

Universitat de Barcelona
Facultat de Física
Departament de Física Aplicada i Electrònica

Programa: Física i Tecnologia de Materials

Bienio: 1992 – 1994

Tutor: Dr. Enric Bertran i Serra

Movimiento cuántico de vórtices a bajas
temperaturas en SCAT de alta temperatura
crítica basados en talio

Memoria presentada por

Antoni García Santiago

Para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Director: Dr. Javier Tejada Palacios

Índice

| | |
|---|----|
| Índice | i |
| Introducción General | 1 |
| 1. Preparación y caracterización de las muestras | 3 |
| 1.0. Introducción | 4 |
| 1.1. Fundamentos teóricos | 5 |
| 1.1.1. Los superconductores de alta temperatura crítica basados en talio | 5 |
| 1.1.2. Comportamiento de un superconductor de tipo II convencional en un campo magnético | 10 |
| 1.1.3. Comportamiento de un SCAT en un campo magnético | 14 |
| 1.1.3.1. Naturaleza laminar de los SCAT. Anisotropía | 14 |
| 1.1.3.2. El estado mixto en SCAT | 17 |
| 1.1.4. Campos magnéticos inferiores a H_{c1} : el estado mixto en muestras policristalinas | 21 |
| 1.2. Magnetometría d.c. | 27 |
| 1.2.1. Descripción del magnetómetro | 28 |
| 1.2.2. Medida de la imanación | 33 |
| 1.2.2.1. Medidas $M(T)$ | 33 |
| 1.2.2.2. Medidas $M(H)$ | 35 |
| 1.3. Resultados experimentales | 36 |
| 1.3.1. TI-2223(p) | 36 |
| 1.3.2. TI-2223(f) | 43 |



| | |
|--|-----|
| 1.3.3. Tl-2212 | 49 |
| 1.3.4. (Hg,Tl)-1223 | 53 |
| 1.3.5. (Bi,Pb)-2212 | 60 |
| 1.3.6. Y-123 | 65 |
| 2. Relajación magnética | 77 |
| 2.0. Introducción | 78 |
| 2.1. Fundamentos teóricos | 79 |
| 2.1.1. El estado crítico | 79 |
| 2.1.2. Atrapamiento o <i>pinning</i> de vórtices | 82 |
| 2.1.3. Activación térmica de vórtices | 85 |
| 2.1.3.1. <i>Flux creep</i> en superconductores de tipo II | 86 |
| <i>a.</i> Modelo de Anderson y Kim | 86 |
| <i>b.</i> Modelo de Beasley, Labusch y Webb | 88 |
| 2.1.3.2. <i>Flux creep</i> en SCAT | 91 |
| <i>a.</i> Estado de vidrio superconductor (EVS) | 91 |
| <i>b.</i> Modelo de <i>flux creep</i> gigante de Yeshurun y Malozemoff | 93 |
| <i>c.</i> Dependencias $U(J)$ | 95 |
| <i>c.1.</i> Dependencia lineal | 96 |
| <i>c.2.</i> Dependencia potencial directa | 98 |
| <i>c.3.</i> Dependencia potencial inversa | 99 |
| <i>c.4.</i> Fórmula de interpolación | 101 |
| <i>c.5.</i> Dependencia logarítmica | 102 |
| <i>d.</i> Conclusión | 104 |
| 2.2. Descripción de las medidas | 106 |
| 2.2.1. Medidas $M(t)$ a diversas temperaturas para un campo magnético fijo | 106 |
| 2.2.1.1. ZFC + H_a on + $M_{ZFC}(t)$ | 106 |
| 2.2.1.2. FC(H_a) + $H_a \rightarrow 0$ + $M_r(t)$ | 107 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.2. Medidas $M(t)$ a una temperatura fija para diversos campos magnéticos | 108 |
| 2.3. Resultados experimentales | 110 |
| 2.3.1. Grupo (1) de medidas $M(t)$ | 110 |
| 2.3.2. Grupo (2) de medidas $M(t)$ | 115 |
| 3. Dinámica cuántica de vórtices intragranulares | 122 |
| 3.0. Introducción | 123 |
| 3.1. Fundamentos teóricos | 124 |
| 3.1.1. Dimensionalidad de fluctuaciones térmicas, <i>pinning</i> y <i>creep</i> en SCAT | 124 |
| 3.1.1.1. Dimensionalidad de las fluctuaciones térmicas. Campo de transición H_{3D-2D} | 124 |
| 3.1.1.2. Determinación experimental del parámetro de anisotropía | 126 |
| a. Determinación de H_{c2} | 126 |
| b. Magnetometría de torsión | 128 |
| c. Determinación de H_{c1} | 129 |
| d. Determinación de λ | 130 |
| e. Discusión. Criterio de elección de γ | 131 |
| f. Dependencia de γ con H y T | 135 |
| 3.1.1.3. Dimensionalidad del <i>pinning</i> de vórtices | 136 |
| 3.1.1.4. Dimensionalidad del <i>creep</i> de vórtices | 139 |
| 3.1.2. Movimiento cuántico de vórtices | 140 |
| 3.1.2.1. Antecedentes | 140 |
| 3.1.2.2. Efecto túnel disipativo de vórtices en SCAT. Teoría CCC | 145 |
| a. Condiciones de la teoría CCC | 146 |
| b. Cálculo del ritmo cuántico de relajación | 147 |
| c. Disipación óhmica | 149 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.2.3. Límite de atrapamiento fuerte en SCAT laminares. Dependencia del ritmo cuántico de relajación con el campo magnético | 151 |
| 3.1.2.4. Efecto túnel Hall de vórtices en SCAT | 153 |
| 3.1.2.5. Asistencia térmica al proceso cuántico | 155 |
| 3.1.2.6. Autocalentamiento frente a efecto túnel de vórtices | 157 |
| 3.2. Dependencia con el campo magnético del ritmo de relajación normalizado | 160 |
| 3.2.1. Tl-2223(p) | 160 |
| 3.2.2. Tl-2223(f) | 167 |
| 3.2.3. Tl-2212 | 172 |
| 3.2.4. (Hg,Tl)-1223 | 176 |
| 3.2.5. Y-123 | 180 |
| 3.2.6. Observaciones finales | 185 |
| 3.3. Dependencia térmica del ritmo de relajación normalizado | 190 |
| 3.3.1. Tl-2212 | 191 |
| 3.3.2. Tl-2223(p) | 198 |
| 3.3.3. Tl-2223(f) | 208 |
| 3.3.3.1. $H_a = 50$ Oe | 209 |
| 3.3.3.2. $H_a = 500$ Oe | 213 |
| 3.3.4. (Hg,Tl)-1223 | 220 |
| 3.3.5. (Bi,Pb)-2212 | 227 |
| 4. Dinámica cuántica de vórtices intergranulares | 242 |
| 4.0. Introducción | 243 |
| 4.1. Fundamentos teóricos | 244 |
| 4.2. Resultados experimentales | 247 |
| Conclusiones | 254 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| Publicaciones y charlas relacionadas | 259 |
| Proyecto postdoctoral | 262 |
| Agradecimientos | 264 |

Introducción General

El objetivo de esta tesis es la investigación del movimiento cuántico de vórtices a bajas temperaturas en diversas muestras pertenecientes a diversas familias de superconductores de alta temperatura crítica (SCAT), a través del estudio mediante magnetometría d.c. de la evolución temporal de la imanación creada en estas muestras por la aplicación de un campo magnético externo.

Dado que en todas las muestras se ha llevado a cabo el mismo tipo de medidas, con el fin de comparar los resultados obtenidos entre sí, hemos preferido organizar este trabajo en varios capítulos, dedicado cada uno de ellos no a una muestra determinada, sino a un resultado concreto. En el capítulo 1 se expone el proceso de preparación y caracterización de las muestras investigadas, incluyendo una breve descripción del equipo experimental utilizado y del tipo de medidas realizadas. En el capítulo 2 se presentan y analizan las líneas generales de las medidas de relajación magnética a bajas temperaturas llevadas a cabo en uno de los materiales. El capítulo 3 está dedicado al estudio de la dinámica de vórtices intragranulares. En particular, se estudia la dependencia con el campo magnético del ritmo de relajación normalizado, incluyendo la estimación del parámetro de anisotropía de cada muestra, se investiga la dependencia térmica del ritmo de relajación normalizado, se determina experimentalmente la temperatura de transición entre los regímenes térmico y cuántico y se analiza el posible carácter disipativo de esta transición. Por último, el capítulo 4 se ocupa de la dinámica de vórtices intergranulares.

Para no aburrir con un capítulo dedicado exclusivamente a la exposición tediosa de toda la teoría, hemos optado por incluir como primera sección de cada capítulo aquellos fundamentos teóricos que hemos considerado oportunos para el análisis y comprensión de los resultados experimentales expuestos y discutidos en dicho capítulo.

