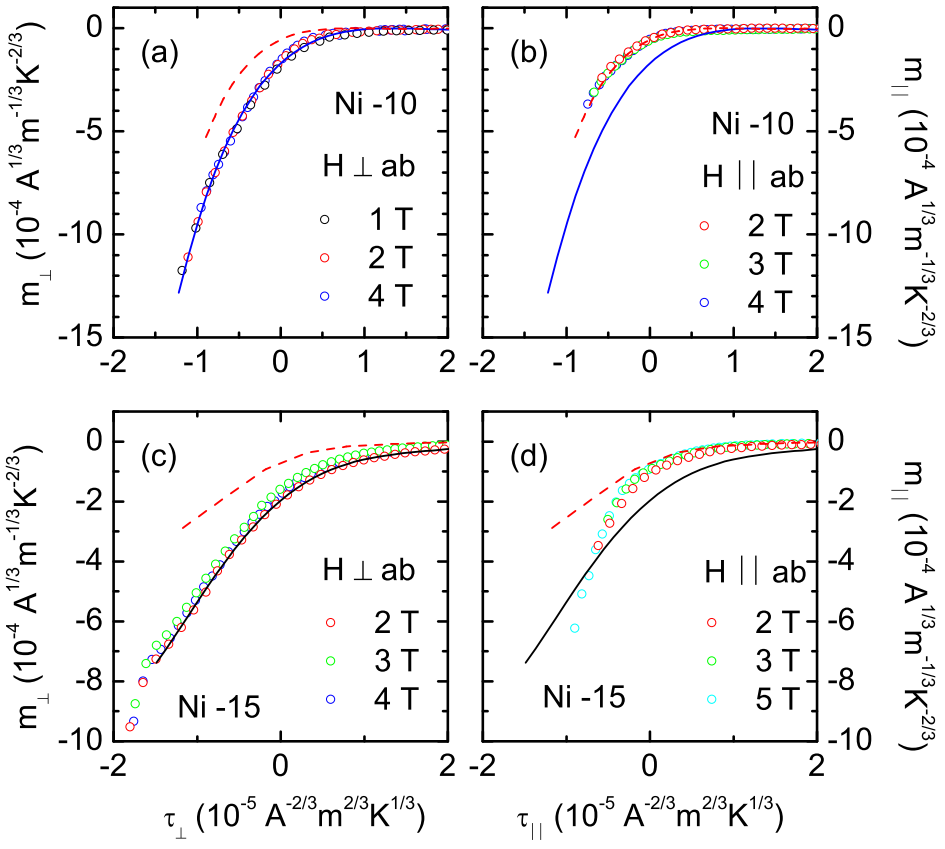

Figura 11.13: Escalamientos de la magnetización en la región reversible para las muestras de Ni-10 y Ni-15 para algunos campos magnéticos aplicados con $H \perp ab$ y $H \parallel ab$. A modo de comprobación, se han representado para la muestra de Ni-10 la función de escala *experimental* para $H \perp ab$ (línea continua azul) y la función de escala *teórica* (línea roja discontinua) obtenida a través de la Ec. (A.38).

la muestra con Ni-15 tenemos $\mu_0 H_{c2}^{\perp}(0) = 40$ T, $\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(0) \approx 75$ T y $T_c \approx 13.2$ K. Los valores de T_c utilizados concuerdan, dentro del error experimental, con los obtenidos de las medidas a muy pequeños campos magnéticos (ver Fig. 11.7. Como veremos más adelante, los valores de $\mu_0 H_{c2}^{\perp}(0)$ y $\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(0)$, suministrados por el escalamiento de la magnetización, son muy similares a los que hallados al comparar

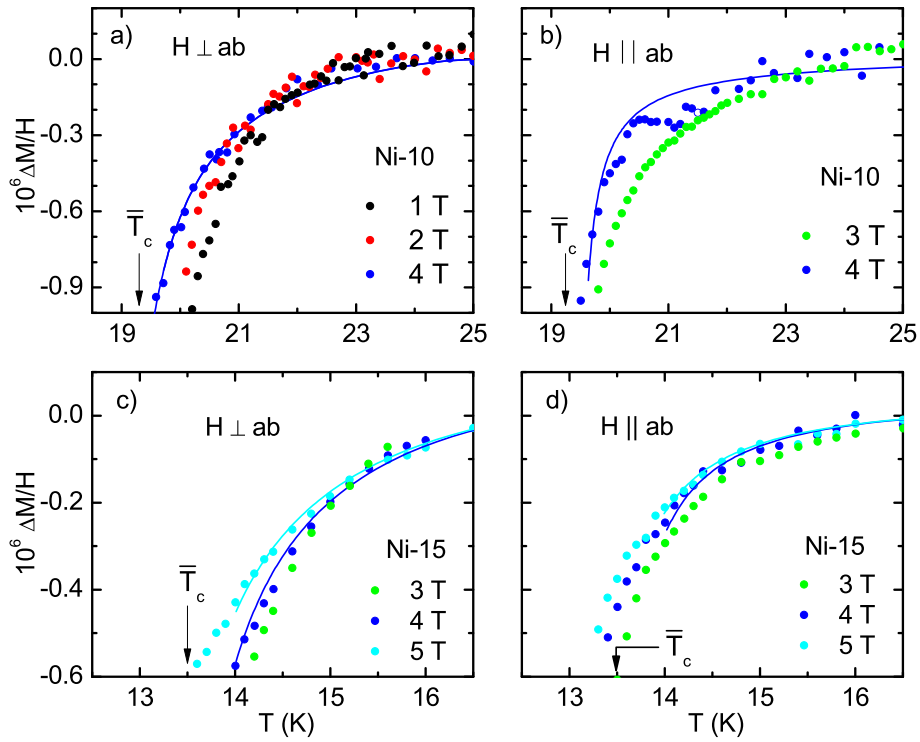

Figura 11.14: Comparación de los resultados experimentales con la teoría GGL para las muestras con $x = 0.10$ y 0.15 para campos aplicados perpendicular y paralelamente a los planos *ab*. Las curvas teóricas y los datos experimentales asociados a ellas siguen un mismo código de colores.

los datos de la magnetización en función de la temperatura con la teoría GGL. Las líneas continuas representan un ajuste experimental a los escalamientos, mientras que las líneas discontinuas representan la función de escala *teórica* obtenida a través de la Ec. (A.38). Como se puede ver, dicha Ec. (A.38) explica muy bien los escalamientos obtenidos para las muestras óptimamente dopadas, tanto K-28 como Ni-10, pero no concuerda con los escalamientos obtenidos en el caso de la muestra sobredopada Ni-15. Para obtener una explicación y comprobación de esto serían necesarias ulteriores medidas en otros

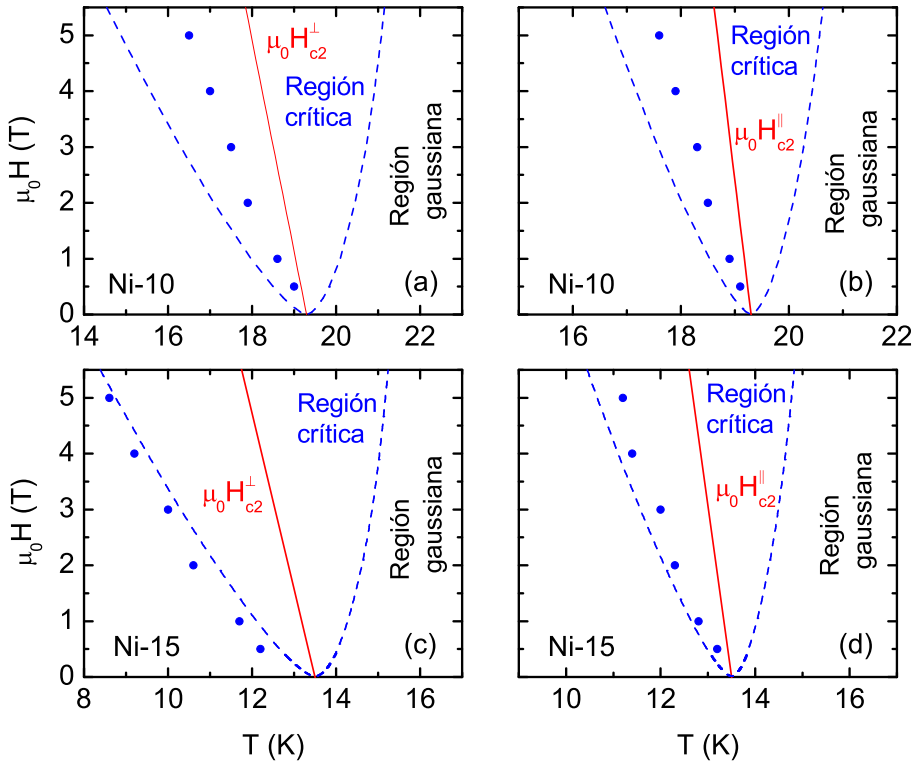

Figura 11.15: (a) y (b) Diagrama de fases de $H-T$ para la muestras dopada con Ni-10 para $H \perp ab$ y $H \parallel ab$, respectivamente. (c) y (d) Diagrama de fases de $H-T$ para la muestras dopada con Ni-15 para $H \perp ab$ y $H \parallel ab$, respectivamente. Se muestran $H_{c2}(T)$ (línea continua) y los límites de la región crítica dada por las Ecs. A.3 y A.2b representados por las líneas discontinuas. Los puntos representan el límite inferior de la región reversible obtenido de la Fig. 11.8.

monocristales con diferentes dopajes.

Si calculamos $\mu_0 H_{\perp}^{inh}$ a partir de la Ec. (7.1) (en este caso la distribución de inhomogeneidades se puede considerar gaussiana) para las muestras Ni-10 y Ni-15 tenemos ~ 2.1 T y ~ 4.7 T con los valores aproximados obtenidos en los escalamientos. Por lo tanto, como es conveniente utilizar medidas realizadas con un campo magnético tal que el diamagnetismo precursor no se vea afectado por la existencia

Muestra	$\overline{T}_c$ (K)	ΔT_c (K)	$\mu_0 H_{c2}^{\perp}(0)$ (T)	$\mu_0 H_{c2}^{\parallel}(0)$ (T)	$\xi_{ab}(0)$ (Å)	γ	$\mu_0 \mathrm{d}H_{c2}^{\perp}/\mathrm{d}T$ (T/K)
K-28	33.2	0.2	146	263	15	1.8	-4.4
Ni-10	19.3	0.3	73	155	21	2.1	-3.8
Ni-15	13.5	0.7	44	86	27	2.0	-3.3

Cuadro 11.1: Valores de los principales parámetros que surgen al comparar la teoría de Ginzburg-Landau en la aproximación gaussiana con los datos experimentales mostrados para los diferentes monocristales (ver texto principal para más detalles).

de inhomogeneidades de origen químico, utilizamos sólo las curvas obtenidas con campos mayores que los anteriores valores. El ajuste a las curvas se hizo utilizando la Ec. (A.24) para el caso $H \perp ab$ y su homóloga (obtenida a través de la Ec. (A.28)) para el caso $H \parallel ab$. La comparación entre la teoría GGL y los datos experimentales puede observarse en la Fig. 11.14. Como se ve, existe un buen acuerdo entre la teoría GGL convencional y los datos experimentales. De esta comparación se desprenden los datos que se recogen en la Tabla 11.1, junto a los obtenidos para la muestra dopada con K. Los valores de $\mu_0 dH_{c2}^{\perp}(0)/dT$ obtenidos son -3.8 T/K y -3.3 T/K para las muestras Ni-10 y Ni-15, respectivamente. Estos valores concuerdan razonablemente con los mostrados en la Ref. [172].

En la Fig. 11.15 se muestran los diagramas de fase $H - T$ correspondientes a las muestras dopadas con Ni. En este caso la región crítica se calculó a través de las Ecs. A.3 y A.2b. Los valores $\Delta c \approx 6.5 \times 10^3$ J/molK y $\Delta c \approx 2.7 \times 10^3$ J/molK para las muestras Ni-10 y Ni-15, respectivamente, se obtuvieron de la Ref. [176]. Nótese cómo en las Figs. 11.15(c) y (d) el límite de la región crítica se encuentra (igual que para el caso de la muestra K-28) muy próximo al comienzo de la zona reversible.

Tal y como hemos mostrado en este Capítulo, podemos afirmar que la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau es capaz de explicar adecuadamente la magnetización de los pnicturos alrededor y por encima de $\overline{T}_c$.

Capítulo 11

Conclusiones de la Parte II

En esta segunda parte de la Tesis hemos caracterizado una serie de monocristales de pnicturos basados en Fe de la familia 122 ($BaFe_2As_2$) con diferentes dopantes y niveles de dopaje. En particular, hemos usado dos monocristales óptimamente dopados con K y Ni, $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ y $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$, y uno sobredopado con Ni, $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$. Estos monocristales presentan una transición superconductora muy pronunciada, con valores de ΔT_c que oscilan entre 0.2 K y 0.7 K, es decir, si se compararan con un cuprato como el LSCO (que presenta similares valores de T_c) su nivel de inhomogeneidad sería dentro de lo que se consideraría intrínseco a la distribución aleatoria de los dopantes (ver Fig. 5 de la Ref. [23]).

Se han realizado detalladas medidas de la magnetización en función de la temperatura bajo diferentes campos magnéticos aplicados. Dichas medidas se han analizado, comparando los resultados obtenidos con la teoría de Ginzburg-Landau, por una doble vía: por una parte, se ha analizado el diamagnetismo por encima de $\overline{T}_c$, comparándolo con la teoría de Ginzburg-Landau en su aproximación gaussiana para superconductores anisotrópicos 3D, obteniendo unos valores que concuerdan con los publicados por otros autores.[172, 174, 175] Por otro lado, se ha analizado la región crítica de estos compuestos usando una función universal de escala, de tal forma que los valores obtenidos por este medio han confirmado los resultados precedentes.

Los análisis realizados, por otra parte, se han realizado para $H \gtrsim H^{inh}$, por lo que el efecto de las inhomogeneidades se ha podido

despreciar. Esto supone utilizar la teoría GGL sin corregir de dichas inhomogeneidades usando lo ya expuesto en el Cap. 7. Esto tiene varias implicaciones indirectas: por una parte, refuerza los resultados obtenidos en la primera parte de esta Tesis y, por otra, deshecha cualquier idea de existencia de un magnetismo anómalo producido por fluctuaciones de la fase en estos superconductores.

Estos resultados restringen fuertemente cualquier teoría microscópica que se pueda plantear para los pnicturos basados en hierro, y pueden tener implicaciones en otros compuestos, como los cupratos superconductores, ya que tienen similares valores de los parámetros superconductores y, posiblemente, un mecanismo similar de apareamiento.

Conclusiones finales

En esta Tesis de Doctorado, se abordan varios aspectos diferentes pero estrechamente relacionados entre sí, tanto conceptual como metodológicamente, de las descripciones fenomenológicas de la transición normal-superconductor de diversos superconductores con "altas temperaturas de transición".

En la Primera parte de la Tesis se extienden los trabajos previos realizados en nuestro laboratorio sobre las interrelaciones entre fluctuaciones superconductoras y desorden químico. En concreto, hemos estudiado en una muestra del cuprato superconductor subdopado, $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, como afectan a las medidas del denominado diamagnetismo precursor la presencia de inhomogeneidades de la temperatura crítica con distribuciones asimétricas y con longitudes características mucho mayores que la de la coherencia superconductora, asociadas con el desorden químico extrínseco. Para poder comparar esos resultados, hemos también estudiado esos efectos en una muestra de la misma composición, pero sólo con inhomogeneidades intrínsecas, asociadas con la inevitable distribución aleatoria de los iones de Sr en muestras no estequiométricas. Nuestros resultados confirman las conclusiones previas de nuestro grupo de investigación: independientemente del dopaje, una vez eliminados los efectos asociados con el desorden químico, el diamagnetismo precursor de los cupratos superconductores se puede explicar a nivel fenomenológico en términos de la teoría de Ginzburg-Landau con fluctuaciones gaussianas de pares superconductores, lo que demuestra que la T_c de campo medio coincide, como en los superconductores convencionales de baja T_c, con la temperatura a la cual se observa el

efecto Meissner y la resistividad nula.