Notas sobre estilo

Notas sobre tipos de letra

A lo largo del texto se ha utilizado la *cursiva* para referir nombres en cualquier otro idioma distinto del castellano, así como para ordenar epígrafes dentro de un apartado determinado (p.e., 2.1.3.1.a.).

Por otro lado, la **negrita** ha sido utilizada para destacar aquello sobre lo que hemos considerado necesario llamar la atención del lector.

Notas sobre figuras y referencias

Como consecuencia de la división en capítulos, hemos adoptado el siguiente criterio relativo a las referencias: todos los artículos citados en cada capítulo aparecen al final del mismo, listados y numerados **en el orden en que han ido apareciendo** a lo largo de las diversas secciones y apartados, y **de manera independiente en cada uno de los capítulos**. De este modo, hemos optado por la posible repetición de artículos (un artículo determinado pueda aparecer simultáneamente en varios capítulos y con distintos números de referencia) para agilizar la consulta independiente de cada capítulo.

Por el mismo motivo, las figuras aparecen numeradas de manera independiente en cada capítulo tal como han ido apareciendo a lo largo del mismo, incluyendo en la numeración las figuras que hayan podido aparecer en la sección teórica correspondiente. Así por ejemplo, la figura 1.6. es la sexta figura del capítulo 1, ya sea una representación de datos experimentales, ya una figura ilustrativa de algún concepto teórico.

1. Preparación y caracterización de las muestras

1.0. Introducción

Este primer capítulo está dedicado a la exposición, análisis y discusión de los resultados obtenidos experimentalmente en cuatro muestras policristalinas principales: una muestra cerámica prensada de la fase $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ [que representaremos por Tl-2223(p)], capas finas epitaxiales de la misma fase [Tl-2223(f)], una muestra en polvo de la fase $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$ [Tl-2212] y una muestra cerámica prensada de la fase $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ [(Hg,Tl)-1223]. Decimos “principales” porque en capítulos posteriores introduciremos, a título comparativo, resultados obtenidos en otras dos muestras: un monocristal basado en bismuto, con composición $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ [(Bi,Pb)-2212], y una muestra policristalina basada en itrio, con composición $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123).

La organización del capítulo es la siguiente. La sección 1.1. se ocupa de los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión de los resultados experimentales. En este sentido, en primer lugar se exponen las estructuras cristalinas de los sistemas investigados (apartado 1.1.1.), para pasar a continuación a la descripción del estado mixto en superconductores de tipo II (apartado 1.1.2.) y en SCAT (apartado 1.1.3.), haciendo especial hincapié en la influencia de la naturaleza laminar sobre dicho estado. Mención aparte merece el estado mixto intergranular en muestras policristalinas, al que se dedica el apartado 1.1.4. La sección 1.2. está dedicada a las medidas de imanación d.c. e incluye una breve descripción del equipo experimental utilizado en esta tesis. Por último, en la sección 1.3. se presentan y analizan los resultados experimentales relativos a la preparación y caracterización de las distintas muestras estudiadas.

1.1. Fundamentos teóricos

1.1.1. Los superconductores de alta temperatura crítica basados en talio

Como ya se ha comentado en la Introducción General, los materiales estudiados en este trabajo forman parte esencialmente de los grupos de SCAT basados en talio y en mercurio, cuya composición puede representarse de forma simplificada por Tl-Ba-Ca-Cu-O y Hg-Ba-Ca-Cu-O, respectivamente. Dentro del primer grupo existen dos familias que se diferencian esencialmente en el número de planos de óxido de talio por celda unidad estructural: SCAT con un solo plano de talio y SCAT con dos planos de talio. De estos últimos se ocupa el presente trabajo. El origen de este tipo de materiales se debe a Sheng y Hermann,¹ quienes, en 1988 y en el marco de la búsqueda de un material con la mayor temperatura de transición superconductor (T_c) posible, encontraron un nuevo superconductor con composición Tl-Ba-Cu-O, con una temperatura de transición de 85 K. Posteriormente, tras la introducción de calcio en la estructura,² obtuvieron el sistema Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ (Tl-2212), con T_c ≈ 110 K. Poco después, Parkin y colaboradores³ descubrieron el material Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Tl-2223), con una temperatura crítica de 125 K, la más alta hasta el descubrimiento,^{4,5,6} a mediados de 1993, de la familia Hg-Ba-Ca-Cu-O. De esta última familia se conocen tres fases superconductoras con un plano de óxido de mercurio por celda estructural: HgBa₂CuO₄ (Hg-1201, Ref. 4), HgBa₂CaCu₂O₆ (Hg-1212, Ref. 5) y HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ (Hg-1223, Ref. 6), con respectivas temperaturas de transición T_c = 94, 128 y 135 K. Las fases Tl-2212, Tl-2223 y Hg-1223, esta última con una sustitución parcial de mercurio por talio, Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8.8} [(Hg,Tl)-1223], constituyen el objeto principal de estudio en esta tesis.

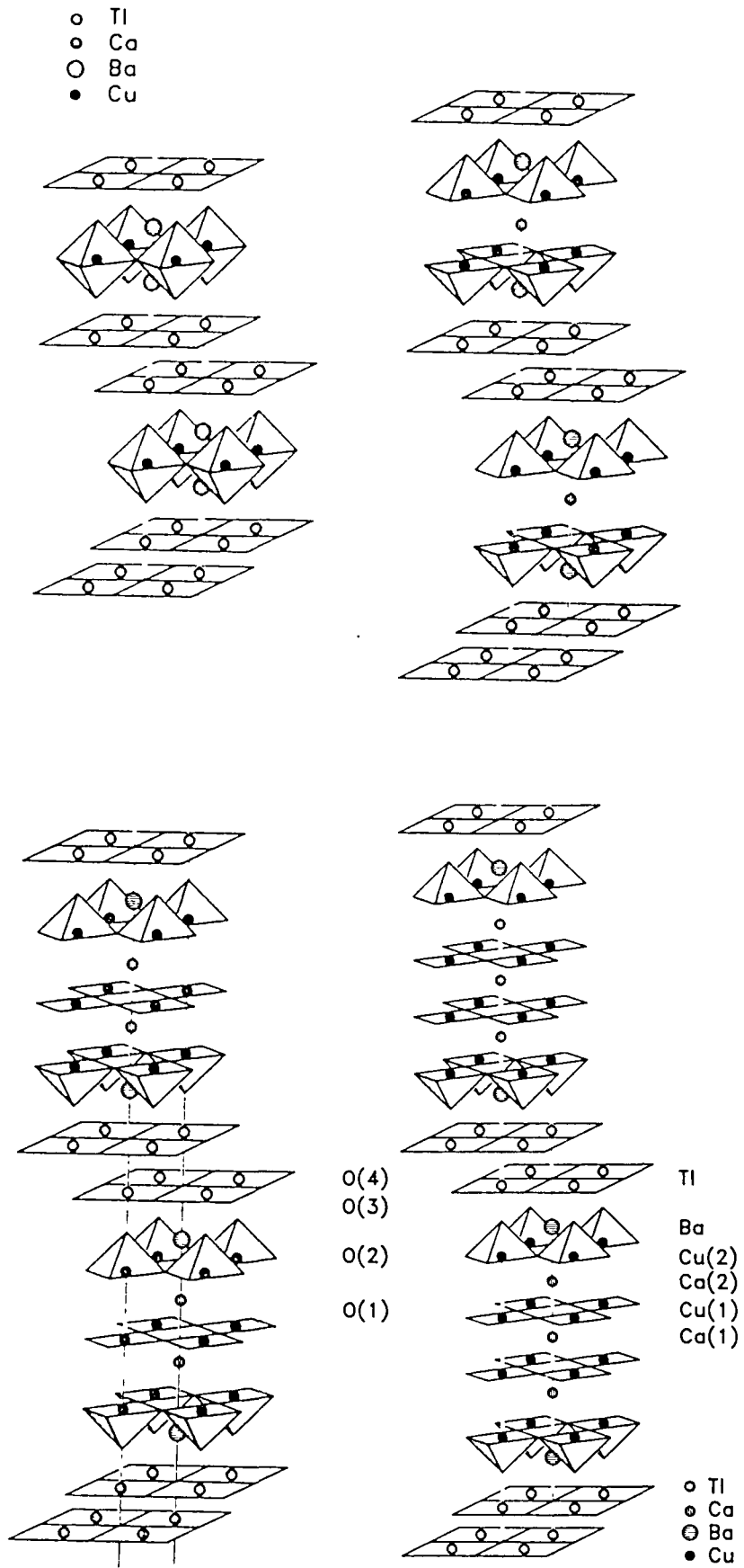


Figura 1.1. De izda. a dcha., estructuras cristalinas de los SCAT Tl-2201, Tl-2212, Tl-2223 y Tl-2234. (Referencia 7.)

La familia de SCAT con dos planos de talio por celda unidad estructural puede describirse mediante la fórmula general $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+x}$, donde x tiene en cuenta las posibles variaciones de estequiometría debidas a variaciones en el contenido de oxígeno, y n puede tomar valores de 1 a 6. En la figura 1.1. se muestran las estructuras cristalinas de la celda unidad de los SCAT Tl-2201, Tl-2212, Tl-2223 y Tl-2234. Si no se tiene en cuenta la estructura modulada que presentan los compuestos de esta familia, las tres celdas son de tipo tetragonal^{3,7,8,9,10,11,12} (algunos autores consideran la fase 2201 de tipo ortorrómbico, con los parámetros de la base de la celda unidad casi idénticos), siendo el parámetro de la base cuadrada $a \approx 3.85 \text{ \AA}$ y el parámetro en la dirección normal a la base $c \approx 23.2, 29.3, 35.9$ y 41.9 \AA , para $n = 1, 2, 3$ y 4 , respectivamente. La tabla 1.1. resume los parámetros característicos de dichas celdas, obtenidos a partir de medidas de difracción de rayos X con muestras en polvo, así como los rangos de temperaturas de transición correspondientes a cada fase (la temperatura crítica de una fase determinada varía según el método de preparación y la estequiometría de la muestra).^{1-3,7-12}

| Sistema | Parámetros (Å) | | T_c (K) |
|---------|------------------|------------------|-----------|
| Tl-2201 | $a = 3.858$ (7) | $c = 23.16$ (1) | 0 – 90 |
| Tl-2212 | $a = 3.857$ (1) | $c = 29.39$ (1) | 90 – 110 |
| Tl-2223 | $a = 3.822$ (4) | $c = 36.26$ (3) | 118 – 125 |
| Tl-2234 | $a \approx 3.85$ | $c \approx 41.9$ | 95 – 113 |

Tabla 1.1. Parámetros característicos de la celda unidad estructural de los SCAT con dos planos de talio. (Referencias 1-3, 7-14.)

La característica esencial de estas estructuras es su marcado carácter laminar, propio de todos los SCAT. A lo largo de las secciones teóricas de los próximos capítulos iremos viendo el importante papel que esta estructura laminar desempeña en la penetración del campo magnético en el interior del material así como en el proceso de relajación subsiguiente. En las tres estructuras existe una pareja de planos TlO entre cada dos grupos de pirámides $[CuO_3]$, y un número n de planos CuO_2 entre cada dos planos TlO, siendo $n =$

1, 2, 3 y 4 para las fases Tl-2201, Tl-2212, Tl-2223 y Tl-2234, respectivamente. Este número parece estar directamente relacionado con la temperatura de transición del material: cuanto mayor es el número de planos de óxido de cobre, mayor es la temperatura crítica. Esto sugeriría la posibilidad de conseguir T_c superiores simplemente aumentando el número de planos. Sin embargo, la máxima temperatura de transición detectada para la fase con $n = 4$ (Tl-2234) es de 113 K.¹² Fases con n superior a 4 sólo han podido ser observadas mediante microscopía electrónica¹³ en intercrecimientos de varios miembros de la familia, con temperaturas críticas no superiores a 120 K.

La estructura de la familia de SCAT con un plano de mercurio es muy similar a la estructura de la familia de SCAT con un solo plano de talio, representables mediante la fórmula general $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3+x}$, donde x representa, al igual que en la familia con dos planos TlO, las posibles variaciones de estequiometría. Por este motivo, la figura 1.2.a. (página siguiente) presenta la estructura cristalina de Tl-1223, ya que nos ha sido imposible hallar en la bibliografía la estructura cristalina de Hg-1223. La única diferencia se encuentra en el grado de ocupación de las posiciones de los átomos de oxígeno en los planos TlO y HgO: mientras que en los materiales de talio la posición del oxígeno está prácticamente ocupada, los sistemas con mercurio se caracterizan por un nivel casi nulo de ocupación. Esta diferencia en el grado de ocupación se puede considerar causada por la diferencia de valencias de los cationes Tl^{3+} y Hg^{2+} dentro de sus geometrías de coordinación preferidas en los planos TlO y HgO, respectivamente.

La estructura de Bi-2212 es prácticamente idéntica a la de Tl-2212 con átomos de estroncio en lugar de átomos de bario y átomos de bismuto y plomo en lugar de átomos de talio, por lo que ya podemos imaginar que sus propiedades superconductoras serán similares. Por último, Y-123 se caracteriza por la presencia de itrio en lugar de talio y por la ausencia de calcio. Esto se traduce en que su estructura cristalina contiene también las pirámides de $[CuO_5]$, pero además incorpora un ordenamiento de los átomos de itrio y bario a lo largo del eje c y la aparición de cuadrados de tipo $[CuO_4]$ perpendiculares al plano ab . Como consecuencia de esto, este material presenta un grado de cohesión a lo largo del eje c mucho más intenso que el correspondiente al resto de materiales, por lo que, como tendremos oportunidad de ver, sus propiedades superconductoras son distintas. Las figuras 1.2.b. y 1.2.c. (página siguiente) presentan las estructuras cristalinas de estos dos materiales.

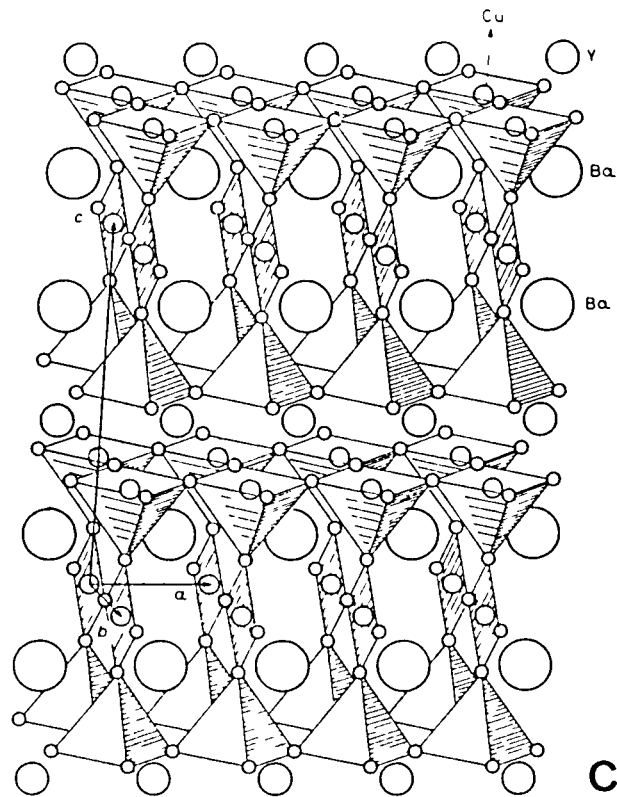
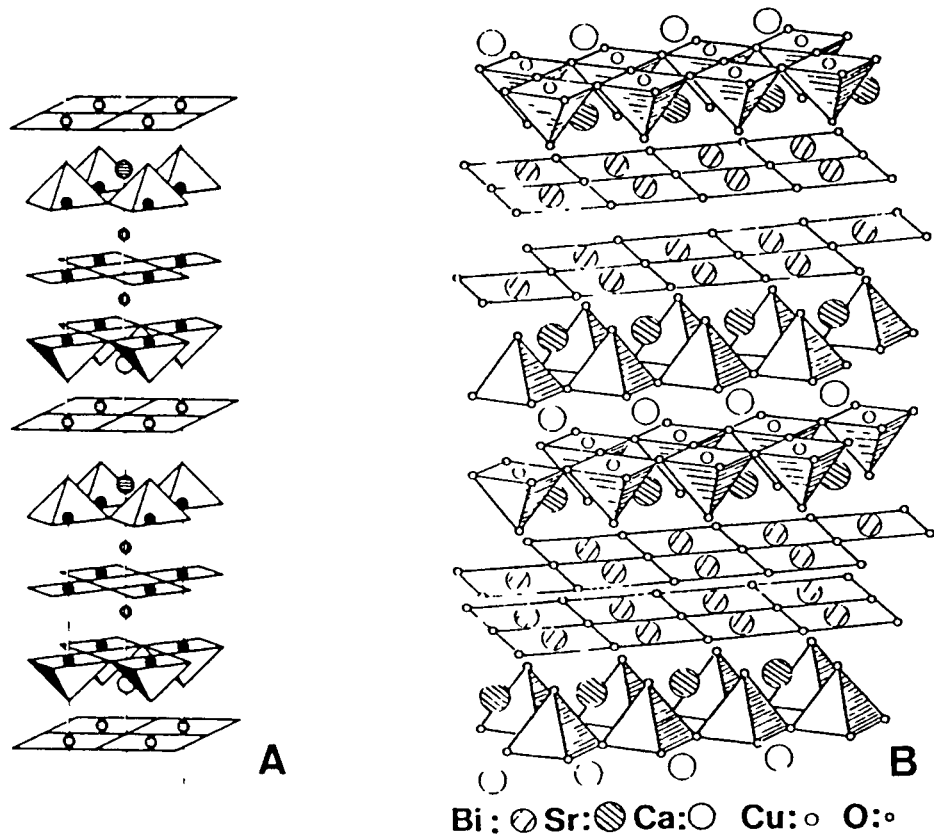