En la Segunda Parte de la Tesis se caracterizaron diferentes monocristales de $BaFe_2As_2$ dopadas con diferentes elementos (K y Ni) y se midió la dependencia de la magnetización con la temperatura en las principales direcciones cristalinas. Además, se confirmó la validez de la teoría GL con un corte en energía total para explicar el diamagnetismo en la zona reversible. Esto fue confirmado por escalamientos de la magnetización que arrojaron unos valores muy similares a los obtenidos anteriormente. Así pues, también para estos superconductores, independientemente del dopaje, una vez eliminados los efectos asociados con el desorden químico, la magnetización alrededor de T_c se puede explicar a nivel fenomenológico en términos de la teoría de Ginzburg-Landau. Para terminar, indicar que se ha observado la existencia de un cambio de pendiente de $\Delta M(T)_H$ por debajo de T_c que puede llevar a nuevas vías de investigación.

Apéndice

Apéndice A

Recordatorio de la teoría de Ginzburg-Landau para las fluctuaciones superconductoras alrededor de la temperatura crítica

A.1. Teoría de Ginzburg-Landau

La teoría de Ginzburg-Landau (GL) es un modelo fenomenológico de la superconductividad basado en la teoría de transiciones de fase de segundo orden de Landau.[3, 177, 178] La idea básica de esta teoría es que una transición de fase está caracterizada por el mayor o menor orden existente entre diferentes estados y, por lo tanto, puede definirse por un parámetro de orden. Landau también postuló que la energía libre puede escribirse de forma sencilla en función de dicho parámetro. La teoría GL fue desarrollada antes de existir la teoría microscópica de Bardeen, Cooper y Schrieffer de la superconductividad (BCS) y obtuvo muy buenos resultados describiendo la superconductividad de baja T_c. Más tarde, Gor'kov demostró que, para ciertos dominios de temperatura y de campo magnético, las ecuaciones de Ginzburg-Landau son una consecuencia rigurosa de la BCS. La teoría de Ginzburg-Landau es particularmente

útil para comprender las relaciones entre las diferentes longitudes involucradas en la superconductividad.

En este apéndice vamos a hacer un resumen de algunas de las principales ideas de la teoría de Ginzburg-Landau alrededor de la región crítica. Realizaremos también un esbozo del origen de las ecuaciones que hemos utilizado a lo largo de este trabajo de tesis.

A.1.1. Fluctuaciones superconductoras en la aproximación gaussiana de la teoría de Ginzburg-Landau

En los superconductores de tipo I, la temperatura crítica divide abruptamente la fase normal y la superconductora, pero en los superconductores de tipo II la transición es más suave. Esto es debido, entre otras cosas, a la aparición de fluctuaciones superconductoras alrededor de T_c, que tienen un efecto precursor del estado superconductor mientras el sistema se encuentra todavía en la fase normal.[179–181]

Si ψ representara la función de onda del sistema, podemos definir el valor de equilibrio de su norma, $|\psi_0|^2$, como el valor del parámetro de orden, $|\psi|^2$, que minimiza la energía libre, F. Pero de física estadística sabemos que la probabilidad de encontrar el sistema con cierto valor de $|\psi|^2$ es proporcional a $\exp[-F(|\psi|^2)/\kappa_B T]$, es decir, $|\psi_0|^2$ no es el único valor posible de $|\psi|^2$, sino únicamente el más probable. Las fluctuaciones debidas a la energía de agitación térmica de los superportadores tienen el efecto de hacer que $|\psi|^2$ varíe alrededor de $|\psi_0|^2$. Landau, en su teoría de transiciones de fase, hizo la simplificación de despreciar estas variaciones. Sin embargo, una pequeña variación en F cerca de T_c corresponde a una gran variación en $|\psi|^2$, por lo que es necesario tener en cuenta estas fluctuaciones si se quiere estudiar cualquier magnitud alrededor de la transición superconductora.

En la aproximación gaussiana se restringe la expansión de la energía libre hasta el factor $|\psi|^2$, Esto implica que en esta expansión de F en función del parámetro de orden no hay términos cruzados en los que estén involucrados diferentes modos de fluctuaciones (en el espacio de momentos). Por otra parte, la probabilidad de tener un valor determinado es entonces proporcional a la función gaussiana

$\exp(\text{cte}|\psi|^2)$, de ahí el nombre. Un punto importante a la hora de lidiar con las fluctuaciones en el cálculo de las diferentes magnitudes que se quieran estudiar (que no detallaremos al escaparse del objetivo de esta Tesis y que, por otra parte, se puede encontrar fácilmente en la bibliografía[6, 181–183] es reinterpretar la energía libre de la teoría GL como un hamiltoniano al que se le realiza una expansión en serie hasta el segundo orden. Para terminar, nótese que cuando hablamos de fluctuaciones del parámetro de orden (FPO) son fluctuaciones tanto de la fase, φ, como de la amplitud, Ψ, de dicho parámetro.

A.1.2. Límites de aplicabilidad de la teoría GGL

A pesar de la gran precisión que se puede alcanzar aplicando la teoría de Ginzburg-Landau en la aproximación gaussiana, existen ciertas regiones del diagrama de fases en las que deja de ser válida una aproximación perturbativa como la que plantea la teoría GGL. Por ejemplo, muy cerca de T_c se entra dentro de la región crítica, en esta región las fluctuaciones gaussianas divergen y es necesario tener en cuenta, en primera instancia, los términos en $|\psi|^4$, o recurrir a otros enfoques, como el grupo de renormalización.[100, 184] Levanyuk y Ginzburg, para limitar el rango de validez de la teoría GGL, propusieron un criterio para limitar la validez de ésta a temperaturas reducidas, $\varepsilon \equiv \ln(T/\overline{T}_c)$, mayores que una temperatura reducida límite, a la que se llamó temperatura de Levanyuk-Ginzburg, ε_{LG}. De forma general, el valor de ε_{LG} depende del campo magnético aplicado y la anisotropía del material. Las expresiones generales para un superconductor anisotrópico en ausencia de un campo magnético externo, H, son[185]:

$$\varepsilon_{LG}^{2D}(0) \leq \frac{2k_B}{\Delta c \xi_{ab}^2(0) s}, \tag{A.1a}$$

$$\varepsilon_{LG\perp}^{3D}(0) \leq \left(\frac{2k_B}{\Delta c \xi_{ab}^2(0) \xi_c(0)}\right)^2, \tag{A.1b}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, Δc es el salto de calor específico en T_c, que tanto en los cupratos como en los pnicturos es $\sim 3 \times 10^5$ J/Km^3, s es la distancia entre planos superconductores

y $\xi_{ab}(0)$ y $\xi_c(0)$ son las amplitudes de las longitudes de coherencia superconductoras en los planos ab y en el eje c, respectivamente. En presencia de un campo magnético finito, siendo $h = H/H_{c2}(0)$, el campo reducido y $H_{c2}(0)$ el campo crítico superior extrapolado linealmente a $T = 0$ K, el criterio de Levanyuk-Ginzburg viene dado por:

$$\varepsilon_{LG}^{2D}(h) \leq \left(\frac{2k_B}{\Delta c \xi_{ab}^2(0) s} h\right)^{1/2} = \sqrt{\varepsilon_{LG}^{2D}(0) h}, \tag{A.2a}$$

$$\varepsilon_{LG\perp}^{3D}(h) \leq \left(\frac{4\pi k_B \mu_0 H}{\Delta c \phi_0 \xi_c(0)}\right)^{2/3} = \left(\varepsilon_{LG}^{3D}(0)\right)^{1/3} h^{2/3}, \tag{A.2b}$$

donde $\phi_0 = 2.0678 \times 10^{-15}$ Wb es el cuanto de flujo. En el caso de un superconductor anisotrópico 3D, la región crítica en el caso de un campo magnético aplicado paralelo a los planos ab vendría dado por

$$\varepsilon_{LG\parallel}^{3D}(h) \leq \left(\frac{4\pi k_B \mu_0 H}{\Delta c \gamma \xi_c(0) \phi_0}\right)^{2/3} = \left(\varepsilon_{LG}^{3D}(0)\right)^{1/3} h^{2/3}. \tag{A.3}$$

Suponiendo un campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 1$ T, y ciñéndonos a algunos de los materiales que vamos a estudiar en este trabajo, podemos traducir estas ecuaciones a números. Así, para el caso del $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, un cuprato superconductor 2D con $\xi_{ab}(0) \approx 3.0$ nm y $s = c/2 \approx 6.5$ Å,[23] por medio de la Ec. (A.2a) tenemos que la temperatura reducida de Levanyuk-Ginzburg sería de $\varepsilon_{LG}^{2D}(0) \lesssim 2 \times 10^{-2}$. Este valor es un dato interesante, puesto que si calculamos la temperatura reducida de Levanyuk-Ginzburg para el mismo campo aplicado (esta vez a través de la Ec. (A.2b)) para el $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$, un pnicturo superconductor 3D con $\xi_{ab}(0) \approx 1.5$ nm y $\xi_c(0) \approx 0.8$ nm,[36] tenemos que $\varepsilon_{LG}^{3D}(0) \approx 5 \times 10^{-3}$. La relativa similitud del valor de $\varepsilon_{LG}(0)$ para estas 2 familias de compuestos superconductores tan diferentes en su composición y estructura (ver los capítulos anteriores para ahondar en las semejanzas y diferencias entre ellas) es un dato más a tener en cuenta a la hora de compararlas entre sí.

Otro de los límites de validez de la teoría de Ginzburg-Landau tiene que ver con que esta teoría sobrestima el efecto de modos fluctuantes

con amplitudes espaciales en escalas de longitud del orden de $\xi(0)$, algo muy común en la teoría de transiciones de fase de Landau. La teoría no permite evaluar correctamente estas fluctuaciones a altas temperaturas reducidas o altos campos magnéticos ($\varepsilon, h \gtrsim 0.1$). Esto ocurre porque en estas regiones $\psi(\boldsymbol{r})$ no varía lentamente, originando que la expansión de f en serie de potencias de $|\psi|^2$ no tenga una base real. Se intentó subsanar este problema introduciendo un corte en momentos en el espectro de fluctuaciones al imponer la condición[5, 186, 187]

$$\kappa^2 < \varepsilon^c \xi^{-2}(0), \tag{A.4}$$

donde κ en este caso es el momento del modo fluctuante Ψ_κ (en unidades de $\hbar$) y ε^c es una constante de corte cercana a la unidad. Tal procedimiento mitigó en cierta manera los desacuerdos entre resultados teóricos y experimentales alrededor de $\varepsilon \approx 0.1$, pero sin eliminar las diferencias que siguieron siendo importantes en $\varepsilon \gtrsim 0.2$ tanto en superconductores de baja como de alta temperatura crítica.[188, 189] Para suplir estas diferencias era necesario tener en cuenta la energía de localización de los superportadores, que se puede deducir del Principio de Incertidumbre de Heisenberg. El primero en usar este principio fue Pippard en 1953 para relacionar el tamaño del "paquete de onda formado por los estados electrónicos", ξ_0, con la temperatura de transición.[190] En términos de la aproximación BCS, la propuesta de Pippard sugiere que el tamaño mínimo de los pares de Cooper es del orden de ξ_0. Teniendo en cuenta que la longitud de coherencia superconductora, $\xi(T)$, es la distancia característica sobre la que puede variar la densidad de pares de Cooper, se concluye inmediatamente que, incluso sobre T_c, donde los pares de Cooper fluctuantes son creados por la energía térmica de agitación, $\xi(T)$ debe verificar que

$$\xi(T) < \xi_0 \tag{A.5}$$

Esto lleva a una temperatura reducida, ε^c, para la que $\xi(\varepsilon^c) \approx \xi_0$ y en la que no pueden existir superportadores coherentes. El valor de ε^c dependerá del comportamiento de $\xi(\varepsilon)$ en cada caso. Por ejemplo, usando la dependencia con la temperatura reducida de campo

medio de la longitud de coherencia, $\xi(\varepsilon) = \xi(0)\varepsilon^{-1/2}$, tenemos que $\varepsilon^c \approx (\xi(0)/\xi_0)^2$. En el modelo BCS, en el límite limpio (es decir, cuando el camino libre medio de los superportadores, l es mayor que la longitud de coherencia superconductora) $\xi(0) = 0.74\xi_0$, por lo que $\varepsilon^c \approx 0.55$. Amparándose en este mismo principio, nuestro grupo introdujo un corte en energía total de los modos fluctuantes que sustituía la condición dada por la Ec. (A.4) (en unidades de $\hbar^2/2m^*$) por

$$k^2 + \xi^{-2}(\varepsilon) < \varepsilon^c \xi^{-2}(0). \tag{A.6}$$

para un superconductor isotrópico 3D, donde $\xi(\varepsilon) = \xi(0)\varepsilon^{-1/2}$.[191] En esta condición se incluye la energía de localización de Heisenberg asociada al encogimiento de la función de onda del par superconductor, $\xi^{-2}(\varepsilon)$, por lo que se eliminan todos los modos fluctuantes más energéticos y no sólo aquellos de corta longitud de onda (que eran los únicos suprimidos por la Ec. (A.4)). El hecho de que la probabilidad de existencia de cada modo fluctuante en la aproximación GGL sea controlada por su energía total y no solamente por su momento[192] da una idea de la idoneidad de esta condición. Es decir, el corte en momentos dado por la Ec. (A.4) tiene en cuenta la contribución de los modos fluctuantes a altas temperaturas reducidas que, debido al encogimiento de la longitud de coherencia, tienen menos probabilidades que otros para ser eliminados por este criterio de corte cerca de T_c. Por tanto, el uso de este corte en momentos en la aproximación GGL, aunque pueda ser razonable cerca de T_c, lleva a una sobrestimación de los efectos de las fluctuaciones a altas temperaturas, cuando $\xi(\varepsilon) \sim \xi(0)$. Gracias al corte en energía total, intrínsecamente relacionado con el encogimiento de la función de onda, se puede extender la validez de la teoría GGL a altas temperaturas y campos reducidos.[126] Nótese que cerca de T_c, cuando $\xi(\varepsilon) \gg \xi_0$, la energía de localización de Heisenberg puede ser despreciada, llegando así otra vez a la condición habitual para un corte en momentos dada por la Ec. (A.4).

A.2. Diamagnetismo inducido por fluctuaciones del parámetro de orden en superconductores anisotrópicos

La magnetización en el estado normal, cerca de cualquier transición superconductora decrece debido a la presencia de pares de Cooper fluctuantes creados por la inevitable energía de agitación térmica. Este efecto, llamado diamagnetismo precursor (o diamagnetismo inducido por fluctuaciones) fue predicho por Schmidt[193] y Schmid[186] y observado por primera vez por Tinkham y colaboradores en superconductores de baja T_c.[5, 39, 194]

En este apartado se introducirán las expresiones para el diamagnetismo inducido por fluctuaciones que se van a utilizar a lo largo de los análisis que se van a mostrar en los capítulos siguientes. Todos los materiales superconductores presentes en este trabajo de Tesis doctoral (pnicturos y cupratos) son superconductores anisotrópicos, pero no todos ellos presentan la misma dimensionalidad. En unos el escenario predominante es el 2D (LSCO), en otros el 3D (pnicturos) e incluso hay medidas en materiales que se podrían situar en la transición 2D-3D (Ca-YBCO). En las páginas siguientes se presentarán las expresiones para la magnetización por encima y alrededor de T_c para las diferentes dimensionalidades.