Figura 1 2 Estructuras cristalinas de los SCAT a) Tl-1223 (Ref 8), b) Bi-2212 (Ref 14) y c) Y-123 (Ref 15)

1.1.2. Comportamiento de un superconductor de tipo II convencional en un campo magnético

Cualquier superconductor en el seno de un campo magnético H presenta distintos comportamientos en función de la intensidad del mismo. Para campos débiles, todos los superconductores exhiben un fenómeno que es una característica distintiva de estos materiales: el campo magnético es excluido del interior del material. Esto se consigue mediante la creación de una corriente eléctrica superficial, que a su vez da lugar a un campo magnético que contrarresta, en todos los puntos del interior del material, al campo aplicado. De este modo, la inducción magnética B dentro del superconductor es nula. Este fenómeno recibe el nombre de efecto Meissner¹⁶ y se verifica hasta una determinada intensidad del campo magnético aplicado, característica de cada material: el campo crítico inferior H_{c1} . Para intensidades superiores a H_{c1} , la respuesta es distinta según el tipo de material. Los llamados superconductores de tipo I pierden sus propiedades superconductoras en cuanto el campo magnético penetra en su interior, y pasan al llamado estado normal. Los superconductores de tipo II, por el contrario, conservan su superconductividad, que se va perdiendo de manera progresiva a medida que se intensifica el campo magnético, hasta llegar a un valor, el campo crítico superior H_{c2} , por encima del cual desaparece por completo. Los SCAT son un caso particular de este segundo tipo de superconductores. El estado en que se encuentra el material cuando el campo magnético aplicado es superior a H_{c1} e inferior a H_{c2} recibe el nombre de estado mixto.

La teoría básica del estado mixto en superconductores de tipo II fue desarrollada inicialmente en 1957 por Abrikosov,¹⁷ y ampliada posteriormente por Gor'kov¹⁸ y Goodman¹⁹. Con anterioridad, Ginzburg y Landau²⁰ ya habían observado que en estos materiales la densidad superficial de energía libre es negativa, lo que favorece la coexistencia en equilibrio de los estados superconductor y normal. Abrikosov¹⁷ demostró que es energéticamente favorable que el campo magnético penetre de manera cuantizada en forma de líneas de flujo cilíndricas, cada una de las cuales corresponde a un cuanto de flujo magnético, $\Phi_0 = (hc)/(2e)$, donde h es la constante de acción de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, y e es la carga del electrón. Estas líneas son tridimensionales y atraviesan el material en su totalidad.

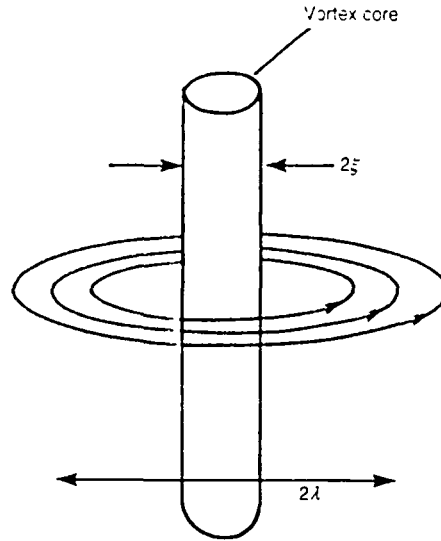


Figura 1.3. Estructura de una línea de flujo en un superconductor de tipo II en el estado mixto. (Referencia ²¹.)

La figura 1.3. muestra un esquema de una línea de flujo para un superconductor de tipo II en el estado mixto. En cada una de las líneas de flujo entran en juego dos longitudes características del superconductor:

- (1) La longitud de coherencia superconductora, ξ .

La teoría BCS desarrollada por Bardeen, Cooper y Schrieffer en 1957,²² explica el fenómeno de la superconductividad a partir del emparejamiento de electrones de spins y momentos lineales opuestos para dar lugar a los llamados pares de Cooper o superelectrones. Estos pares de Cooper tienen asociada una función de onda escalar compleja, Ψ , que en la teoría de Ginzburg-Landau²⁰ desempeña el papel de parámetro de orden superconductor. Si Ψ se escribe en forma polar, $\Psi = |\Psi| \exp(i\varphi)$, el cuadrado del módulo de este parámetro de orden se identifica con la densidad de pares de Cooper en el estado superconductor, n_s : $|\Psi|^2 = n_s$. En el centro o núcleo de una línea de flujo, el material se encuentra en el estado normal, de manera que el parámetro de orden se anula. La longitud a lo largo de la cual decae el parámetro de orden al pasar del estado superconductor al estado normal recibe el nombre de longitud de coherencia superconductora, ξ (Ref.²³). Esta longitud es aproximadamente igual al radio del núcleo de la línea de flujo, y en superconductores de tipo II convencionales (p.e., Nb, V, Nb₃Ge, ...), a temperatura cero, es del orden de unos pocos cientos de Å o incluso menor.

(2) La profundidad de penetración, λ .

El campo magnético asociado a una línea de flujo está confinado por corrientes de apantallamiento que circulan alrededor de la línea. Estas corrientes cumplen la misma función que la corriente superficial en el efecto Meissner: preservar el estado superconductor allí donde no hay campo magnético. El campo magnético, sin embargo, no desaparece bruscamente al apartarnos de una línea de flujo, sino que decae exponencialmente a lo largo de una distancia que recibe el nombre de profundidad de penetración, λ . De hecho, esta distancia fue originalmente calculada por H. London y F. London²⁴ cuando el superconductor se encuentra en el estado Meissner: el campo magnético no sufre una exclusión total, sino que penetra superficialmente en una estrecha franja de longitud $\lambda = [m^*c^2/(4\pi n_s e^2)]^{1/2}$, a lo largo de la cual decae exponencialmente hasta anularse en el interior. En la expresión de λ , m^* es la masa efectiva de los portadores de carga responsables de la superconductividad, c es la velocidad de la luz en el vacío, n_s es la densidad de pares de Cooper en el estado superconductor, y e es la carga del electrón. A temperatura cero, λ es del orden de unos miles de Å para los superconductores de tipo II convencionales.

El cociente entre la profundidad de penetración y la longitud de coherencia superconductor recibe el nombre de parámetro de Ginzburg-Landau, $\kappa = \lambda/\xi$. En la teoría cuasi-microscópica de Ginzburg-Landau,²⁰ este parámetro está directamente relacionado con la densidad superficial de energía libre en la interficie entre una zona superconductor y una zona normal, y se usa como criterio a la hora de distinguir entre superconductores de tipo I y superconductores de tipo II: el primer grupo está caracterizado por $\kappa < 1/\sqrt{2}$, rango de valores para el cual la densidad superficial de energía libre es positiva, y el segundo grupo por $\kappa > 1/\sqrt{2}$, siendo negativa en este caso la densidad superficial de energía libre. Asimismo, en el marco de dicha teoría, Ginzburg y Landau calculan²⁰ el mínimo campo magnético para el cual es energéticamente favorable la aparición del primer cuanto de flujo magnético en el interior de un material de elevada κ , es decir, el campo crítico inferior, H_{c1} . Para ello, calculan el coste energético por unidad de longitud necesario para crear un cuanto de flujo aislado. La expresión a la que llegan es $H_{c1} = [\Phi_0/(4\pi\lambda^2)] \ln \kappa$.

En su trabajo original, Abrikosov concluía¹⁷ que las líneas de flujo forman una red ordenada, cuyo parámetro de red viene determinado por la distancia media de separación entre líneas, $a_0 = (\pi/2)(\Phi_0/B)^{1/2}$, donde Φ_0 es el cuanto de flujo magnético y B es la inducción magnética en el interior del material. Para campos débiles y moderados, esta distancia es menor que la profundidad de penetración λ , de manera que las líneas de flujo no se solapan. A partir de consideraciones energéticas, Abrikosov deducía¹⁷ que esta red debería ser triangular para campos débiles y se convertiría en cuadrada para campos más intensos. No obstante, unos años más tarde, en 1964, Matricon llegó²⁵ a la conclusión de que la disposición triangular era energéticamente favorable para cualquier intensidad de campo magnético aplicado. Esta disposición fue mostrada **explícitamente** en 1968, mediante la técnica experimental de decoración Bitter con partículas magnéticas, por Träuble y Essmann²⁶ en una muestra cilíndrica de plomo-indio (figura 1.4.) y por Sarma²⁷ en diversas muestras de plomo-indio, calcio-indio y V_3Si . Con anterioridad, la existencia del estado mixto había sido puesta de manifiesto de manera indirecta por diversos grupos,²⁸ mediante medidas de inducción magnética en función de la intensidad del campo magnético en muestras de Ta-Nb, Nb e In-Bi.

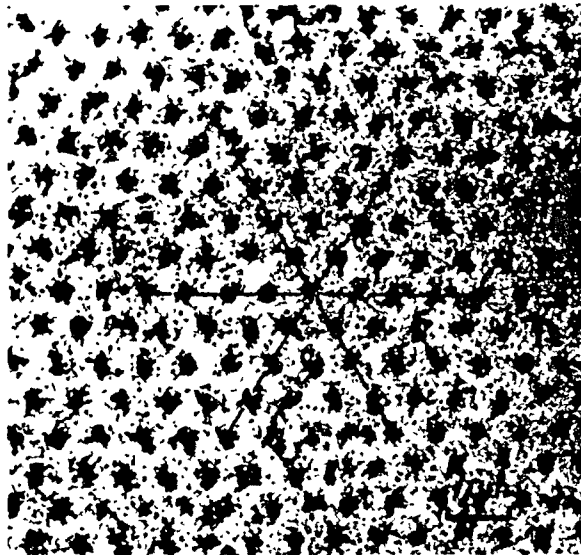


Figura 1.4. Imagen de una red triangular de líneas de flujo obtenida mediante decoración Bitter de una muestra cilíndrica de plomo-indio [$\kappa(T = 1.2 \text{ K}) = 2$, $B = 70 \text{ G}$] (Referencia 26)

1.1.3. Comportamiento de un SCAT en un campo magnético

El descubrimiento por Bednorz y Müller²⁹ en 1986 del primer material que puede ser considerado como un superconductor de “alta” temperatura crítica [$\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_3\text{O}_{5(3-x)}$, con $T_c \approx 30$ K, “alta” respecto a las T_c exhibidas por los superconductores de tipo II conocidos hasta aquel momento], supuso el punto de partida para la síntesis a nivel mundial de cupratos de itrio, bismuto, talio y mercurio, con temperaturas de transición progresivamente mayores, todas ellas por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido, 77 K. Todos estos sistemas presentan una serie de características que los convierte en un caso extremo dentro de los superconductores de tipo II: fluctuaciones térmicas importantes debidas al amplio rango de temperaturas en que el material es superconductor, longitudes de coherencia muy pequeñas [$\xi(0) \approx 15$ Å para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123), ≈ 30 Å para $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212)]³⁰ y profundidades de penetración λ muy grandes [$\lambda(0) \approx 1000$ Å para Y-123, ≈ 1500 Å para Bi-2212]³⁰ a bajas temperaturas (es decir, $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$), fuerte anisotropía de las propiedades superconductoras y eléctricas debido a su marcada estructura laminar, ... Como consecuencia de este conjunto de factores, la respuesta de estos materiales a la aplicación de un campo magnético es distinta a la que presentan los superconductores de tipo II convencionales y es objeto de una exposición detallada en el presente apartado.

1.1.3.1. Naturaleza laminar de los SCAT. Anisotropía

En el apartado 1.1.1. se introdujeron los materiales objeto de estudio de este trabajo y se analizó su estructura cristalográfica. Vimos que estos superconductores están formados por la sucesión a lo largo del eje c de cuatro tipos de planos o láminas, agrupados de dos en dos: un grupo formado por planos de calcio y de óxido de cobre, y otro grupo formado por planos de óxido de talio y de óxido de bario. Esta estructura laminar es común para todos los SCAT conocidos, siendo muy parecida en los cupratos de bismuto-estroncio-calcio (Bi-Sr-Ca-Cu-O), talio-bario-calcio (Tl-Ba-Ca-Cu-O) y mercurio-bario-calcio (Hg-Ba-Ca-Cu-O), y no tan extrema en los de itrio-bario (Y-Ba-Cu-O), donde el calcio no forma parte de su composición y los planos de itrio no

contienen oxígeno. La presencia de planos de óxido de cobre en todos estos compuestos sugiere que el fenómeno de la superconductividad se origina exclusivamente en dichos planos. Esta idea se ve apoyada por la observación experimental de una fuerte anisotropía de varias propiedades superconductoras y eléctricas (campos críticos inferior y superior, densidad de corriente crítica, resistividad en el estado normal, potencia térmica, ...), que refleja que la conducción dentro de las láminas de óxido de cobre tiene lugar con mucha mayor facilidad que en la dirección perpendicular a dichas láminas.

Para describir la anisotropía de estos materiales de manera cuantitativa se empezó utilizando las teorías de London²⁴ y de Ginzburg-Landau²⁰, ampliadas con un tensor fenomenológico anisótropo de masa efectiva.³¹ En el sistema de referencia alineado con los ejes principales, este tensor es diagonal, con unos elementos diagonales m_i ($i = 1, 2, 3 = a, b, c$) normalizados de manera que $m_1 m_2 m_3 = 1$. De este modo, las longitudes de penetración $\lambda_i = \lambda \sqrt{m_i}$ describen el decaimiento exponencial de componentes de la corriente superconductora a lo largo de las direcciones principales i , y las longitudes de coherencia $\xi_i = \xi / \sqrt{m_i}$ caracterizan la variación espacial del parámetro de orden a lo largo de dichas direcciones. Esta descripción funciona bien cerca de T_c , donde ξ_c es mucho mayor que la distancia interlaminar, d . Sin embargo, a medida que la temperatura desciende, ξ_c va disminuyendo, hasta hacerse menor que d . En este caso, la teoría del tensor anisótropo de masa efectiva deja de ser aplicable y se necesita un modelo que incorpore la naturaleza discreta de las láminas de óxido de cobre. La temperatura a la cual se produce la transición en el rango de aplicabilidad de un modelo u otro viene determinada³² por la igualdad $\xi_c(T) = d/\sqrt{2}$. Sustituyendo la expresión de Ginzburg-Landau para la dependencia con la temperatura de la longitud de coherencia superconductora,²⁰ $\xi_c(T) = \xi_c(0)[1 - (T/T_c)]^{-1/2}$, se obtiene $T_r = (1-r)T_c$, con $r = 2[\xi_c(0)/d]^2$.

El modelo teórico que incorpora la naturaleza discreta de los planos de cobre-oxígeno es el modelo de Lawrence-Doniach,^{33,34} que describe un SCAT como un conjunto de láminas superconductoras de grosor g , con una periodicidad d , conectadas mediante interacción Josephson. Por simplicidad, se supone que cada lámina es isótropa con una profundidad de penetración intrínseca λ_i . Cerca de la temperatura de transición superconductora, donde todas las longitudes de coherencia son mayores que la periodicidad d , este modelo conduce a una teoría continua equivalente a la teoría anisótropa de Ginzburg-Landau para un superconductor uniaxial, con unos elementos

diagonales del tensor de masa $m_a = m_b = m_{ab}$ y m_c . Las longitudes de decaimiento de las corrientes superconductoras y las longitudes de coherencia paralelas y perpendiculares a las láminas vienen dadas por $\lambda_a = \lambda_b = \lambda_{ab} = \lambda\sqrt{m_{ab}}$, $\lambda_c = \lambda\sqrt{m_c}$, $\xi_a = \xi_b = \xi_{ab} = \xi/\sqrt{m_{ab}}$, y $\xi_c = \xi/\sqrt{m_c}$. La existencia de interacción Josephson entre las láminas de óxido de cobre ha sido probada experimentalmente mediante medidas de efectos Josephson a.c. y d.c. con corrientes de transporte en la dirección c en monocristales de Bi-2212, (Bi,Pb)-2212 y Tl-2223,^{35,36,37,38} pero no ha sido detectada en Y-123.³⁸

Normalmente, en función del modelo teórico más apropiado para su descripción, se suele clasificar los SCAT en dos grupos: superconductores **tridimensionales (3D) anisótropos** y superconductores **bidimensionales (2D) extremadamente anisótropos o laminares**. Los primeros son aquellos SCAT cuya descripción se ajusta al modelo del tensor anisótropo de masa efectiva, mientras que los segundos son aquellos SCAT que requieren del modelo de Lawrence-Doniach para ser descritos. Evidentemente, esta clasificación se encuentra íntimamente relacionada con el grado de anisotropía del material. Para cuantificar dicha magnitud, se introduce el **parámetro de anisotropía**, γ , que se define como la raíz cuadrada del cociente entre las masas efectivas superconductoras asociadas al movimiento de pares de electrones a lo largo del eje c , m_c , y en el plano ab , m_{ab} : $\gamma \equiv (m_c/m_{ab})^{1/2}$. A partir de las definiciones dadas con anterioridad para las longitudes de decaimiento de las corrientes superconductoras y para las longitudes de coherencia a lo largo de las direcciones principales, el parámetro de anisotropía se suele expresar también como $\gamma = \lambda_c/\lambda_{ab} = \xi_{ab}/\xi_c$. Asimismo, a partir de las relaciones de Ginzburg-Landau entre las longitudes de coherencia y los campos críticos superiores, $\xi_{ab}^2 = \Phi_0/(2\pi H_{c2}^c)$, $\xi_c = \Phi_0/(2\pi H_{c2}^{ab} \xi_{ab})$, el parámetro de anisotropía puede expresarse como $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$. Aunque γ puede calcularse a cualquier temperatura, se suelen considerar los valores de los campos críticos superiores a temperatura nula.