En los dos subapartados siguientes se presentarán las expresiones para la energía libre y la magnetización inducidas por fluctuaciones, $\langle \Delta F(\varepsilon, h) \rangle$ y $\Delta M(\varepsilon, h)$, respectivamente. No se ahondará demasiado en los detalles de su obtención, puesto que es posible encontrarlos en [179] y, aunque sí que es necesario saber de dónde provienen, no es el objetivo de esta Tesis el repetir unos cálculos ya hechos y publicados anteriormente.

A.2.1. La energía libre efectiva debida a fluctuaciones en la aproximación gaussiana

La magnetización inducida por fluctuaciones, $\Delta M(\varepsilon, h)$, se define como[6, 192, 195]

$$\Delta M(\varepsilon,h) = -\frac{1}{\mu_0 H_{c2}(0)}\left(\frac{\partial\langle\Delta F(\varepsilon,h)\rangle}{\partial h}\right)_{\varepsilon} \tag{A.7}$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y $\langle\Delta F(\varepsilon,h)\rangle$ es la energía libre efectiva debida a fluctuaciones. Por lo tanto, para llegar a conocer la magnetización es necesario conocer anteriormente la energía libre.

La primera propuesta para calcular $\langle\Delta F(\varepsilon,h)\rangle$ en el marco de la aproximación GGL y obtener desde ahí ΔM fue hecha por Schmid para el caso de superconductores masivos en el límite de campo bajo.[186] En este trabajo corrigió de un factor cuatro el cálculo que un año antes había publicado Schmidt[193]. En el caso de un superconductor isotrópico 3D

$$\langle\Delta F^{3D}(\varepsilon,h)\rangle = \frac{k_B T\sqrt{2h}}{8\pi^2\xi^2(0)}2h\sum_n\int dk_z\left[\ln\left(n+\frac{\varepsilon+h+k_z^2\xi^2(0)}{2h}\right)\right.$$
$$\left.+\ln(2h)-\ln\left(\frac{\pi k_B T}{a_0}\right)\right] \tag{A.8}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, k_z el módulo del momento de las fluctuaciones en la dirección del campo y $n = 0, 1,...$ el índice de los niveles de Landau. Este último aparece porque en presencia de un campo magnético, H, el módulo del momento de las fluctuaciones en el plano, κ_{ab} debe ser reemplazado por:

$$\kappa_{ab}^2 \to \frac{4e\mu_0 H}{\hbar}\left(n+\frac{1}{2}\right), \tag{A.9}$$

Bajo un corte en energía total tendríamos

$$\langle\Delta F^{3D}(\varepsilon,h,\varepsilon^c)\rangle = \frac{k_B T\sqrt{2h}}{4\pi^2\xi^3(0)}\int_0^{\sqrt{(\varepsilon^c-\varepsilon)/2h}} dx\left\{2h\left[\ln\Gamma\left(\frac{h+\varepsilon^c}{2h}+x^2\right)-\right.\right.$$
$$\left.\left.-\ln\Gamma\left(\frac{h+\varepsilon}{2h}+x^2\right)\right]+(\varepsilon^c-\varepsilon)\ln(2h)\right\}, \tag{A.10}$$

donde Γ es la función gamma. En el caso de un superconductor 2D (como es el caso del LSCO, por ejemplo) la energía libre en el plano para un superconductor 2D vendría dada por:

$$\langle \Delta F_{ab}^{2D}(\varepsilon, h) \rangle = \frac{k_B T N}{4\pi \xi_{ab}^2(0) s} 2h \sum_{n=0}^{\infty} \left[\ln \left(n + \frac{\varepsilon + h}{2h} \right) + \ln(2h) \right], \quad \text{(A.11)}$$

donde a_0 es la constante de normalización de Ginzburg-Landau, s la longitud de periodicidad entre capas en la dirección c, perpendicular a los planos superconductores, y N el número de planos por longitud de periodicidad.

Como ya se enfatizó en trabajos anteriores para el caso de los superconductores de baja temperatura crítica (LTSC),[196, 197] los efectos electrodinámicos no locales se desprecian en la Ec. (A.9), aunque estos se vuelven más importantes a medida que uno se acerca a H_{c2}. En el caso de los SBT, la Ec. (A.11) sólo funciona bien en el llamado límite de Schmidt y Schmid, cuando $h \ll \varepsilon$, y empieza a fallar para campos $H \sim 0.1 H_{c2}$, probablemente a causa de los relativamente grandes valores de $\xi(0)$. En cambio, en los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) $\xi_{ab}(0)$ es típicamente dos órdenes de magnitud menor que en los LTSC. De esta forma, cabría esperar que los efectos electrodinámicos no locales sean despreciables (en los HTSC) a campos magnéticos aplicados moderados ($H \lesssim 0.5 H_{c2}$). Al aplicar el corte en energía total a la Ec. (A.11) tendríamos:

$$\begin{aligned} \langle \Delta F_{ab}^{2D}(\varepsilon, h, \varepsilon^c) \rangle = \frac{k_B T N}{4\pi \xi_{ab}^2(0) s} \Bigg\{ 2h \Bigg[- \ln \Gamma \left(\frac{h + \varepsilon}{2h} \right) + \\ + \ln \Gamma \left(\frac{h + \varepsilon^c}{2h} \right) \Bigg] + (\varepsilon^c - \varepsilon) \ln (2h) \Bigg\}. \end{aligned} \quad \text{(A.12)}$$

La manera más sencilla de calcular $\langle \Delta F \rangle$ en el caso de un superconductor que presente una transición dimensional 2D-3D, también llamado escenario de Lawrence-Doniach (LD), es extender a este último caso el resultado para el caso 2D expuesto anteriormente. Hikami y Larkin mostraron que las diferentes expresiones, dentro del

marco de la aproximación GGL, para diferentes dimensionalidades tienen el mismo espectro de fluctuaciones en el plano y sólo difieren en el espectro fuera de plano.[198] Por lo tanto, las expresiones de cualquier observable en el plano inducido por fluctuaciones para un superconductor en el límite 2D pueden ser extendidas a una dimensionalidad mayor haciendo las sustituciones

$$\frac{2\pi}{s} \rightarrow \int dk_c \tag{A.13}$$

y

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \omega_{k_c} \tag{A.14}$$

donde ω_{k_c} es el espectro de las fluctuaciones fuera del plano. Como es bien sabido, en el caso de un superconductor monolaminar ω_{k_c} viene dado por

$$\omega_{k_c} = B_{LD}(1 - \cos(k_c s))/2 \tag{A.15}$$

donde $B_{LD} \equiv (2\xi_c(0)/s)^2$ es el llamado parámetro de Lawrence-Doniach, que está relacionado con la dimensionalidad de las fluctuaciones, $\xi_c(0)$ es la amplitud de la longitud de coherencia superconductora fuera del plano y k_c es el módulo del momento asociado a las fluctuaciones en la dirección perpendicular a los planos *ab*. Por lo tanto, haciendo las sustituciones pertinentes, tenemos que la expresión de la energía libre efectiva de un superconductor en el escenario de Lawrence-Doniach bajo un corte en energía total nos queda:

$$\langle \Delta F_{ab}^{LD}(\varepsilon, h, c) \rangle = \frac{k_B T N}{8\pi^2 \xi_{ab}^2(0)} \int_{-\pi/s}^{\pi/s} dk_c \Bigg\{ 2h \Bigg[-\ln \Gamma \left(\frac{\omega_{k_c} + h + \varepsilon}{2h} \right) + \\ + \ln \Gamma \left(\frac{h + c}{2h} \right) \Bigg] + (\varepsilon^c - \omega_{k_c} - \varepsilon) \ln(2h) \Bigg\} \tag{A.16}$$

Es fácil ver que podemos llegar a la expresión del límite 2D (Ec. (A.12)) simplemente aplicando a la Ec. (A.16) la condición $B_{LD} \ll \varepsilon$.

A.2.2. Magnetización debida a fluctuaciones en la aproximación gaussiana

Habiendo calculado $\langle \Delta F \rangle$, con ayuda de la Ec. (A.7), podemos hallar las expresiones del diamagnetismo inducido por fluctuaciones en superconductores monolaminares para los diferentes casos.

Siguiendo aproximadamente el esquema de la sección anterior, podemos escribir, usando como punto de partida la Ec. (A.8), la expresión para el diamagnetismo precursor en el caso de un superconductor isotrópico 3D con corte en energía total

$$\begin{aligned}\Delta M(\varepsilon,h,\varepsilon^c) = \frac{-k_B T\sqrt{2h}}{\pi\phi_0\xi(0)}\int_0^{\sqrt{(\varepsilon^c-\varepsilon)/2h}} dx\Bigg[\frac{\varepsilon^c-\varepsilon}{2h}- \\ +\left(\frac{\varepsilon^c}{2h}+x^2\right)\psi\left(\frac{\varepsilon^c+h}{2h}+x^2\right)+\ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon^c+h}{2h}+x^2\right)+ \\ \left(\frac{\varepsilon}{2h}+x^2\right)\psi\left(\frac{\varepsilon+h}{2h}+x^2\right)-\ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon+h}{2h}+x^2\right)\Bigg]\end{aligned} \tag{A.17}$$

donde ψ es la función digamma. Esta ecuación incluye como caso particular el régimen de Prange sin corte de ningún tipo, donde $\varepsilon, h \ll \varepsilon^c$. Si imponemos esta última condición llegamos a

$$\begin{aligned}\Delta M(\varepsilon,h) = \frac{-k_B T\sqrt{2h}}{\pi\phi_0\xi_0}\int_0^{\infty} dx\Bigg\{-\ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon+h}{2h}+x^2\right)+ \\ +\ln\sqrt{2\pi}+\left(\frac{\varepsilon}{2h}+x^2\right)\left[\psi\left(\frac{\varepsilon+h}{2h}+x^2\right)-1\right]\Bigg\},\end{aligned} \tag{A.18}$$

que es equivalente a la calculada por Prange[199].

Todas estas expresiones para la magnetización inducida por fluctuaciones incluyen como caso particular el régimen de campo bajo (límite de Schmidt y Schmid), para el que ΔM tiene una dependencia lineal con el campo aplicado, H. Esta dependencia implica la ausencia de efectos de campo finito y de efectos dinámicos y electrodinámicos

no locales que originarían un comportamiento no lineal de ΔM con H.

La magnetización inducida por fluctuaciones para un campo magnético finito aplicado perpendicularmente a los planos ab cristalográficos ($H \perp ab$) dentro del modelo de Lawrence-Doniach (LD) con un corte en energía total viene dada por

$$\Delta M_{\perp}^{LD}(\varepsilon, h, \varepsilon^c) = \frac{-k_B T N}{2\pi\phi_0} \int_{-\pi/s}^{\pi/s} dk_c \left[-\frac{\varepsilon^c}{2h} \psi\left(\frac{\varepsilon^c + h}{2h}\right) - \right.$$
$$\ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon + \omega_{k_c} + h}{2h}\right) + \ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon^c + h}{2h}\right) + \qquad (A.19)$$
$$\left. \frac{\varepsilon + \omega_{k_c}}{2h} \psi\left(\frac{\varepsilon + \omega_{k_c} + h}{2h}\right) + \frac{\varepsilon^c - \varepsilon - \omega_{k_c}}{2h} \right].$$

Haciendo $\omega_{k_c} = 0$ (es decir, $\xi_c(0) \ll s$ y, por tanto, $B_{LD} = 0$) en esta expresión se obtiene como caso particular el límite 2D para las fluctuaciones superconductoras en superconductores laminares, es decir,

$$\Delta M_{\perp}^{2D}(\varepsilon, h, \varepsilon^c) = \frac{-k_B T}{\phi_0 s} \left[-\frac{\varepsilon^c}{2h} \psi\left(\frac{\varepsilon^c + h}{2h}\right) - \right.$$
$$\ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon + \omega_{k_c} + h}{2h}\right) + \ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon^c + h}{2h}\right) + \qquad (A.20)$$
$$\left. \frac{\varepsilon + \omega_{k_c}}{2h} \psi\left(\frac{\varepsilon + \omega_{k_c} + h}{2h}\right) + \frac{\varepsilon^c - \varepsilon - \omega_{k_c}}{2h} \right].$$

Asimismo, el régimen de Prange sin corte de ningún tipo en el escenario de Lawrence-Doniach se obtiene cuando $\varepsilon, h \ll \varepsilon^c$. Bajo esta última condición la Ec. (A.19) conduce a

$$\Delta M_{\perp}^{LD}(\varepsilon, h) = \frac{-k_B T}{2\pi\phi_0} \int_{-\pi/s}^{\pi/s} dk_c \left\{ -\ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon + \omega_{k_c} + h}{2h}\right) + \right.$$
$$\left. \ln\sqrt{2\pi} + \frac{\varepsilon + \omega_{k_c}}{2h} \left[\psi\left(\frac{\varepsilon + \omega_{k_c} + h}{2h}\right) - 1 \right] \right\} \qquad (A.21)$$

Nuevamente, en el caso de que $\omega_{k_c} = 0$ se tendría la expresión para $\Delta M_\perp$ en el régimen de Prange sin corte para un superconductor monolaminar 2D.

Estas expresiones para la magnetización inducida por fluctuaciones para campos magnéticos finitos también incluyen el límite de campo bajo, que se obtiene aplicando la condición $h \ll \varepsilon, \varepsilon^c, B_{LD}$. En este límite, las Ecs. (A.19) y (A.21) se escribirían como

$$\Delta M_\perp^{LD}(\varepsilon, h, \varepsilon^c) = \frac{-k_B T h}{6\phi_0 s}\left[\frac{1}{\varepsilon}\left(1+\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^{-1/2} - \frac{1}{\varepsilon^c}\right] \tag{A.22}$$

para el corte en energía total y

$$\Delta M_\perp^{LD}(\varepsilon, h) = \frac{-k_B T}{6\phi_0 s}\frac{h}{\varepsilon}\left(1+\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^{-1/2}, \tag{A.23}$$

para el límite de Schmidt y Schmid de las fluctuaciones superconductoras en un superconductor laminar sin ningún corte.[200] Como en los casos anteriores, haciendo $B_{LD} = 0$, las Ecs. (A.22) y (A.23) se reducen al límite de Schmidt para el caso 2D de un superconductor monolaminar. Evidentemente, la Ec. (A.23) puede obtenerse a partir de la Ec. (A.22) imponiendo que $\varepsilon \ll \varepsilon^c$.