Nótese que γ cuantifica lo que podríamos llamar **anisotropía intrínseca**, puesto que expresa la razón entre los valores que determinadas propiedades superconductoras fundamentales (ξ , λ , H_{c1} , H_{c2} , ...) presentan en las direcciones perpendicular y paralela a los planos superconductores. Como se apuntaba al principio del presente apartado, otras propiedades, como la densidad de corriente crítica o la resistividad eléctrica en el estado normal, presentan

también anisotropía, ya que tienen valores distintos para medidas realizadas paralelamente y perpendicularmente a la superficie de la muestra. Dichas propiedades, sin embargo, dependen fuertemente de la forma, geometría, granularidad y densidad de defectos del material, de manera que no reflejan directamente la anisotropía intrínseca de los SCAT.

Dado que en esta tesis el parámetro de anisotropía aparece vinculado esencialmente al estudio de la dimensionalidad, dependencia térmica y dependencia con el campo magnético de la dinámica cuántica de vórtices, dejamos para el capítulo 3, donde se abordan estos conceptos, la exposición de los valores hallados en la bibliografía y de las técnicas más usuales para su determinación experimental. Por los motivos expuestos en el párrafo anterior, no incluiremos valores hallados mediante medidas de propiedades eléctricas como la densidad de corriente crítica o la resistividad en el estado normal.

1.1.3.2. El estado mixto en SCAT

Debido a su naturaleza laminar, la respuesta de un SCAT a la aplicación de un campo magnético es distinta de la analizada en el apartado 1.1.2. para los superconductores de tipo II convencionales. En una teoría anisótropa continua basada en las teorías de Ginzburg-Landau o de London, las líneas de flujo tridimensionales (3D) que atraviesan un conjunto de planos superconductores formando un cierto ángulo con los ejes principales tienen una estructura compleja,^{39,40} debido a la ya mencionada tendencia de las corrientes a limitarse a las láminas de óxido de cobre: la anisotropía del material se traduce en una componente transversal del campo magnético asociado a cada línea de flujo, componente que se atenúa exponencialmente a largas distancias con una longitud de decaimiento que depende fuertemente de la anisotropía. Dicha componente existe para cualquier intensidad de campo magnético aplicada.

Este resultado, que ya se conocía desde el año 1981 para materiales anisótropos,^{39,40} sugiere que en el modelo de Lawrence-Doniach para materiales laminares, una línea de flujo que atraviesa un grupo de planos superconductores débilmente conectados mediante interacción Josephson puede considerarse como un conjunto de vórtices bidimensionales (2D) (*2D pancake vortices* en inglés) conectados por vórtices Josephson, de manera similar a las cuentas de

un collar (figura 1.5.).^{41,42} Los *2D pancake vortices* individuales tienen asociadas unas corrientes cuasi-circulares confinadas en láminas superconductoras individuales. Por otro lado, los vórtices Josephson, cuyos ejes son paralelos a los planos de óxido de cobre y atraviesan las uniones Josephson que conectan débilmente dichos planos, se extienden desde el centro de un vórtice 2D sito en una lámina superconductora hasta el centro de un vórtice 2D situado en una lámina adyacente. Alrededor del eje de cada vórtice Josephson circulan corrientes extremadamente elípticas, con las dos longitudes de decaimiento asociadas que se han introducido con anterioridad: una longitud λ_c larga para la densidad de corriente perpendicular a las láminas, y una longitud λ_{ab} mucho menor para la densidad de corriente paralela. Las expresiones para λ_{ab} y λ_c en el límite de interacción Josephson débil son $\lambda_{ab} = \lambda_1(d/g)^{1/2}$ y $\lambda_c = [c\Phi_0/(8\pi^2dJ_0)]^{1/2}$, donde J_0 es la máxima densidad de corriente Josephson, y λ_1 , d y g han sido introducidos en el anterior apartado. Esta última expresión nos indica que cuanto menor sea el acoplamiento Josephson entre láminas (esto es, cuanto menor sea J_0), mayor es la longitud de decaimiento de las corrientes perpendiculares asociadas.

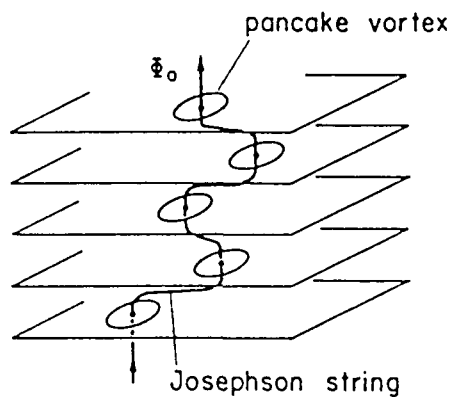


Figura 1.5. Vórtices bidimensionales (*2D pancake vortices*) en un SCAT laminar en el estado mixto. (Referencia 30.)

Es conveniente aclarar que, para una orientación arbitraria del campo magnético respecto a las láminas superconductoras, los vórtices 2D sólo se forman debido a la componente del campo perpendicular a las láminas (H_{\perp}), mientras que la componente paralela (H_{\parallel}) penetra completamente entre las

láminas del material (se dice que el material es “magnéticamente transparente”), creando una red de vórtices Josephson con núcleos normales.^{43,44} Las acciones de estas dos componentes son independientes entre sí, de manera que existen dos campos críticos inferiores, $H_{c1\parallel}$ y $H_{c1\perp}$, que definen cuatro estados de vórtices posibles: estado Meissner total ($H_{\parallel} < H_{c1\parallel}$, $H_{\perp} < H_{c1\perp}$), estado de vórtices Abrikosov ($H_{\parallel} < H_{c1\parallel}$, $H_{\perp} > H_{c1\perp}$), estado “transparente” o de vórtices Josephson ($H_{\parallel} > H_{c1\parallel}$, $H_{\perp} < H_{c1\perp}$), y estado “transparente” y de vórtices Abrikosov ($H_{\parallel} > H_{c1\parallel}$, $H_{\perp} > H_{c1\perp}$). De esta manera, para campos aplicados perpendicularmente a las láminas del material, el estado mixto está formado exclusivamente por vórtices Abrikosov, mientras que para campos aplicados paralelamente, no existen vórtices Abrikosov y en el estado mixto sólo se encuentran vórtices Josephson. La transición (*lock-in transition*, en inglés) de una red de vórtices Abrikosov a una red de vórtices Josephson atrapados intrínsecamente entre láminas (*intrinsic pinning*, en inglés) a medida que el campo magnético va variando su orientación respecto a la dirección c ha sido puesta de manifiesto experimentalmente mediante medidas de magnetometría de torsión en monocristales de Bi-2212 y Tl-2223.^{45,46,47}

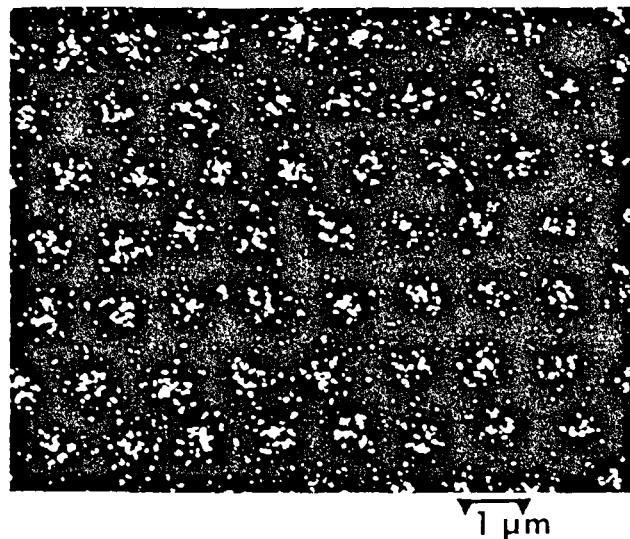


Figura 1.6. Imagen de la red de vórtices en un monocristal de Y-123 obtenida mediante la técnica Bitter de decoración magnética. El campo magnético aplicado paralelamente al eje c durante el proceso de enfriamiento fue de 13 Oe. La temperatura de medida fue de 4.2 K. (Referencia ⁴⁸.)

Del mismo modo que en superconductores de tipo II convencionales, la red de vórtices en SCAT puede ser observada experimentalmente mediante la técnica Bitter de decoración con partículas magnéticas. La figura 1.6. muestra una imagen de la red de vórtices obtenida mediante este método en un monocristal de Y-123.⁴⁸ La estructura es comparable a la observada en materiales de tipo II convencionales bajo condiciones similares: una red de líneas de flujo individuales hexagonalmente correlacionadas, con una densidad tal que permite asociar a cada una de ellas un cuanto de flujo magnético, Φ_0 . No obstante, el atrapamiento de los vórtices por defectos del material altera considerablemente la perfección de la red hexagonal, introduciendo esencialmente dos nuevas características:⁴⁹ el orden posicional de la red decae exponencialmente con una longitud de correlación de unos pocos parámetros de red, mientras que el orden orientacional persiste a lo largo de cientos de parámetros de red y decae algebraicamente con un exponente muy pequeño. Esto se conoce como estado de vidrio hexático de vórtices (*hexatic vortex glass*, HVG)^{50,51} y ha sido observado experimentalmente mediante la técnica de decoración en monocristales de Bi-2212.⁵²

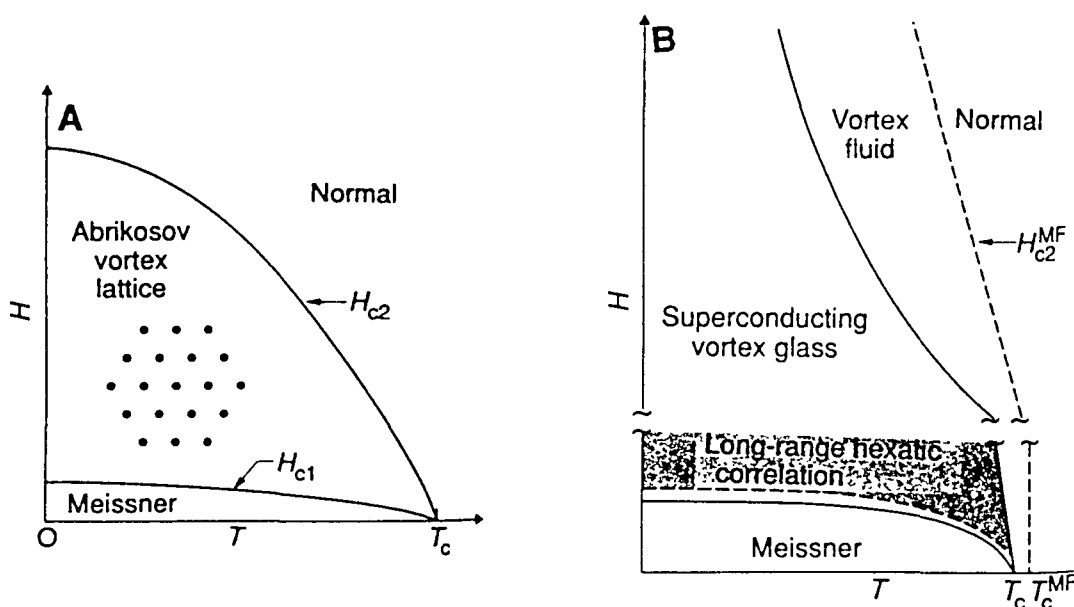


Figura 1.7. Diagramas de fases campo-temperatura para a) un superconductor de tipo II perfecto, y b) un SCAT. (Referencia ⁵³.)

Para finalizar, quisiéramos observar que, debido a que los campos aplicados en las medidas que se expondrán en este trabajo han sido débiles y moderados, y a que éstas se realizaron a bajas temperaturas, no se ha hablado del estado mixto en la región de campos intensos y de temperaturas elevadas. Debido a las fuertes fluctuaciones térmicas presentes en esta región del diagrama de fases campo-temperatura de los SCAT, los vórtices no se encuentran todavía atrapados en posiciones fijas y forman el llamado **estado de líquido de vórtices** (*vortex liquid state*, en inglés).⁵⁴ Es necesario descender en temperatura y aplicar campos menos intensos para encontrar el vidrio hexático de vórtices. La figura 1.7. muestra los diagramas de fases campo-temperatura propios de un superconductor de tipo II perfecto (figura *a*), en el que las fluctuaciones térmicas y el atrapamiento son poco importantes, y de un SCAT (figura *b*), en el que sucede todo lo contrario. La complejidad del estado mixto en los SCAT, así como los elevados valores de su campo crítico superior (H_{c2} acostumbra a ser del orden de 100 T), son los rasgos más característicos que se pueden apreciar en la figura.

1.1.4. Campos magnéticos inferiores a H_{c1} : el estado mixto en muestras policristalinas

Hasta el momento hemos hablado del estado mixto de los SCAT como un caso especial dentro de los superconductores de tipo II, esto es, asumiendo siempre que el campo magnético aplicado exteriormente es mayor que el campo crítico inferior H_{c1} puesto que, como hemos comentado en el apartado 1.1.2., por debajo de dicho campo los superconductores de tipo II excluyen completamente el campo magnético de su interior. No obstante, conviene advertir que el estado mixto hasta ahora expuesto es únicamente válido para monocristales o capas finas crecidas epitaxialmente, es decir, muestras que reproduzcan macroscópicamente, con mayor o menor perfección, la celda unidad estructural. De este modo, hemos pasado por alto una característica fundamental de las muestras en forma **policristalina** que las distingue de los otros tipos de muestras mencionados y que añade complejidad a su estado mixto: su **naturaleza granular**. Ya en 1986, Bednorz y Müller²⁹ observaban que el proceso de síntesis utilizado para preparar el cuprato de lantano y bario que describían en su artículo pionero daba lugar a un material granular. La granularidad no era un concepto nuevo, puesto que durante los años setenta y

ochenta se había hecho un gran esfuerzo⁵⁵ por interpretar las propiedades de superconductores clásicos granulares, como el aluminio (Al), el nitruro de niobio (NbN) o el estaño (Sn), y de redes bidimensionales, fabricadas en el laboratorio, formadas por islas superconductoras en forma de capa fina débilmente conectadas entre sí. Los modelos e ideas desarrollados durante el estudio de estos sistemas fueron trasladados con posterioridad a los SCAT cerámicos policristalinos.

Así, se ha ido demostrando experimentalmente, mediante diversos tipos de medidas (susceptibilidad a.c., imanación d.c., microscopía electrónica),^{56,57} que dichos materiales pueden modelarse como conglomerados de granos monocristalinos anisótropos de material estequiométrico, separados por material no estequiométrico que puede ser superconductor de menor temperatura crítica, no superconductor pero metálico, o incluso semiconductor. Medidas con corrientes de transporte en estos materiales ponen de manifiesto una densidad de corriente crítica varios órdenes de magnitud menor que la que se encuentra en muestras monocristalinas a partir de ciclos de histéresis.^{58,59} Esto sugiere que los granos se encuentran débilmente conectados entre sí, lo que generalmente se atribuye a una rápida atenuación del parámetro de orden superconductor en regiones de material imperfecto, como en las fronteras de grano.^{60,61} Dichas fronteras e imperfecciones actúan como uniones débiles (*weak-link*) entre granos, y suelen modelarse como uniones Josephson del tipo SNS (superconductor-metal normal-superconductor), que interconectadas entre sí forman una complicada red. La ausencia de uniones débiles en el interior de los granos⁵⁶ y en muestras pulverizadas^{57,62} se ha comprobado experimentalmente a partir de medidas con corrientes de transporte y de susceptibilidad a.c., respectivamente. Asimismo, experimentalmente se ha puesto de manifiesto⁶³ que el alineamiento de los granos mejora la conexión entre los mismos, dando lugar a un aumento de la densidad de corriente crítica respecto a las mismas muestras previas al alineamiento.

Dado este modelo, un superconductor cerámico granular presenta un comportamiento en el régimen de campos inferiores al campo crítico H_{c1} completamente distinto al descrito anteriormente para muestras monocristalinas y capas finas crecidas epitaxialmente. Dicho comportamiento está caracterizado por unos campos característicos que delimitan las diversas etapas del proceso de penetración de flujo magnético en el interior del material, primero en la región **intergranular** (entre granos) y más tarde en la región **intragranular**

(interior de los granos).⁶⁰ El primero de estos campos es el **campo crítico inferior intergranular**, H_{c1} . Este campo delimita el estado Meissner perfecto del material en su totalidad: para campos inferiores a H_{c1} , todo el material (granos + material intergranular) actúa como un superconductor de tipo II, de manera que el campo magnético penetra sólo superficialmente, siendo apantallado exponencialmente a lo largo de una distancia que recibe el nombre de **profundidad de penetración intergranular**, λ_j . El valor típico de λ_j en SCAT cerámicos a bajas temperaturas es de unas micras.^{60,63}

Este estado se mantiene para campos magnéticos suficientemente débiles como para que la densidad de corriente superficial inducida para conseguir el apantallamiento total del material no supere el valor máximo de la densidad de corriente Josephson J_0 asociado a la más débil de las uniones existentes entre granos en la periferia de la muestra. Para campos superiores a H_{c1} , la densidad de corriente superficial supera J_0 , causando la ruptura de la mencionada unión más débil, y permitiendo de este modo la entrada de flujo magnético en forma de vórtices cuantizados en la región intergranular. Recordemos que según el modelo de Ginzburg-Landau,²⁰ el mínimo campo magnético para el cual es energéticamente favorable la entrada de un vórtice en el material viene dado por $H_{c1} = (\Phi_0/4\pi\lambda^2) \ln(\lambda/\xi)$. Modificando dicha expresión de manera conveniente para introducir la naturaleza granular de los SCAT policristalinos, se obtiene la expresión del campo crítico inferior intergranular,^{63,64} $H_{c1} = [\Phi_0/4\pi(\lambda_j)^2\mu] \ln(2\lambda_j/R_g)$, donde R_g es un radio granular medio y μ es una permeabilidad local efectiva que tiene en cuenta tanto las fracciones volúmicas de granos superconductores y material intergranular como la fracción de desviación de un grano respecto de su estado Meissner perfecto. Normalmente, los valores de H_{c1} , que se encuentran en SCAT cerámicos oscilan entre algunas décimas y algunas decenas de Oe.⁶⁵