Por otra parte, a partir de la expresión general (A.19) se puede obtener el límite 3D haciendo $\xi_c \gg s$. Si, además, se hace el cambio de variable $k_c \to x\sqrt{2h}/\xi_{ab}(0)$, para el caso en el que el campo aplicado es perpendicular a los planos ab ($H \perp ab$), se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta M_\perp^{3D}(\varepsilon, h, \varepsilon^c) = \frac{-k_B T \gamma \sqrt{2h}}{\pi\phi_0 \xi_{ab}(0)} \int_0^{\sqrt{(\varepsilon^c-\varepsilon)/2h}} dx \left[\frac{\varepsilon^c-\varepsilon}{2h} - \right. \\ \left(\frac{\varepsilon^c}{2h}+x^2\right)\psi\left(\frac{\varepsilon^c+h}{2h}+x^2\right) + \ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon^c+h}{2h}+x^2\right) + \\ \left.\left(\frac{\varepsilon}{2h}+x^2\right)\psi\left(\frac{\varepsilon+h}{2h}+x^2\right) - \ln\Gamma\left(\frac{\varepsilon+h}{2h}+x^2\right)\right]\end{aligned} \tag{A.24}$$

que, salvo el factor $\gamma \equiv \xi_{ab}/\xi_c$, es igual a la Ec. (A.17) (el caso 3D isotrópico). Imponiendo además la condición $h \ll \varepsilon^c, \varepsilon$ se

obtiene la expresión en el régimen de Schmidt para superconductores anisotrópicos 3D bajo un corte en energía total,

$$\Delta M_{\perp}^{3D}(\varepsilon, h, c) = \frac{-k_B T h}{6\pi\phi_0\xi_c(0)} \left(\frac{\operatorname{atan}\sqrt{\frac{\varepsilon^c-\varepsilon}{\varepsilon}}}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\operatorname{atan}\sqrt{\frac{\varepsilon^c-\varepsilon}{\varepsilon^c}}}{\sqrt{\varepsilon^c}} \right) \tag{A.25}$$

Si en esta expresión se hace tender $\varepsilon^c \to \infty$, o bien en la Ec. (A.23) se hace $B_{LD} \gg 1$ ($\xi_c(0) \gg s$), se obtiene la expresión de ΔM sin corte en el límite de Schmidt para superconductores anisotrópicos 3D

$$\Delta M_{\perp}(\varepsilon, h) = \frac{-\gamma k_B T h}{12\phi_0\xi_{ab}(0)} \varepsilon^{-1/2} \tag{A.26}$$

El caso isotrópico se obtiene haciendo $\xi_{ab}(0) = \xi_c(0) = \xi(0)$.

Por otro lado, la magnetización inducida por fluctuaciones en materiales anisotrópicos cuando $H \parallel ab$ se puede obtener a partir de la expresión del caso isotrópico a través de la transformación de escala:

$$\Delta M(\varepsilon, h, \theta) = \gamma a(\theta) \Delta M_{iso}(\varepsilon, h a(\theta)) \tag{A.27}$$

siendo θ el ángulo entre el campo magnético externo y la dirección c cristalográfica y $a(\theta) \equiv \sqrt{\cos^2\theta + \gamma^{-2}\operatorname{sen}^2\theta}$. Esta transformación se debe a Klemm y Clem [201], y fue generalizada por Blatter [202] y por Hao y Clem [115] para distintos observables y diferentes regiones del diagrama de fases $H - T$. En particular, es aplicable a la región de fluctuaciones por encima de T_{c0}.[202] A partir de la relación (A.27) se obtiene directamente la expresión

$$\Delta M_{\parallel}(\varepsilon, h) = \frac{1}{\gamma} \Delta M_{\perp} \left(\varepsilon, \frac{h}{\gamma} \right) \tag{A.28}$$

donde $\Delta M_{\perp}$ viene dada por la Ec. (A.24). En el límite de campo bajo ($h \ll \varepsilon$) la expresión es lineal en h y se tiene simplemente que

$$\Delta M_{\parallel}(\varepsilon) = \frac{1}{\gamma^2} \Delta M_{\perp}(\varepsilon) \tag{A.29}$$

donde $\Delta M_{\perp}$ viene dada por la Ec. (A.25).

A.3. Escalamiento de la magnetización en la región crítica

Dentro de la región crítica (ver Ecs. (A.2)), la teoría de Ginzburg-Landau predice que $\Delta M_\perp(T,H)$ sigue un comportamiento de escala en la zona reversible, cumpliéndose que $m_\perp = f_\perp(\tau_\perp)$ respecto a las variables[203, 204]

$$\tau_\perp(H,T) = \frac{T - T_c^\perp(H)}{(HT)^y}, \tag{A.30a}$$

$$m_\perp(H,T) = \frac{\Delta M_\perp(H,T)}{(HT)^y}, \tag{A.30b}$$

siendo $T_c^\perp(H) = T_c(0)[1 - H/H_{C2}^\perp(0)]$ e y una constante relacionada con la dimensionalidad del material que dependiendo de si el material es 2D o 3D toma como valores $y = 1/2,\ 2/3$, respectivamente. En el caso 2D, cuando $\gamma >> 1$, la respuesta del material al aplicarle un campo magnético paralelo a los planos superconductores ($H \parallel ab$) es despreciable, pero en el caso 3D ($y = 2/3$) es una magnitud susceptible de ser medida y, por tanto, escalable a través de las ecuaciones

$$\tau_\parallel(H,T) = \frac{T - T_c^\parallel(H)}{(HT)^{2/3}}, \tag{A.31a}$$

$$m_\parallel(H,T) = \frac{\Delta M_\parallel(H,T)}{(HT)^{2/3}}. \tag{A.31b}$$

De igual forma que $\Delta M_\parallel$ y $\Delta M_\perp$ están relacionadas a través de la Ec. (A.28), también lo están las funciones de escala $m_\perp = f_\perp(\tau_\perp)$ y $m_\parallel = f_\parallel(\tau_\parallel)$. Si en las Ecs. (A.30) (con $y = 2/3$) sustituimos $H \to H/\gamma$ obtenemos

$$f_\perp[\tau_\perp(H/\gamma,T)] = \frac{\Delta M_\perp(H/\gamma,T)}{(HT)^{2/3}}\gamma^{2/3} \tag{A.32}$$

y

$$\tau_\perp(H/\gamma,T)=\frac{T-T_c^\perp(H/\gamma)}{(HT)^{2/3}}\gamma^{2/3}=\frac{T-T_c(0)\left(1-\frac{H}{\gamma H_{c2}^\perp}\right)}{(HT)^{2/3}}\gamma^{2/3}. \tag{A.33}$$

Por un lado, utilizando la Ec. (A.28) obtenemos

$$f_\perp[\tau_\perp(H/\gamma,T)]=\frac{\gamma\Delta M_\parallel(H,T)}{(HT)^{2/3}}\gamma^{2/3}=\frac{\Delta M_\parallel(H,T)}{(HT)^{2/3}}\gamma^{5/3}, \tag{A.34}$$

es decir,

$$f_\perp[\tau_\perp(H/\gamma,T)]=f_\parallel[\tau_\parallel(H,T)]\gamma^{5/3}. \tag{A.35}$$

Si en la Ec. (A.33) utilizamos que $H_{c2}^\parallel=\gamma H_{c2}^\perp$ tenemos que

$$\tau_\perp(H/\gamma,T)=\frac{T-T_c(0)\left(1-\frac{H}{H_{c2}^\parallel}\right)}{(HT)^{2/3}}\gamma^{2/3}, \tag{A.36}$$

es decir,

$$\tau_\perp(H/\gamma,T)=\tau_\parallel(H,T)\gamma^{2/3}. \tag{A.37}$$

Combinando las Ecs. (A.35) y (A.37) llegamos a la relación entre ambos escalamientos

$$m_\parallel=f_\parallel(\tau_\parallel)=\frac{f_\perp(\tau_\parallel\gamma^{2/3})}{\gamma^{5/3}}. \tag{A.38}$$

Índice de figuras

2.1. Estructura cristalográfica del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. 30

2.2. Estructura cristalográfica del $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ortorrómbico. La transferencia de carga en estos compuestos se realiza desde las cadenas de CuO a los planos de CuO_2. 31

2.3. Diagrama de fases de los superconductores de alta temperatura crítica. p representa el número de huecos por plano de CuO_2; para el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ $p = x$. Nótese la *forma de campana* de la dependencia de T_c con p y la temperatura del pseudogap, T^*, en uno de los diversos escenarios propuestos (ver Ref. [73] para más información sobre las diferentes propuestas). . . . 34

2.4. Variación de la temperatura crítica del $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ con la cantidad de oxígeno, y, para diferentes niveles de dopado con Ca, x. (a) Para $x = 0.10$ según la Ref. [74] (b) Para $x = 0.20$, donde los datos representados por ○ pertenecen a la Ref. [74] y los datos representados por △ pertenecen a la Ref. [77]. Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo. 35

2.5. Esquema de las rampas de calentamiento y enfriamiento utilizadas para el calcinado de las muestras de LSCO e YBCO dopado con Ca. 38

3.1. (a) Imagen de microscopía de barrido de electrones de la muestra Ca-10 sobre la que se hizo el análisis EDX. Se muestran recuadradas las diferentes zonas donde se realizaron los microanálisis. (b) Ejemplo de espectro encontrado a partir de estos microanálisis EDX en una de las zonas analizadas. 42

3.2. (a), (b), (c), (d) y (e) patrones de difracción de rayos x para diferente número de recocidos de la muestra Ca-15. La posición de los picos de difracción coincide en todas las medidas, indicando que tienen la misma composición química promedio. Un detalle de esto se puede observar en los paneles que acompañan a cada figura, en los que se muestra una ampliación alrededor de los picos (123) y (213). En este detalle se puede observar cómo ambos picos se van resolviendo paulatinamente, a la vez que se intuye el desdoblamiento de las componentes Cu-$K_{\alpha 1}$ y Cu-$K_{\alpha 2}$ (ver texto principal para más detalles). Se ha normalizado la intensidad de la señal por el valor del pico (110). 44

3.3. Resultados de las medidas de difracción de rayos x en (a) la muestra L-10/1 y (c) la muestra L-10/2. Los patrones de difractometría de rayos x en ambas muestras son casi indistinguibles uno del otro. Sin embargo, el correspondiente a la muestra L-1/2, (con menos procesos de cocido y molido) presenta líneas con mayor anchura, suministrando una primera indicación de una distribución más inhomogénea de Sr. Esto se ilustra en (b) y (d), que muestran detalles de las componentes Cu-$K_{\alpha 1}$ y Cu-$K_{\alpha 2}$ del pico (220) [indicado con una flecha en (a) y (b)] para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente. 46

3.4. Imágenes de microscopía de barrido de electrones de las dos muestras estudiadas. El diámetro promedio de grano estaba en torno a 5 μm para la muestra L-10/1 y 1 μm para la muestra L-10/2. Estas longitudes son mucho mayores de la amplitud de la longitud de coherencia superconductora, pero en el caso de la muestra L-10/2 es del orden de la longitud de penetración en el plano. 47

3.5. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura enfriando en ausencia (ZFC) (•) y en presencia (FC) (∘) de campo, medida a bajo campo magnético aplicado ($\sim$ 0.5 mT), donde la línea continua representa la derivada de χ^{FC} respecto a la temperatura para (a) la muestra Ca-10 y (b) la muestra Ca-15. . . . 49

3.6. (a) y (b) Medidas a bajo campo aplicado de las muestras Ca-20 y Ca-40, respectivamente. La susceptibilidad en función de la temperatura medida enfriando en ausencia y en presencia de campo se representa por (•) y (∘), respectivamente. Las medidas se realizaron a bajo campo magnético aplicado ($\sim$ 0.5 mT). La línea continua representa la derivada de χ^{FC} respecto a la temperatura. 50

3.7. Vista general de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura enfriando en ausencia y en presencia de campo medida con una amplitud de campo magnético aplicado muy pequeña ($\sim$ 0.5 mT), junto con la derivada de χ^{FC} respecto a la temperatura (líneas continuas) para (a) la muestra L-10/1 y (b) la muestra L-10/2. Se puede ver en (b) que la anchura de la transición a media altura, ΔT_c, no tiene en cuenta su distribución marcadamente asimétrica, por lo que es necesario acudir a otros parámetros para definirla (ver texto principal para más detalles). 52

3.8. Detalle de las curvas de χ^{FC} de la Fig. 3.7 alrededor de $\overline{T}_c$. El diferente comportamiento alrededor de $\overline{T}_c$ en las muestras de LSCO estudiadas se observa claramente: donde el L-10/1 presenta una relativamente bien definida transición diamagnética, la muestra l-10/2 es diamagnética hasta una temperatura, $T_c^{\max}$, cercana a la mayor temperatura crítica de la familia del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($\sim$ 38 K). 53

4.1. Esquema del MPMS XL usado en nuestras medidas. En él se pueden observar el imán superconductor, el sistema de detección y la cámara donde es introducida la muestra (extraída del manual de Quantum Design). . 56

4.2. Diferentes portamuestras utilizados durante la elaboración de esta Tesis. (a) Muestra L-10/1 en la cápsula de gelatina donde fue medida. En este caso la cantidad de algodón utilizado fue muy pequeña, lo justo para taponar el agujero. (b) Muestra de $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$ en una pajita con teflón preparada para medir con el campo aplicado perpendicular a los planos *ab* ($H \perp ab$). (c) y (d) Muestra de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ en un portamuestras de cuarzo preparada para medir con $H \parallel ab$ y $H \perp ab$, respectivamente 60

4.3. Esquema de la susceptibilidad magnética del oxígeno en función de la temperatura. En este esquema pueden distinguirse las diversas transiciones entre las diferentes fases y cambios de estado del oxígeno.[82, 83] 63

4.4. Medida del momento magnético frente al tiempo para una muestra de LSCO con $x = 0.15$ bajo un campo magnético aplicado de 1 T. Nótese la *oscilación* en la señal medida debida a la estabilización por parte del magnetómetro de la temperatura alrededor de 45 K. . . 66

4.5. Medidas a 5 T del momento magnético de la muestra L-15 frente al tiempo. El tiempo de medida corresponde al tiempo transcurrido desde el último purgado a 250 K. Las medidas cubren el intervalo desde 20 K hasta 95 K. A 20 K puede observarse cómo la señal de oxígeno se confunde con el ruido de la medida, mientras que a 95 K es inexistente, pues ha cambiado a fase gaseosa. 67

4.6. (a) Contribución del oxígeno en función del tiempo con un campo magnético aplicado de 5 T en la muestra de L-15. (b) Variación de la señal magnética del oxígeno por unidad de tiempo en función de la temperatura, dentro de la zona lineal, para la misma medida. Compárese con la Fig. 4.3. En concreto, la posición de los picos debidos a las transiciones γ - β y el cambio de fase del oxígeno con los picos encontrados en esta figura. 68

4.7. (a) Susceptibilidad másica del oxígeno según la Ref. [84] para diferentes muestras (ver dicha referencia para más información acerca de dichas muestras). La recta representa el mejor ajuste a los datos. (b) Número estimado de moles de oxígeno que entra por unidad de tiempo, $\Delta n/\Delta t$, para diferentes temperaturas. 69

4.8. Caudal de oxígeno calculado a partir del suavizado de los datos de la Fig. 4.4. 71

4.9. Variación del momento magnético con el tiempo en una muestra patrón de paladio montada en un portamuestras de cuarzo ultrapuro. 72

4.10. Relación, en %, entre la señal atribuida al oxígeno y la señal total para la muestra L-15 en los alrededores de la transición $\beta - \gamma$, donde se espera que la contribución del oxígeno sea mayor, transcurridos 100 min desde el último purgado. La línea discontinua es sólo una ayuda para el ojo. 74

4.11. Momento magnético en función de la temperatura para la muestra L-15 medida con un campo aplicado de 5 T como ejemplo de medida con purgados intermedios sin corregir. Se observa el escalón, δm, a sustraer. 75

4.12. Comparación en la muestra L-10/1, entre una medida típica sin purgados intermedios, donde se observa claramente el pico asociado al oxígeno, y otra con purgados intermedios y corregida, donde la contribución del oxígeno es inobservable. La región sombreada corresponde al diamagnetismo debido a las fluctuaciones por encima de la temperatura crítica. La línea continua corresponde a la debida a la magnetización de fondo. En el panel interior se muestra un detalle alrededor de la transición $\beta - \gamma$. Nótese cómo la señal de oxígeno afecta a la determinación de T^c. 77

4.13. Comparación entre la señal del oxígeno y el diamagnetismo precursor a una temperatura reducida dada en la muestra L-10/1. (a) Detalle de las curvas presentadas en la Fig. 4.12(a), donde se esquematizan los parámetros usados en la comparación entre la señal del oxígeno y la señal debida a las fluctuaciones. (b) Relación entre la señal del oxígeno y el diamagnetismo precursor a una temperatura reducida $\varepsilon = 0.1$. 78

4.14. Momento magnético en función del tiempo en $T = 55$ K para la muestra L-15 medida bajo diferentes campos magnéticos aplicados. Se puede observar la dependencia lineal de la magnetización con el campo aplicado. . . . 79

5.1. Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado en las muestras de LSCO estudiadas. Nótese que la diferencia en los valores del mínimo de $M(H)_T$ es de aproximadamente un orden de magnitud entre ambas muestras. 85

5.2. Algunos ejemplos de las medidas de las isotermas de la magnetización obtenidas en las muestras L-10/1 y L-10/2 a bajos campos magnéticos reducidos, $H/H_{c2}(0) \ll 1$. Se puede observar que el comportamiento de estas isotermas difiere dramáticamente de una muestra a la otra, principalmente a temperaturas menores que $\overline{T}_c$. El pronunciado mínimo a campos bajos corresponde al campo crítico inferior (H_{c1}). En la muestra L-10/2 se puede ver un desplazamiento de este mínimo a campos más altos y un redondeo del mismo. 86

5.3. (a) y (b) Amplitud máxima de la magnetización (en valor absoluto) para cada una de las isotermas, en temperatura reducida, para las que se observa un mínimo para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a las derivadas respecto de la temperatura (en unidades arbitrarias) de la susceptibilidad medida a bajos campos magnéticos (ver Fig. 3.7). Nótese que la dependencia en temperatura reducida de M_{min} se corresponde con la anchura de $d\chi^{FC}/dT$ de cada muestra. 87

5.4. (a) y (b) Medidas de magnetización frente a la temperatura para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente, para todos los campos medidos. Las curvas se muestran en la escala de las fluctuaciones, es decir para $T \geq T_c$. Obsérvese el cambio de escala entre una muestra y otra. En la muestra L-10/2 se observa una amplitud mucho mayor que para la muestra L-10/1 (más detalles en el texto principal). 88

5.5. (a) y (b) Medidas de magnetización frente a la temperatura para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente, con un campo magnético aplicado de 0.1 T. Compárese el redondeo existente por encima de la temperatura de transición entre las dos muestras; mucho mayor para la muestra más inhomogénea, L-10/2, que para la muestra L-10/1. 89

6.1. Dependencia de la magnetización con la temperatura para un campo magnético aplicado de 5 T en la muestra L-10/1. Las líneas continuas corresponden al ajuste y extrapolación de la contribución de fondo. Se muestran varios ajustes a diferentes regiones, variando tanto la temperatura límite inferior a la que se realiza el ajuste (a), como la temperatura superior, (b). 95

6.2. Dependencia de la magnetización con la temperatura para un campo magnético aplicado de 5 T en la muestra L-10/2. Las líneas continuas corresponden al ajuste y extrapolación de la contribución de fondo. Se muestran varios ajustes a diferentes regiones, variando tanto la temperatura límite inferior a la que se realiza el ajuste (a), como la temperatura superior, (b). Se indican también las temperaturas correspondientes a $2\overline{T}_c$ y $3\overline{T}_c$. 96

6.3. Dependencia de la magnetización con la temperatura para (a) la muestra L-10/1 y (b) la muestra L-10/2. Las líneas continuas representan la contribución de la magnetización de fondo usada tras ajustar entre $4\overline{T}_c$ y $6\overline{T}_c$ para ambas muestras. 97

6.4. (a) y (b) Medidas de la magnetización en función del campo magnético aplicado para diferentes temperaturas para las muestras 1 y 2, respectivamente. Nótese el diferente comportamiento de los mínimos asociados a ambas muestras (ver texto principal para más detalles). 98

6.5. (a) y (b) Susceptibilidad normalizada por la temperatura frente a la temperatura reducida para diferentes campos magnéticos aplicados para las muestras L-10/1 y L-10/2, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a la teoría GGL calculada en el límite de campos altos (Ec. (A.20)). Nótese cómo, en el caso de la muestra L-10/1, un campo magnético de 5 T es capaz de frustrar la influencia de las inhomogeneidades (ver, más adelante, la Ec. (7.1)). 101

7.1. (a) Esquema de un diagrama de fases para una muestra inhomogénea que tiene asociada (b) una distribución de inhomogeneidades de T_c gaussiana. Las áreas rayadas representan el ensanchamiento de las líneas de $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$ debido a la distribución de T_c. 113

7.2. Esquema, no a escala, de la magnetización frente al campo para $T < T_c$ en el que se pueden ver las diferente regiones que se mencionan en el texto. 115

7.3. (a) Esquema de un grano de un superconductor anisotrópico con la dirección perpendicular a los planos ab formando un ángulo θ con la dirección del campo magnético H en el que está inmerso. (b) Esquema de un conjunto de granos aleatoriamente orientados e inmersos en un campo magnético H. 119

7.4. Esquema cualitativo de la influencia de las inhomogeneidades de origen químico en la distribución final de T_c para un compuesto subdopado (a) en el caso de una distribución de inhomogeneidades estrecha y (b) en el caso de una distribución cercana al régimen no lineal de $T_c(x)$ y lo suficientemente ancha como para superar el nivel óptimo de dopado. 121

7.5. (a) Diamagnetismo precursor en función del campo magnético de la muestra L-10/1 para varias temperaturas alrededor de $\overline{T}_c$. (b) Las líneas corresponden a la Ec. (7.21) evaluada numéricamente usando una distribución de inhomogeneidades de T_c, $\delta(T_c)$, gaussiana (representada en el panel interior en unidades arbitrarias). Nótese que para esta muestra, con una $\delta(T_c)$ simétrica, H_{up} decrece al incrementar la temperatura de las correspondientes isotermas. 124

7.6. (a) Dependencia con el campo magnético del exceso de magnetización isotermo para la muestra L-10/2 alrededor de $\overline{T}_c$. La línea discontinua une los puntos de las diferentes isotermas donde se encuentra H_{up}. En contraste con los resultados para la muestra L-10/1 (Fig. 7.5), en esta muestra H_{up} crece a medida que se incrementa la temperatura de su correspondiente isoterma. (b) Las líneas continuas corresponden a la Ec. (7.21) evaluada con la distribución de T_c mostrada en el panel interior (en unidades arbitrarias). Al comparar esta curva con la de la Fig. 7.7, se puede ver cómo el incremento de H_{up} es una consecuencia de la distribución ligeramente asimétrica de T_c, que tiene un pequeño máximo a una T_c mayor que $\overline{T}_c$ señalada con una flecha (ver el texto principal para más detalles). . . 125

7.7. Las líneas continuas son el producto de evaluar la Ec. (7.21) con la distribución de T_c mostrada en el panel interior (en unidades arbitrarias). En este caso, a pesar de ser extremadamente ancha, al tratarse de una distribución simétrica respecto a $\overline{T}_c$ el valor de H_{up} decrece al aumentar la temperatura (más detalles en el texto principal). 126

7.8. (a) y (c): detalle de la dependencia de $\Delta M(H)_T$ cuando $H < H_{up}$ para temperaturas por encima de $\overline{T}_c$ en las dos muestras estudiadas. Las líneas discontinuas son ajustes a una ley de potencias. En (b) y (d) se muestran los resultados a campos bajos (líneas continuas) de aplicar la Ec. (7.21). A pesar de la simplicidad del modelo utilizado para la distribución de las inhomogeneidades de T_c en ambas muestras, puede verse que el método propuesto para corregir la magnetización del efecto de dichas inhomogeneidades explica razonablemente bien las medidas experimentales. 128

7.9. Esquema explicativo de cómo la presencia de inhomogeneidades de T_c afecta al diamagnetismo precursor para pequeñas amplitudes de campo magnético y cerca de $\overline{T}_c$. En este ejemplo, la línea discontinua es la isoterma calculada para la muestra L-10/1 a 29 K usando la Ec. (7.17) 129

7.10. a) y (b) Susceptibilidad normalizada por la temperatura frente a la temperatura reducida para diferentes campos magnéticos aplicados para las muestras 1 y 2, respectivamente. Las líneas continuas corresponden a la teoría GGL para un campo finito aplicado (línea roja) y en el límite de campos bajos (línea negra). Las áreas rayadas fueron calculadas a partir de la Ec. (7.1) para la muestra L-10/1 y de la Ec. (7.2) para la muestra L-10/2 y aproximan la temperatura máxima de la región completamente inhomogénea. Las líneas discontinuas surgen de aplicar la Ec. (7.21) junto con las distribuciones de inhomogeneidades de T_c mencionadas en el texto principal. 131

8.1. (a), (b), (c) y (d) dependencia del momento magnético con la temperatura para las muestras Ca-10, Ca-15, Ca-20 y Ca-40, respectivamente, bajo un campo magnético aplicado de 1 T. Se puede apreciar un comportamiento diferente en el estado normal dependiendo del nivel de dopaje. 136

8.2. (a) y (b) dependencia del momento magnético con la temperatura para varios campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15, respectivamente. Las líneas continuas son el ajuste a la contribución de fondo. Las flechas indican el rango de ajuste de dicha contribución. La función de ajuste utilizada fue lineal, con una débil componente hiperbólica (Ec. (6.3)), en el caso de la muestra Ca-10, y de tipo Curie-Weiss (Ec. (6.4)) en el caso de la muestra Ca-15. 137

8.3. (a) y (b) medidas de la magnetización en función de la temperatura para varios campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15. Las líneas continuas representan el ajuste a la contribución de la magnetización de fondo. Las flechas indican el límite inferior de temperaturas de la región de ajuste. Es importante recalcar que dicha región de ajuste está lo suficientemente alejada de $\overline{T}_c$ como para despreciar cualquier influencia que pudiera tener sobre las fluctuaciones superconductoras. Nótese la importante contribución tipo Curie que se observa en las medidas de la muestra Ca-15, en contraposición a lo que se observa en la muestra Ca-10. 138

8.4. (a) y (b) variación del momento magnético con la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados en las muestras Ca-20 y Ca-40, respectivamente. Las líneas continuas representan el ajuste a la contribución de fondo. Las flechas indican la región de ajuste. Las funciones de ajuste utilizadas se corresponden a la Ec. (6.3) para la muestra Ca-20 y a la Ec. (6.4) para la muestra Ca-40. 139

8.5. (a) y (b) magnetización en función de la temperatura bajo un campo aplicado de 1 T para las muestras Ca-10 y Ca-15, respectivamente. El ajuste a la contribución de la magnetización de fondo está representado por las líneas continuas. Las flechas señalan el límite inferior de temperaturas de la región de ajuste. Se puede observar cómo dicha región de ajuste está lo suficientemente alejada de $\overline{T}_c$ como para despreciar cualquier influencia que pudiera tener sobre las fluctuaciones superconductoras. 140

8.6. (a) y (b) Susceptibilidad normalizada por la temperatura absoluta en función de la temperatura reducida para varios campos aplicados para las muestras Ca-10 y Ca-15, respectivamente. Las líneas discontinuas son el resultado de la comparación con la teoría GGL en el límite de campos bajos (Ec. (A.22)), las líneas continuas provienen de introducir los valores obtenidos de la comparación anterior en la Ec. (A.19). El área rayada señala la región donde la contribución de las inhomogeneidades deja de ser importante de acuerdo a la Ec. (7.1). 142

8.7. (a) y (b) Diamagnetismo precursor normalizado por la temperatura absoluta y el campo magnético aplicado en función de la temperatura reducida para varios campos para las muestras sobredopadas Ca-20 y Ca-40, respectivamente. La línea discontinua es el resultado de la comparación con la Ec (A.22) en el límite de campos bajos, la línea continua proviene de usar los valores de los parámetros obtenidos del ajuste anterior en la Ec. (A.19). El área rayada indica aproximadamente la temperatura reducida a partir de la cual se espera que la contribución de las inhomogeneidades sea despreciable. 143

11.1. Estructura del compuesto ternario $BaFe_2As_2$ donde pueden observarse la coordinación tetraédrica de los átomos de Fe con los de As y la distribución de las diferentes capas. 154

11.2. Esquema del diagrama de fases de los pnicturos donde se ven las diferentes transiciones estructurales, T_e, magnéticas, T_N, y superconductoras, T_c. Nótese la zona de coexistencia entre el antiferromagnetismo y la superconductividad. 156

11.3. Medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ tras haber enfriado en presencia (FC) y en ausencia de campo (ZFC). Las curvas están ya corregidas respecto a los efectos demagnetizantes. La línea continua representa la derivada de la susceptibilidad con la temperatura (ver texto principal para más detalles). Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo. 160

11.4. Detalle de las medidas del momento magnético en función de la temperatura para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ con el campo magnético aplicado a) perpendicular a los planos *ab* y b) paralelo a los planos *ab*. Las líneas continuas representan la magnetización de fondo. Las medidas se realizaron enfriando en ausencia (•) y en presencia (◦) de campo. Nótese el redondeo producido por las FPO. 162

11.5. Medida del momento magnético en función de la temperatura enfriando en ausencia de campo para el monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ con el campo magnético aplicado en las dos direcciones cristalográficas principales. Las líneas continuas representan la magnetización de fondo. Es apreciable el redondeo producido por las fluctuaciones del parámetro de orden. 163

11.6. Fotografías de las muestras de a) $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$ y b) $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$ 166

11.7. Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura a campo bajo, enfriando en ausencia y en presencia de campo de los monocristales de a) $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$ y b) $BaFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$. La línea continua representa la derivada de χ^{ZFC} con la temperatura. Las medidas fueron realizadas con $H \perp ab$. Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo. 167

11.8. Detalle alrededor de $\overline{T}_c$ de las medidas de $m(T)$ a diferentes campos aplicados, enfriando en ausencia ($\bullet$) y en presencia ($\circ$) de campo para poder delimitar la zona reversible. (a) y (b) Medidas en la muestra Ni-10 con el campo magnético aplicado perpendicular y paralelamente a los planos *ab*, respectivamente. (c) y (d) Medidas en la muestra Ni-15 con $H \perp ab$ y $H \parallel ab$, respectivamente. Las líneas continuas representan la contribución de la magnetización de fondo. Las líneas discontinuas sólo son una ayuda para el ojo. 169

11.9. Medida del momento magnético en función de la temperatura enfriando en ausencia de campo para las muestras (a) Ni-10 y (b) Ni-15. El campo magnético se aplicó siguiendo las dos direcciones cristalográficas principales. Las líneas continuas representan la magnetización de fondo. Es apreciable el redondeo producido por las fluctuaciones del parámetro de orden. 170

11.10Escalamientos de la magnetización del monocristal de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ en la región crítica para $H \perp ab$ (a) y $H \parallel ab$ (b). La línea continua de color azul representa la función de escala *experimental* para $H \perp ab$, mientras que la línea roja discontinua representa la función de escala obtenida a través de la Ec. (A.38). 171

11.11Detalle, alrededor de T_c, de la dependencia de la magnetización frente a la temperatura para varios campos magnéticos aplicados en las principales direcciones cristalográficas. 172

11.12Diagrama de fases de $H-T$ del $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ para (a) $H \perp ab$ y (b) $H \parallel ab$. Se muestran $H_{c2}(T)$ (línea continua) y los límites de la región crítica dada por las Ecs. (A.3) y (A.2b) representados por las líneas discontinuas. Los puntos representan el límite inferior de la región reversible. 173

11.13Escalamientos de la magnetización en la región reversible para las muestras de Ni-10 y Ni-15 para algunos campos magnéticos aplicados con $H \perp ab$ y $H \parallel ab$. A modo de comprobación, se han representado para la muestra de Ni-10 la función de escala *experimental* para $H \perp ab$ (línea continua azul) y la función de escala *teórica* (línea roja discontinua) obtenida a través de la Ec. (A.38). 175
11.14Comparación de los resultados experimentales con la teoría GGL para las muestras con $x = 0.10$ y 0.15 para campos aplicados perpendicular y paralelamente a los planos ab. Las curvas teóricas y los datos experimentales asociados a ellas siguen un mismo código de colores. 176
11.15(a) y (b) Diagrama de fases de $H - T$ para la muestras dopada con Ni-10 para $H \perp ab$ y $H \parallel ab$, respectivamente. (c) y (d) Diagrama de fases de $H - T$ para la muestras dopada con Ni-15 para $H \perp ab$ y $H \parallel ab$, respectivamente. Se muestran $H_{c2}(T)$ (línea continua) y los límites de la región crítica dada por las Ecs. A.3 y A.2b representados por las líneas discontinuas. Los puntos representan el límite inferior de la región reversible obtenido de la Fig. 11.8. 177

Índice de cuadros

3.1. Resultados promedio de las medidas de espectroscopía EDX en diferentes zonas de la muestra Ca-10. Compárense estos valores con la proporción estequiométrica ideal esperada. Nótese el excelente acuerdo entre lo medido y lo esperado excepto para el caso del oxígeno, para el que dicha técnica presenta problemas de sobrestimación. 43

3.2. Valores de los principales parámetros que surgen en la descripción fenomenológica del diamagnetismo sobre la transición superconductora medidos en las muestras de Ca-YBCO y LSCO estudiadas. Los valores de y para el Ca-YBCO se han estimado a partir de la Ec. (2.2) (ver texto principal para más detalles). 51

7.1. Valores de los principales parámetros que surgen en la descripción fenomenológica del diamagnetismo sobre $\overline{T}_c$ hallados en las muestras de LSCO estudiadas. Los valores del campo crítico superior provienen de la comparación con la teoría GGL. 133

8.1. Valores de los principales parámetros con los que se explica fenomenológicamente el diamagnetismo precursor en las muestras de Ca estudiadas a través de la teoría GGL. 144

11.1. Valores de los principales parámetros que surgen al comparar la teoría de Ginzburg-Landau en la aproximación gaussiana con los datos experimentales mostrados para los diferentes monocristales (ver texto principal para más detalles). 178

Bibliografía

[1] A. Einstein, *Theoretical remark on superconductivity of metals*, Gedenkboek aangeb. aan H. Kamerlingh Onnes, eaz. Leiden, E. IJdo, 435 (1922), traducido al inglés por B. S. Schmekel y disponible en arXiv:physics/0510251v2.

[2] Ver, por ejemplo, M. R. Norman, *The challenge of unconventional superconductivity*, Science, **332**, 196 (2011), y sus referencias.

[3] Ver, por ejemplo, M. Tinkham, *Introduction to superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1996), cap. 4.

[4] Ver, por ejemplo, P. A. Lee, N. Nagaosa y X.-G. Wen, *Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity*, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006), y sus referencias.

[5] J. P. Gollub, M. R. Beasley, R. S. Newbower y M. Tinkham, *Observation of enhanced diamagnetism above T_c in indium due to thermodynamic fluctuations*, Phys. Rev. Lett. **22**, 1288 (1969).

[6] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1996), Cap. 8.

[7] Para un artículo de revisión y referencias tempranas ver, e.g., F. Vidal y M. V. Ramallo en *The Gap Symmetry and Fluctuations in High-Tc Superconductors*, Vol. 371 de NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, Eds. J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna and S.A. Wolf, (Plenum, New York, 1998), p.443.

[8] C. Carballeira, J. Mosqueira, A. Revcolevschi y F. Vidal, *First observation for a cuprate superconductor of fluctuation-induced*

diamagnetism well inside the finite-magnetic-field regime, Phys. Rev. Lett. **84**, 3157 (2000).

[9] Para un artículo de revisión y anteriores referencias acerca de la influencia de las inhomogeneidades de T_c con longitudes características grandes (mayores que la amplitud de la longitud de coherencia superconductora) sobre los efectos de redondeo de distintas magnitudes alrededor $\overline{T}_c$ en los cupratos superconductores ver F. Vidal, J.A. Veira, J. Maza, J. Mosqueira y C. Carballeira, en *Material Science, Fundamental Properties and Future Electronic Applications of Hig-T_c Superconductors*, Eds. S.L. Dreschler y T. Mishonov (Kluver, Dordrech, 1999), p.289; una versión algo más ampliada se encuentra disponible en arXiv:cond-mat/0510467v1.

[10] A. Lascialfari, A. Rigamonti, L. Romanò, A. A. Varlamov e I. Zucca, *Precursor diamagnetism above the superconducting transition in* $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, Phys. Rev. B **68**, 100505 (2003), y referencias en su interior.

[11] E. Bernardi, A. Lascialfari, A. Rigamonti, L. Romanò, M. Scavini y C. Oliva, *Superconducting diamagnetic fluctuations in* Sm*-based underdoped cuprates studied via SQUID magnetometry* Phys. Rev. B **81**, 064502 (2010).

[12] V. J. Emery y S. A. Kivelson, *Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density*, Nature **374**, 434 (1995).

[13] Y. Wang, L. Li, M. J. Naughton, G. D. Gu, S. Uchida y N. P. Ong, *Field-enhanced diamagnetism in the pseudogap state of the cuprate* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ *superconductor in an intense magnetic field*, Phys. Rev. Lett. 95, 247002 (2005).

[14] L. Li, Y. Wang, S. Komiya, S. Ono, Y. Ando, G. D. Gu and N. P. Ong, *Diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates*, Phys. Rev. B **81**, 054510 (2010) y referencias en su interior. En este trabajo la magnetización *perpendicular* (la correspondiente a $H \perp ab$) se obtiene de medidas del torque

magnético, bajo la suposición de que la componente del campo magnético aplicado en la dirección paralela tiene un efecto despreciable. Sin embargo, incluso en superconductores altamente anisotrópicos, ha sido recientemente mostrado que este puede no ser el caso (ver J. Mosqueira, R. I. Rey, A. Wahl y F. Vidal, *Angular slippage from the crystallographic c axis of the reversible magnetization vector in a tilted crystal of a highly anisotropic cuprate superconductor*, Phys. Rev. B **84**, 134504 (2011)). Se pueden ver referencias de otros trabajos de estos autores sobre el diamagnetismo precursor en los cupratos.

[15] Unos comentarios introductorios sobre el diamagnetismo precursor anómalo en los cupratos SAT como prueba experimental de los escenarios basados en la superconductividad sin coherencia de fase a escalas macroscópicas pueden verse en M. Franz, *Superconductivity: Importance of fluctuations*, Nat. Phys. **3**, 686 (2007).

[16] B. G. Levi, *New experiments fuel debate over the nature of high-T_c superconductors*, Phys. Today **60** (12), 17 (2007).M. Franz, Nat. Phys.3, 686 (2007); B. G. Levi, Phys. Today 60, 17 (2007).

[17] P. W. Anderson, *Bose fluids above T_c: Incompressible vortex fluids and "supersolidity"*, Phys. Rev. Lett. **100**, 215301 (2008).

[18] Z. Tešanović, *d-wave duality and its reflections in high-temperature superconductors*, Nat. Phys. **4**, 4008 (2008).

[19] S. A. Kivelson y E. H. Fradkin, *Fluctuation diamagnetism in high-temperature superconductors*, Physics **3**, 15 (2010).

[20] L. Cabo, *La magnetización alrededor de la transición Meissner en los cupratos superconductores con diferentes dopajes: efectos de las inhomogeneidades de naturaleza intrínseca*, Tesis Doctoral, Universidade de Santiago de Compostela (2008).

[21] L. Cabo, F. Soto, M. Ruibal, J. Mosqueira y F. Vidal, *Anomalous precursor diamagnetism at low reduced magnetic fields and the role of T_c inhomogeneities in the superconductors* $Pb_{55}In_{45}$ *and underdoped* $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, Phys. Rev. B **73**, 184520 (2006).

[22] L. Cabo, J. Mosqueira y F. Vidal, *Comment on "Field-enhanced diamagnetism in the pseudogap state of the cuprate* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ *superconductor in an intense magnetic field"*, Phys. Rev. Lett. **98**, 119701 (2007).

[23] J. Mosqueira, L. Cabo y F. Vidal, *Structural and* T_c *inhomogeneities inherent to doping in* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ *superconductors and their effects on the precursor diamagnetism*, Phys. Rev. B **80**, 214527 (2009).

[24] J. Mosqueira, J. D. Dancausa y F. Vidal, *Diamagnetism above the superconducting transition in the underdoped* $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$*: Chemical disorder versus phase incoherent superconductivity*, Phys. Rev. B **84**, 174518 (2011).

[25] J. Wen, Z. Xu, G. Xu, Q. Jie *et al.*, *Probing the connections between superconductivity, stripe order, and structure in* $La_{1.905}Ba_{0.095}Cu_{1-y}Zn_yO_4$, Phys. Rev. B **85**, 134512 (2012).

[26] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya y H. Hosono, *Iron-based layered superconductor:* LaOFeP, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).

[27] G. Prando, A. Lascialfari, A. Rigamonti, L. Romanò, S. Sanna, M. Putti y M. Tropeano, *Superconducting phase fluctuations in* $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$ *from diamagnetism at a low magnetic field above* T_c, Phys. Rev. B **84**, 064507 (2011).

[28] R. H. Liu, T. Wu, G. Wu, H. Chen, X. F. Wang, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, Q. J. Li, B. C. Shi, W. S. Chu, Z. Y. Wu y X. H. Chen, *A large iron isotope effect in* $SmFeAsO_{1-x}F_x$ *and* $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, Nature **459**, 64 (2009).

[29] L. Boeri, O. V. Dolgov y A. A. Golubov, *Is* $LaFeAsO_{1-x}F_x$ *an electron-phonon superconductor?*, Phys. Rev. Lett. **101**, 026403 (2008).

[30] L. Benfatto, M. Capone, S. Caprara, C. Castellani y C. Di Castro, *Multiple gaps and superfluid density from interband pairing in a*

four-band model of the iron oxypnictides, Phys. Rev. B **78**, 140502 (2008).

[31] I. I. Mazin, *Symmetry analysis of possible superconducting states in* $K_xFe_ySe_2$ *superconductors*, Phys. Rev. B **84**, 024529 (2011).

[32] L. Wray, D. Qian, D. Hsieh *et al.*, *Momentum dependence of superconducting gap, strong-coupling dispersion kink, and tightly bound Cooper pairs in the high-*T_c $(Sr,Ba)_{1-x}(K,Na)_xFe_2As_2$ *superconductors*, Phys. Rev. B **78**, 184508 (2008).

[33] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano y H. Hosono, *Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound* $LaO_{1-x}F_xFeAs$, Nature 453, 376 (2008).

[34] J. Paglione y R. L. Greene, *High-temperature superconductivity in iron-based materials*, Nat. Phys. **6**, 645 (2010).

[35] Para un artículo de revisión ver, por ejemplo, D. C. Johnston, *The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides*, Adv. Phys. **59**, 803 (2010).

[36] J. Mosqueira, J. D. Dancausa, F. Vidal, S. Salem-Sugui Jr., A. D. Alvarenga, H.-Q. Luo, Z.-S. Wang y H.-H. Wen, *Observation of anisotropic diamagnetism above the superconducting transition in iron pnictide* $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ *single crystals due to thermodinamic fluctuations*, Phys. Rev. B **83**, 094519 (2011).

[37] J. G. Bednorz y K. A. Müller, *Possible high-*T_c *superconductivity in the* Ba-La-Cu-O *system*, Z. Physik B **64**, 189 (1986).

[38] C. Carballeira, J. Mosqueira, A. Revcolevschi y F. Vidal, *Fluctuation induced diamagnetism in* $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ *superconductors well inside the high-reduced temperature and the finite magnetic field regimes*, Physica C **384**, 185 (2003).

[39] J. P. Gollub, M. R. Beasley y M. Tinkham, *Apparent universal behavior of fluctuation-induced diamagnetism in superconductors*, Phys. Rev. Lett. **25**, 1646 (1970).

[40] J. Mosqueira, C. Carballeira y F. Vidal, *Fluctuation induced diamagnetism in the zero magnetic field limit in a low temperature superconducting alloy*, Phys. Rev. Lett. **87**, 167009 (2001).

[41] W. C. Lee, R. A. Klemm y D. C. Johnston, *Superconducting fluctuation diamagnetism above T_c in* $YBa_2Cu_3O_7$, $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, *and* $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, Phys. Rev. Lett. **63**, 1012 (1989).

[42] W.C. Lee y D.C. Johnston, *Superconducting and normal-state magnetic-susceptibility anisotropy in* $YBa_2Cu_3O_7$, Phys. Rev. B **41**, 1904 (1990).

[43] Y. Wang, L. Li y N. P. Ong, *Nernst effect in high-T_c superconductors*, Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006), y referencias en su interior.

[44] Ver, e.g., V. Oganesyan, D. A. Huse y S. L. Sondhi, Phys. Rev. B **73**, 094503 (2006); S. Salem-Sugui Jr., M.M. Doria, A.D. Alvarenga, V.N. Vieira, P.F. Farinas y J. P. Sinnecker, Phys. Rev. B **76**, 132502 (2007); O. Yuli, I. Asulin, O. Millo, D. Orgad, L. Iomin y G. Koren, Phys. Rev. Lett. **101**, 057005 (2008); S. Weyeneth, T. Schneider y E. Giannini, Phys. Rev. B **79**, 214504 (2009).

[45] Para una introducción y referencias anteriores sobre este asunto ver, e.g., T. Timusk, *High temperature uncertainty*, Phys. World **18**, 31 (2005).

[46] J. Mosqueira, L. Cabo y F. Vidal, *Diamagnetism around the Meissner transition in a homogeneous cuprate single crystal*, Phys. Rev. B **76**, 064521 (2007).

[47] J. Mosqueira y F. Vidal, *Fluctuation diamagnetism around the superconducting transition in a cuprate crystal with a reduced Meissner fraction*, Phys. Rev. B **77**, 052507 (2008).

[48] A. Lascialfari, A. Rigamonti y L. Romanò, *Comment on "Diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates", about fluctuating diamagnetism above T_c in superconducting cuprates*, arXiv:1005.1139v1, y referencias en su interior.

[49] Z. Tešanović, *d-wave duality and its reflections in high-temperature superconductors*, Nat. Phys. **4**, 408 (2008).

[50] J. Lee, K. Fujita, A. R. Schmidt, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida y J. C. Davis, *Spectroscopic fingerprint of phase-incoherent superconductivity in the underdoped* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, Science **325**, 1099 (2009).

[51] U. Chatterjee, M. Shi, D. Ai, J. Zhao *et al.*, *Observation of a d-wave nodal liquid in highly underdoped* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, Nat. Phys. **6**, 99 (2010).

[52] T. Kondo, Y. Hamaya, A. D. Palczewski, T. Takeuchi, J. S. Wen, Z. J. Xu, G. Gu, J. Schmalian y A. Kaminski, *Disentangling Cooper-pair formation above the transition temperature from the pseudogap state in the cuprates*, Nat. Phys. **7**, 21 (2011).

[53] I. Martin y C. Panagopoulos, *Nernst effect and diamagnetic response in a stripe model of superconducting cuprates*, Europhys. Lett. **91**, 67001 (2010).

[54] M. Sentef, P. Werner, E. Gull y A. P. Kampf, *Superconducting phase and pairing fluctuations in the half-filled two-dimensional Hubbard model*, Phys. Rev. Lett. **107**, 126401 (2011).

[55] J. D. Sau y J. Tewari, *Diamagnetic susceptibility obtained from the six-vertex model and its implications for the high-temperature diamagnetic state of cuprate superconductors*, Phys. Rev. Lett. **107**, 177006 (2011).

[56] A. S. Alexandrov y V. N. Zavaritsky, *Nernst effect in poor conductors and in the cuprate superconductors*, Phys. Rev. Lett. **93**, 217002 (2004). Ver también, C. Capan y K. Behnia, *Comment on "Nernst effect in poor conductors and in the cuprate superconductors"*, *ibid.* **95**, 259703 (2005); A. S. Alexandrov, *Reply*, *ibid.* **95**, 259704 (2005).

[57] O. Cyr-Choinière *et al.*, *Enhancement of the Nernst effect by stripe order in a high-T_c superconductor*, Nature (London) **458**, 743 (2009).

[58] Para una introducción reciente y algunas referencias ver, e.g., J. E. Hoffman, *To pair or not to pair?*, Nat. Phys. **6**, 404 (2010).

[59] S. H. Pan, J. P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chamon *et al.*, *Microscopic electronic inhomogeneity in the high-T_c superconductor* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, Nature (London) **413**, 282 (2001)

[60] K. McElroy, J. Lee, J. A. Slezak, D.-H. Lee, H. Eisaki, S. Uchida y J. C. Davis, *Atomic-scale sources and mechanism of nanoscale electronic disorder in* $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, Science **309**, 1048 (2001).

[61] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C. W. Chu, *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase* Y-Ba-Cu-O *compound system at ambient pressure*, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).

[62] R. J. Cava, *Structural chemistry and the local charge picture of copper oxide superconductors*, Science **247**, 656 (1990).

[63] G. Böttger, I. Mangelschots, E. Kaldis, P. Fischer, Ch. Krüger y F. Fauth, *The influence of* Ca *doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic* $YBa_2Cu_30_{7-\delta}$, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 8889 (1996).

[64] A. T. Fior, M. Gurvitch, R. J. Cava y G. P. Espinosa, *Effect of oxygen desorption on electrical transport in* $YBa_2Cu_30_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **36**, 7262 (1987).

[65] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus y W. K. Kwok, *Structural properties of oxygen deficient* $YBa_2Cu_30_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).

[66] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak y D. Werder, *Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed* $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ *($0.3< \delta <0.4$) with correlated oxygen vacancies in the* Cu-O *chains*, Phys. Rev B **36** 5719 (1987).

[67] B. Fisher, J. Genossar, C. G. Kuper, L. Pantlagan, G. M. Reisner y A. Knizhnik, *Effects of substituting calcium for yttrium on the properties of* $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **47**, 6054 (1993).

[68] R. Mohan, K. Singh, N. Kaur, S. Bhattacharya, M. Dixit, N. K. Gaur, V. Shelke, S. K. Gupta y R. K. Singh *Calcium and oxygen doping in* $YBa_2Cu_3O_y$, Solid State Comm. **141**, 605 (2007).

[69] R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher y L. W. Rupp Jr., *Estructural anomalies at hte disappearance of superconductivity in* $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$*: Evidence for charge transfer from chains to planes*, Physica C **156**, 523 (1988).

[70] P. M. C. Rourke, I. Mouzopoulou, X. Xu, C. Panagopoulos *et al.*, *Phase-fluctuating superconductivity in overdoped* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, Nature Phys. **7**, 455 (2011).

[71] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, R. Michalak y R. Dupree, *NMR studies of overdoped* $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-d}$, Phys. Rev. B **57**, 8696 (1998).

[72] T. Timusk y B. Statt, *The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey*, Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).

[73] S. Hüfner, M. A. Hossain, A. Damascelli G. A. Sawatzky, *Two gaps make a high-temperature superconductor?*, Rep. Prog. Phys. **71**, 062501 (2008).

[74] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman y J. D. Jorgensen, *Generic superconducting phase behavior in high-*T_c *cuprates:* T_c *variation with hole concentration in* $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Phys. Rev. B **51**, 18 (1995).

[75] X. S. Wu, S. S. Jiang, J. Lin, J. S. Liu a, W. M. Chen y X. Jin, *Microstructural variations of* $YBa_2Cu_3O_y$ *doped with Ca at high doping level*, Physica C, **309**, 25 (1998).

[76] A. Manthiram, S. J. Lee y J. B. Goodenough, *Influence of* Ca *on the superconductivity of* $Y_{1-x}Ca_xBa{-}2Cu_3O_{7-\delta}$, J. Solid State Chem. **73**, 278 (1988).

[77] K. Hatada y H. Shimizu, *Structural and superconducting properties of* $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (R = Y, Er, Gd, Eu*;* $0 < \delta < 1$), Physica C **304**, 89 (1998).

[78] T. Kimura, R. Kumai, Y. Tokura, J. Q. Li e Y. Matsui, *Successive structural transitions coupled with magnetotransport properties in* $LaSr_2Mn_2O_7$, Phys. Rev. B **58** 11081 (1998).

[79] Y. Nakamura y S. Uchida, *Anisotropic transport properties of single-crystal* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$*: Evidence for the dimensional crossover*, Pahys. Rev. B **47** 8369 (1993).

[80] Z. Jirák, J. Hejtmánek, E. Pollert, A. Tříska y P. Vašek, *Structure and superconductivity in* $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$, Physica C **156**, 750 (1988).

[81] B. B. Van Aken, J.-W. G. Bos, R. A. de Groot y T. T. M. Palstra, *Asymmetry of electron and hole doping in* $YMnO_3$, Phys. Rev. B **63**, 125127 (2001).

[82] Quantum Design, MPMS Application Note 1014 - 210.

[83] S. Gregory, *Magnetic susceptibility of oxygen adsorbed on graphite*, Phys. Rev. Lett. **40**, 723 (1978).

[84] G. C. de Fotis, *Magnetism of solid oxygen*, Phys. Rev B **23**, 4714 (1981).

[85] R. R. Addiss, Jr., L. Pensak y N. J. Scott, *Evaluation of a new fluoroelastomer as a gasketing material for high vacuum systems*, Transactions of the 7^{th} National Symposium on Vacuum Technology, pp. 39 (1960).

[86] T. Oda y A. Pasquarello, *Noncollinear magnetism in liquid oxygen: A first-principles molecular dynamics study*, Phys. Rev. B **70**, 134402 (2004).

[87] T. G. Blocker III, C. L. Simmons y F. G. West, *Magnetic properties of the oxygen molecule in solid oxygen-argon mixtures*, J. Appl. Phys. **40**, 1154 (1969).

[88] S. H. Naqib y R. S. Islam, *Extraction of the pseudogap energy scale from the static magnetic susceptibility of single and double* CuO_2 *plane high-*T_c *cuprates*, Supercond. Sci. Technol. **21**, 105017 (2008).

[89] D. Podolsky, S. Raghu y A. Vishwanath, *Nernst effect and diamagnetism in phase fluctuating superconductors*, Phys. Rev. Lett. **99**, 117004 (2007).

[90] A. Sewer y H. Beck, *Fluctuating diamagnetism in underdoped high-temperature superconductors*, Phys. Rev. B **64**, 014510 (2001).

[91] A. Lascialfari, A. Rigamonti, L. Romanò, P. Tedesco, A. Varlamov y D. Embriaco, *Anomalous doping dependence of fluctuation-induced diamagnetism in* $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, Phys. Rev. B **65**, 144523 (2002).

[92] J. L. González y E. L. de Mello, *Theory of diamagnetism above the critical temperature for cuprates*, Phys. Rev. B **69**, 134510 (2004).

[93] N. Y. Ovchinnikov, S. A. Wolf y V. Z. Krezin, *Inhomogeneity of the superconducting state and consequent diamagnetism above* T_c*: Application to the cuprates*, Phys. Rev. B **60**, 4329 (1999).

[94] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1996), Cap. 5.

[95] V. Z. Kresin, Y. N. Ovchinnikov y S. A. Wolf, *Inhomogeneous superconductivity and the pseudogap state of novel superconductors*, Phys. Rep. **431**, 231 (2006).

[96] P. W. Anderson, *Hidden Fermi liquid: The secret of high-*T_c *cuprates*, Phys. Rev. B **78**, 174505 (2008).

[97] A. S. Alexandrov, *Normal-state diamagnetism of charged bosons in cuprates superconductors*, Phys. Rev. Lett. **96**, 147003 (2006).

[98] A. Alexandrov y J. Ranninger, *Theory of bipolarons and bipolaronic bands*, Phys. Rev. B **23**, 1796 (1981).

[99] T. Schneider y S. Weyeneth, *Diamagnetism, Nernst signal, and finite-size effects in superconductors above the transition temperature* T_c, Phys. Rev. B **83**, 144527 (2011).

[100] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher y D. A. Huse, *Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors*, Phys. Rev B **43**, 130 (1991).

[101] T. Schneider y T. Singer, *Phase transition approach to high temperature superconductivity*, (Imperial College Press, London, 2000).

[102] D. Mihailovic, *Optical experimental evidence for a universal length scale for the dynamic charge inhomogeneity of cuprate superconductors*, Phys. Rev. Lett. **94**, 207001 (2005).

[103] T. Kato, S. Okitsu y H. Sakata, *Inhomogeneous electronic states of* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ *probed by scanning tunneling spectroscopy*, Phys. Rev. B **72**, 144518 (2005).

[104] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, Ch. Berthod y Ch. Renner, *Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors*, Reviews of Modern Physics **79**, 353 (2007).

[105] J. Maza, J. Mosqueira y J. A. Vieira, *Física del estado sólido* (Imprenta universitaria, Santiago de Compostela, 2008).

[106] Ver, por ejemplo, M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1996).

[107] M. A. Alario y J. L. Vicent, *Superconductividad* (Eudema Universidad, Madrid, 1991), Cap. 3.

[108] J. R. Reitz, F. J. Milford y R. W. Christy, *Fundamentos de la teoría electromagnética* (Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1996).

[109] R. Puźniak, Y. Zhang, K. V. Rao y S. Tyagi, *Physica C* **162-164**, 717 (1989);

[110] D. Shoenberg, *Superconductivity* (Cambridge University Press, Cambridge, 1965).

[111] C. Panagopoulos, B. D. Rainford, J. R. Cooper, W. Lo, J. L. Tallon, J. W. Loram, J. Betouras, Y. S. Wang y C. W. Chu, *Effects of carrier concentration on the superfluid density of high-Tc cuprates* Phys. Rev. B, **60**, 14617 (1999).

[112] C. Panagopoulos, T. Xiang, W. Anukool, J. R. Cooper, Y. S. Wang y C. W. Chu, *Superfluid response in monolayer high-Tc cuprates*, Phys. Rev. B **67**, 220502 (2003).

[113] T. Shibauchi, H. Kitano, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Kimura y K. Kishio, *Anisotropic penetration depth in* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, Phys. Rev. Lett. **72**, 2263 (1994).

[114] J. A. Osborn, *Demagnetizing factors of the general ellipsoid*, Phys. Rev. **67**, 351 (1945).

[115] Z. Hao y J. R. Clem, *Angular dependences of the thermodynamic and electromagnetic properties of the high-T_c superconductors in the mixed state*, Phys. Rev. B **46**, 5853 (1992).

[116] Z. Hao y J. R. Clem, *Limitations of the London model for the reversible magnetization of type-II superconductors*, Phys. Rev. Lett. **67**, 2371 (1991).

[117] A. A. Abrikosov, *On the magnetic properties of superconductors of the second group*, Zh. Eksp. i Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957).

[118] P. W. Anderson, *Physics of the resonating valence bond (pseudogap) state of the doped Mott insulator: Spin-charge locking*, Phys. Rev. Lett. **96**, 017001 (2006).

[119] P. W. Anderson, *Two new vortex liquids*, Nat. Phys. **3**, 160 (2007).

[120] S. H. Naqib y J. R. Cooper, *Effect of the pseudogap on the uniform magnetic susceptibility of* $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$, Physica C **460**, 750 (2007).

[121] S. Zagoulaev, P. Monod y J. Jégoudez, *Magnetic and transport properties of* Zn*-doped* $YBa_2Cu_3O_7$ *in the normal state*, Phys. Rev. B **52**, 10474 (1995).

[122] J. R. Cooper y J. W. Loram, *Some correlations between the thermodynamic and transport properties of high T_c oxides in the normal state*, J. Phys. I France **6**, 2237 (1996).

[123] C. Allgeier y J. S. Schilling, *Magnetic susceptibility in the normal state: A tool to optimize T_c within a given superconducting oxide system*, Phys. Rev. B **48**, 9747 (1993).

[124] R. S. Islam y N. H. Naqib, *Effects of* Zn *on magnetic properties and pseudogap of optimally doped* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, Physica C **470**, 79 2010

[125] L. Li, Y. Wang, M. J. Naughton, S. Ono, Y. Ando y N. P. Ong, *Strongly nonlinear magnetization above T_c*, Europhys. Lett., **72**, 451 (2005).

[126] F. Vidal, C. Carballeira, S. R. Currás, J. Mosqueira, M. V. Ramallo, J. A. Veira y J. Viña, *On the consequences of the uncertainty principle on the superconducting fluctuations well inside the normal state*, Europhys. Lett. **59**, 754 (2002).

[127] S. R. Currás, G. Ferro, M. T. González, M. V. Ramallo, M. Ruibal, J. A. Veira, P. Wagner y F. Vidal, *In-plane paraconductivity in* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ *thin film superconductors at high reduced temperatures: Independence of the normal-state pseudogap*, Phys. Rev. B **68**, 094501 (2003).

[128] F. Vidal, M.V. Ramallo, G. Ferro, J.A. Veira, en *New Challenges in Superconductivity: Experimental Advances and Emerging Theories*, edited by J. Ashkenazi, M. V. Eremin, J. L. Cohn, I. Eremin, D. Manske, D. Pavuna and F. Zuo (Springer, New York, 2005), p. 85, also available at arXiv:0603074.

[129] Ver, e.g., C. A. C. Passos, M. T. D. Orlando, J. L. Passamai, Jr., E. V. L. de Mello, H. P. S. Correa y L. G. Martinez, *Resistivity study of the pseudogap phase for* (Hg,Re)*-1223 superconductors*, Phys. Rev. B **74**, 094514 (2006).

[130] M. S. Grbic *et al.*, *Microwave measurements of the in-plane and c-axis conductivity in* $HgBa_2CuO_{4+\delta}$*: Discriminating between*

superconducting fluctuations and pseudogap effects, Phys. Rev. B **80**, 094511 (2009).

[131] L. S. Bilbro, R. Valdés Aguilar, G. Logvenov, O. Pelleg, I. Bozović y N. P. Armitage, *Temporal correlations of superconductivity above the transition temperature in* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ *probed by terahertz spectroscopy*, Nat. Phys. **7**, 298 (2011).

[132] F. Rullier-Albenque, H. Alloul y G. Rikken, *High-field studies of superconducting fluctuations in high-*T_c *cuprates: Evidence for a small gap distinct from the large pseudogap*, Phys. Rev. B **84**, 014522 (2011).

[133] M. V. Ramallo, C. Carballeira, R. I. Rey, J. Mosqueira y F. Vidal, *Comment on "High field studies of superconducting fluctuations in high-*T_c *cuprates. Evidence for a small gap distinct from the large pseudogap"*, arXiv:1103.3314 y referencias en su interior.

[134] S. Salem-Sugui Jr., L. Ghivelder, A. D. Alvarenga, J. L. Pimentel Jr., H. Luo, Z. Wang y H.-H. Wen, *Superconducting fluctuations in the reversible magnetization of the iron-pnictide* $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, Phys. Rev. B **80**, 014518 (2009).

[135] C. Choi, S. Hyun Kim, K-Y. Choi, M-H. Jung, S.-I. Lee, X. F.Wang, X. H. Chen y X. L.Wang, *The fluctuation effect of* $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$ *single crystals from reversible magnetization*, Supercond. Sci. Technol. **22**, 105016 (2009)

[136] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano y H. Hosono,*Iron-based layered superconductor* $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ *(*x *= 0.05-0.12) with* $T_c = 26$ *K*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).

[137] G. F. Chen, Z. Li, G. Li, J. Zhou, D. Wu, J. Dong, W. Z. Hu, P. Zheng, Z. J. Chen, H. Q. Yuan, J. Singleton, J. L. Luo y N. L. Wang, *Superconducting Properties of the* Fe*-Based Layered Superconductor* $LaFeAsO_0.9F_{0.1-\delta}$, Phys. Rev. Lett. **101**, 057007 (2008).

[138] A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, J. Y. Howe y D. Mandrus, *Electronic correlations in the superconductor* $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ *with low carrier density*, Phys. Rev. B **77**, 147503 (2008).

[139] X. H. Chen, T. Wu, W. Lu, W. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun y Z. X. Zhao, *Superconductivity at 43 K in* $SmFeAsO_{1-x}F_x$, Nature **453**, 761 (2008).

[140] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou y Z. X. Zhao *Superconductivity in the iron-based* F*-doped layered quaternary compound* Nd[$O_{1-x}F_x$]FeAs, Europhys. Lett. **82**, 57002 (2008).

[141] Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong *et al.*, *Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides* $ReFeAsO_{1-\delta}$ *(*Re = *rare-earth metal) without fluorine doping*, Europhys. Lett. **83**, 17002 (2008).

[142] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat *et al.*, *Phase transitions in* LaFeAsO*: Structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mössbauer spectra*, Phys. Rev. B **78**, 094517 (2008).

[143] A. Ricci, N. Poccia, B. Joseph *et al.*, *Structural phase transition and superlattice misfit strain of* RFeAsO *(*R = La, Pr, Nd, Sm*)*, Phys. Rev. B **82**, 144507 (2008).

[144] C. Wang, L. Li, S. Chi *et al.*, *Thorium-doping induced superconductivity up to 56 K in* $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$, Europhys. Lett. **83**, 67006 (2008)

[145] J. Prakash, S. J. Singh, S. Patnaik y A. K. Ganguli, *Upper critical field, superconducting energy gaps and the Seebeck coefficient in* $La_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$, J. Phys: Condens. Matter **21**, 175075 (2009).

[146] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu y A. M. Guloy, LiFeAs*: An intrinsic* FeAs*-based superconductor with* $T_c = 18\ K$, Phys. Rev. B **78**, 060505 (2008).

[147] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li y C. Q. Jin, *The superconductivity at 18 K in* LiFeAs *system*, Solid State Commun. **148**, 538 (2008).

[148] M.J. Pitcher, D. R. Parker y P. Adamson *et al.*, *Structure and superconductivity of* LiFeAs, Chem. Comm. 5918 (2008).

[149] S. J. Zhang, X. C. Wang, R. Sammynaiken *et al.*, *Effect of pressure on the iron arsenide superconductor* Li_xFeAs (*x=0.8, 1.0, 1.1*), Phys. Rev. B **80**, 014506 (2009).

[150] S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, G. F. Chen, T. L. Xia, J. L. Luo, N. L. Wang y P. Dai, *Structural and magnetic phase transitions in* $Na_{1-\delta}FeAs$, Phys. Rev. B **80**, 020504 (2009).

[151] J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu,Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang y N. L. Wang, *Competing orders and spin-density-wave instability in* $La(O_{1-x}F_x)FeAs$, Europhys. Lett. **83**, 27006 (2008).

[152] J. W. Lynn, P. Dai, *Neutron studies of the iron-based family of high* T_c *magnetic superconductors*, Physica C **469**, 469 (2009).

[153] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu y X. H. Chen, *Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent* $BaFe_2As_2$ *compound of* FeAs*-based high-temperature superconductors*, Phys. Rev. Lett. **101**, 257003 (2008).

[154] M. R. Norman, *High-temperature superconductivity in the iron pnictides*, Physics **1**, 21 (2008).

[155] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang y P. Dai, *Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered* $LaO_{1-x}F_xFeAs$ *systems*, Nature **453**, 899 (2008).

[156] B. Kalisky, J. R. Kirtley, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. Vailionis, I. R. Fisher y K. A. Moler, *Stripes of increased diamagnetic*

susceptibility in underdoped superconducting $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ *single crystals: Evidence for an enhanced superfluid density at twin boundaries*, Phys. Rev. B **81**, 184513 (2010).

[157] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, J. Li, J. L. Luo, N. L. Wang y P. Dai, *Structural and magnetic phase diagram of* $CeFeAsO_{1-x}F_x$ *and its relation to high-temperature superconductivity*, Nat. Mat. **7**, 953 (2008).

[158] ,H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken *et al.*, *The electronic phase diagram of the* $LaO_{1-x}F_xFeAs$ *superconductor*, Nat. Mat. **8**, 305 (2008).

[159] S. A. Kimber, A. Kreyssig, Y.-Z. Zhang *et al.*, *Similarities between structural distortions under pressure and chemical doping in superconducting* $BaFe_2As_2$, Nat. Mat. **8**, 471 (2009).

[160] D. N. Basov y A. V. Chubukov, *Manifesto for a higher* T_c, Nat. Phys. **7**, 272 (2011).

[161] M. Rotter,M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes y R. Pöttgen, *Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide* $BaFe_2As_2$, Phys. Rev. B **78**, 020503 (2008).

[162] M. Rotter,M. Tegel y D. Johrendt, *Superconductivity at 38 K in the iron arsenide* $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).

[163] H. Luo, Z. Wang, H. Yang, P. Cheng, X. Zhu y H.H. Wen, *Growth and characterization of* $A_{1-x}K_xFe_2As_2$ *(*A = Ba, Sr*) single crystals with* $x = 0 - 0.4$, Supercond. Sci. Technol. **21**, 125014 (2008)

[164] K. Sasmal, B. Lv,B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue y C. W. Chu, *Superconducting Fe-based compounds* $A_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ *with* A = K *and* Cs *with transition temperatures up to 37 K*, Phys. Rev. Lett. **101**, 107007 (2008).

[165] W. G. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying y X. H. Chen, *Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in* $Ca_{1-x}Na_xFe_2As_2$, J. Phys: Condens. Matter **20**, 422201 (2008).

[166] Z.-S. Wang, H.-Q. Luo, C. Ren y H. H. Wen, *Upper critical field, anisotropy, and supercoducting properties of* $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ *single crystals*, Phys. Rev. B, **78**, 140501 (2008).

[167] H. Q. Yuan, J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo y N. L. Wang, *Nearly isotropic superconductivity in* (Ba,K)Fe_2As_2, Nature **457**, 565 (2009).

[168] N. Ni,A. Thaler, J. Q. Yan, A. Kracher, E. Colombier, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield y S. T. Hannahs, *Temperature versus doping phase diagrams for* $Ba(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ (TM = Ni, Cu, Cu/Co) *single crystals*, Phys. Rev. B **82**, 024519 (2010).

[169] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko y P. C. Canfield, *Effects of* Co *substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic* H_{c2} *in* $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ *single crystals*, Phys. Rev. B **78**, 214515 (2008).

[170] J. Mosqueira, M. V. Ramallo, A. Revcolevschi, C. Torrón y F. Vidal, *Crossing point of the magnetization versus temperature curves and the Meissner fraction in granular* $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ *superconductors: Random orientation and inhomogeneity effects*, Phys. Rev. B **59**, 4394 (1999).

[171] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel y D. Johrendt, *Superconductivity and crystal structures of* $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ $(x = 0 - 1)$, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 7949 (2008).

[172] V. G. Kogan, *Pair breaking in iron pnictides*, Phys. Rev. B **80**, 214532 (2009).

[173] Y. Chen, X. Lu, M. Wang, H. Luo y S. Li, *Systematic growth of* $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ *large crystals*, Supercond. Sci. Technol. **24**, 065004 (2011).

[174] D. L. Sun Y. Liu y C. T. Lin, *Comparative study of upper critical field H_{c2} and second magnetization peak H_{sp} in hole- and electron-doped* $BaFe_2As_2$ *superconductor*, Phys. Rev. B **80**, 144515 (2009).

[175] V. A. Gasparov, F. Wolff-Fabris, D. L. Sun, C. T. Lin y J. Wosnitza, *Electron transport and anisotropy of the upper critical magnetic field in* $Ba_{0.68}K_{0.32}Fe_2As_2$ *Single Crystals*, JETP Lett. **93**, 26 (2011).

[176] S. L. Bud'ko, Ni Ni y P. C. Canfield, *Jump in specific heat at the superconducting transition temperature in* $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ *and* $Ba(Fe_{1-x}Ni_x)_2As_2$ *single crystals*, Phys. Rev. B **79**, 220516 (2009).

[177] V. L. Ginzburg y L. D. Landau, *On the theory of superconductivity*, Zh. Eksp. i Teor. Fiz. **20**,1064 (1950).

[178] D. R. Tilley y J. Tilley, *Superfluidity and superconductivity* (Adam Hilger LTD., Bristol and Boston,1986), cap. 8

[179] C. Carballeira, *Contribution to the study of the short-wavelength regime of the thermal fluctuations above T_c in superconductors*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela (2002).

[180] M. V. Ramallo, *Multilayered Gaussian-Ginzburg-Landau theory for thermal fluctuations in high temperature superconductors under weak magnetic fields*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela (1997).

[181] T. Schneider y J. M. Singer. *Phase transition aprroach to high-temperature superconductivity* (Imperial College Press, Zurich, 2000), Cap. 3.

[182] J. B. Ketterson y S. N. Song, *Superconductivity* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999), Cap. 9.

[183] T. Tsuneto, *Superconductivity and superfluidity* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998), Cap. 5.

[184] S. Kamal, D. A. Bonn, N. Goldenfeld, P. J. Hirschfeld, R. Liang y W. N. Hardy, *Penetration depth measurements of 3D XY Critical behavior in* $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ *Crystals*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1845 (1994).

[185] D. H.Kim, K. E. Gray y M. D. Trochet, *Scaling behavior of fluctuation conductivity of high-temperature superconductors in a magnetic field*, Phys. Rev. B **45**, 10801 (1992).

[186] A. Schmid, *Diamagnetic susceptibility at the transition to the superconducting state*, Phys. Rev **180**, 527 (1969).

[187] B. R. Patton, V. Ambegaokar y J. W. Wilkins, *On diamagnetic susceptibility of a superconductor above transition temperature*, Solid State Comm. **7**, 1287 (1969).

[188] W. L. Johnson y C. C. Tsuei, *Effect of thermodynamic fluctuations on the shape and width of the resistive transition in three-dimensional amorphous superconducting alloys*, Phys. Rev. B **13**, 4827 (1976).

[189] A. Gauzzi y D. Pavuna, *Evidence for nonuniversal behavior of paraconductivity caused by predominant short-wavelength Gaussian fluctuations in* $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, Phys. Rev. B **51** 15420 (1995).

[190] A. B. Pippard, *An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor*, Proc. R. Soc. London, Ser. A **216**, 547 (1953).

[191] La condición para el caso anisotrópico 2D y en el escenario de Lawrence-Doniach se puede encontrar en la Ref. [127].

[192] Para algunas consideraciones al respecto ver W. J. Skocpol y M. Tinkham, *Fluctuations near superconducting phase transitions*, Rep. Prog. Phys. **38**, 1049 (1975), Sec. 3.1.

[193] H. Schmidt, *Onset of superconductivity in time dependent Ginzburg-Landau theory*, Z. Phys. **216**, 336 (1968).

[194] J. P. Gollub, M. R. Beasley, R. Callarotti y M. Tinkham *Fluctuation-induced diamagnetism above T_c in superconductors*, Phys. Rev. B **7**, 3039 (1973).

[195] Ver, por ejemplo, L. Landau y E. Lifchitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1978), vol. 1, cap. 14.

[196] P. A. Lee y M. G. Payne, *Theory of fluctuation-induced diamagnetism in superconductors*, Phys. Rev. Lett. **26**, 1537 (1971).

[197] J. Jurkijärvi, V. Ambegaokar y G. Eilenberger, *Fluctuation-enhanced diamagnetism in superconductors above the transition temperature*,Phys. Rev. B **5**, 868 (1972).

[198] S. Hikami y A. I. Larkin, *Magnetoresistance of high temperature superconductors*, Mod. Phys. Lett. B **2**, 693 (1988).

[199] R. E. Prange, *Diamagnetic susceptibility at the transition to the superconducting state*, Phys. Rev. B **1**, 2349 (1970).

[200] M. V. Ramallo, C. Torrón y F. Vidal, *Fluctuation-induced diamagnetism in biperiodic layered superconductors in the weak magnetic field regime*, Physica C **230**, 97 (1994).

[201] R. Klemm y J. Clem, *Lower critical field of an anisotropic type-II superconductor*,Phys. Rev. B **21**, 1868 (1980).

[202] G. Blatter, V. B. Geshkenbein y A .I. Larkin, *From isotropic to anisotropic superconductors: A scaling approach*, Phys. Rev. Lett. **68**, 875 (1992).

[203] S. Ullah y A T. Dorsey, *Effect of fluctuations on the tramsport properties of type-II superconductors in a magnetic field*, Phys. Rev. B **44**, 262 (1991).

[204] S. Ullah y A. T. Dorsey, *Critical Fluctuations in high-temperature superconductors and the ettingshausen effect*, Phys. Rev. Lett. **65**, 2066 (1990).

Lista de publicaciones

- J. Mosqueira, J. D. Dancausa y F. Vidal
  Diamagnetism above the superconducting transition in the underdoped $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$*: Chemical disorder versus phase incoherent superconductivity*
  Phys. Rev. B **84**, 174518 (2011).

- J. Mosqueira, J. D. Dancausa, F. Vidal, S. Salem-Sugui Jr., A. D. Alvarenga, H.-Q. Luo, Z.-S. Wang y H.-H. Wen
  Observation of anisotropic diamagnetism above the superconducting transition in iron pnictide $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ *single crystals due to thermodinamic fluctuations*
  Phys. Rev. B **83**, 094519 (2011).

- J. Mosqueira, J. D. Dancausa, S. Salem-Sugui Jr., A. D. Alvarenga, H.-Q. Luo, Z.-S. Wang, H.-H. Wen y F. Vidal
  3D anisotropic fluctuation diamagnetism around the superconducting transition of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ *single crystals*
  J. Supercond. Nov. Magn. (sometido a publicación).

- J. Mosqueira, R. I. Rey, J. D. Dancausa, J. M. Doval, A. Ramos-Álvarez, A. Wahl y F. Vidal
  The reversible magnetization vector in tilted crystals of highly anisotropic cuprate superconductors: the unlocking from the crystal c-axis
  J. Supercond. Nov. Magn. (sometido a publicación).

- J. D. Dancausa, N. Cotón, J. M. Doval, J. Mosqueira, A. Ramos-Álvarez, R. I. Rey y F. Vidal
  On the anomalous behaviour of teh excess-magnetization

isotherms above the superconducting transition in underdoped cuprates: Phase incoherent superconductivity or Asymmetric T_c-inhomogeneities?
J. Supercond. Nov. Magn. (sometido a publicación).

- N. Cotón, J. D. Dancausa, J. M. Doval, M. V. Ramallo, A. Ramos-Álvarez, R. I. Rey y F. Vidal
Current-redistribution effects in the resistive vortex-antivortex binding transition in inhomogeneous superconductors
J. Supercond. Nov. Magn. (sometido a publicación).