Los vórtices intergranulares son similares a los vórtices tridimensionales que se hallan presentes en superconductores de tipo II clásicos: son cilindros de sección $\pi\lambda_j^2$, que contienen un cuanto de flujo magnético, Φ_0 , y cuyo eje atraviesa regiones intergranulares, en lugar del interior de los granos. En superconductores granulares clásicos, como el aluminio, la longitud de coherencia superconductora ξ_r es mucho mayor que la distancia entre vórtices, a_0 , de manera que éstos tienen también un núcleo en el cual el parámetro de orden superconductor se anula. En SCAT, sin embargo, se da la desigualdad contraria, $\xi_j \ll a_0$ ($\xi_j \approx 0.4 \mu\text{m}$, $a_0 \approx 1 \mu\text{m}$)⁶¹, de modo que los vórtices

intergranulares no presentan un núcleo con parámetro de orden nulo, sino una región normal: son vórtices Josephson intergranulares,^{60,63,64} del mismo tipo que los que se encuentran atrapados entre láminas superconductoras y que conectan entre sí los *pancake vortices* bidimensionales.

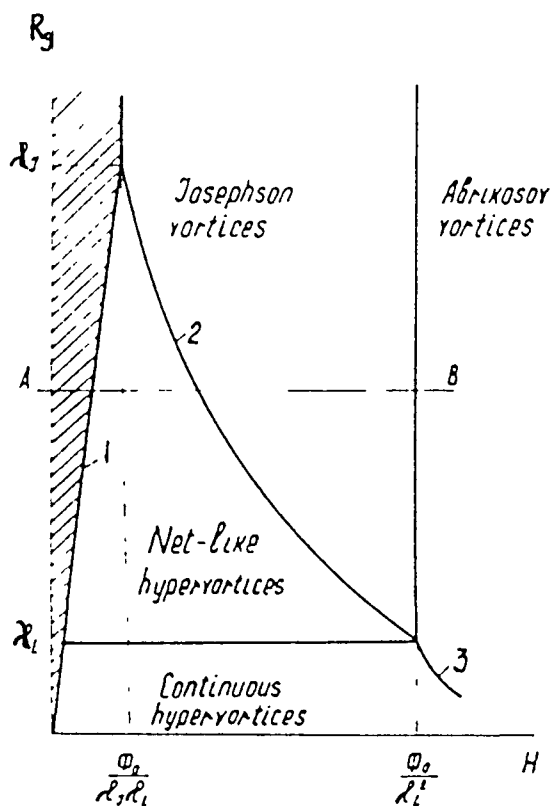


Figura 1.8. Diagrama de fases del estado mixto intergranular en un SCAT cerámico. La región sombreada corresponde al estado Meissner perfecto de la muestra (Ref. 66.)

Sonin y Tagantsev⁶⁶ contribuyen a añadir complejidad al estado mixto intergranular introduciendo otro tipo de vórtices intergranulares: los **hipervórtices**. En términos generales, estos vórtices son mayores que los vórtices Josephson (su tamaño aproximado es de una decena de micras), y se crean con campos magnéticos muy débiles tales que la distancia de separación entre vórtices es mayor que el tamaño medio de los granos. En función de la relación entre la profundidad de penetración London, λ_L , y el tamaño medio de los granos, R_g , pueden hallarse presentes de dos formas distintas: para $R_g \ll \lambda_L$, los hipervórtices se extienden de manera continua por el material; para $R_g \gg \lambda_L$, los hipervórtices forman una red discreta. En este segundo caso, para

intensidades superiores del campo magnético, se produce una transición hacia una red de vórtices intergranulares de tipo Josephson. La figura 1.8. muestra el diagrama de fases R_g-H (tamaño medio de los granos-campo magnético) del estado mixto intergranular, con las diversas clases de vórtices mencionados. Para los resultados expuestos en esta tesis, no consideramos importante profundizar en las diferencias entre los dos tipos de vórtices, y en adelante nos referiremos a ambos con el nombre de vórtices intergranulares.

A medida que la intensidad del campo magnético va aumentando, es cada vez mayor el número de uniones débiles que se van rompiendo. Esto provoca un desacoplamiento progresivo de los granos,^{59,67,68} lo que favorece la creación de una red de vórtices intergranulares dentro del material. Cuanto mayor es el campo magnético aplicado, menor es el número de uniones que permanecen intactas en el material. Esto se refleja en un aumento de la densidad de vórtices intergranulares y en una disminución progresiva de la densidad de corriente intergranular. De este modo, se llega a una intensidad del campo magnético más allá de la cual la densidad de corriente crítica intergranular pasa a tener sólo un valor residual o, lo que es lo mismo, por encima de la cual se pierde la contribución diamagnética asociada a la región intergranular y sólo se tiene contribución Meissner de los granos. Este campo recibe el nombre de campo crítico superior intergranular, H_{c2} , y acostumbra a tener un valor de unas decenas de Oe.^{59,65,68,69} Sin embargo, hay que destacar el hecho de que, a pesar de su nombre, este campo no tiene el significado convencional de marcar la extinción del estado superconductor del material, ya que la superconductividad de los granos en el seno de un campo magnético de tal intensidad permanece prácticamente inalterada.⁶⁰ En este sentido, H_{c2} no debe ser considerado como un parámetro crítico que separa dos estados diferentes del material, sino como un campo que marca un cambio brusco en el valor de la densidad de corriente crítica intergranular del material.

Para intensidades superiores del campo magnético, se llega finalmente a la respuesta de los granos monocristalinos anisótropos, que es exactamente la que se había descrito hasta el momento para los SCAT laminares. Así encontramos un campo crítico inferior intragranular, H_{c1g} , que delimita el estado Meissner perfecto de los granos: para campos inferiores a H_{c1g} , el campo penetra sólo en la superficie de cada grano a lo largo de una distancia que recibe el nombre de profundidad de penetración intragranular, λ_g . Estos dos parámetros no son otros que el campo crítico inferior, H_{c1} , y la profundidad de

penetración, λ , de los que se ha hablado a lo largo de la exposición del estado mixto de los SCAT ($H_{c1g} = H_{c1} \approx 100 - 1000$ Oe, $\lambda_g = \lambda \approx 1000 - 1500$ Å). Cuando el campo magnético supera H_{c1g} , el flujo magnético penetra en el interior de los granos, estableciendo de este modo el estado mixto intragranular. Un caso particular del proceso de penetración se da para temperaturas suficientemente próximas a la temperatura de transición superconductor. En este caso, se verifica que $\lambda_g > a$, donde a es la separación media entre granos, de manera que $H_{c1g} < H_{c2}$, por lo que los vórtices empiezan a penetrar en los granos antes de que el acoplamiento intergranular se haya debilitado sustancialmente. Finalmente, cuando se supera el campo crítico superior intragranular, H_{c2g} , el material transita al estado normal.

1.2. Magnetometría d.c.

La finalidad del proceso de caracterización de las muestras es el conocimiento previo de su composición y de sus parámetros superconductores relevantes (temperatura de transición superconductora, campo crítico inferior intergranular, campo crítico inferior intragranular, ...), para la posterior realización de las medidas de relajación magnética. Como veremos en la próxima sección, el proceso de caracterización de las muestras investigadas ha sido llevado a cabo mediante diversas técnicas: difracción de rayos X, microscopía electrónica, medidas de resistividad, medidas de susceptibilidad a.c., medidas de imanación d.c., ... Sucede, sin embargo, que la falta en nuestro laboratorio de los medios técnicos necesarios para la preparación de SCAT nos ha obligado a recurrir a diversos grupos extranjeros para obtener las muestras que han constituido el objeto de estudio de esta tesis. Estos mismos grupos se han encargado de la caracterización de las muestras con las técnicas mencionadas, a excepción de las medidas de imanación d.c., que han sido realizadas por nosotros mismos. Como tendremos oportunidad de ver, los resultados de estas últimas medidas constituirán la información verdaderamente relevante de cara a la realización de las medidas de relajación magnética. Por consiguiente, en la siguiente sección prestaremos mayor atención a los resultados obtenidos con las medidas de imanación d.c. que a los obtenidos mediante el resto de técnicas, cuya exposición se basará en información, de primera mano y bibliográfica, facilitada por los grupos extranjeros.

Esta sección se encuentra dividida en dos apartados. En el primero de ellos se describe el dispositivo experimental utilizado en nuestro laboratorio para las medidas de imanación d.c., un magnetómetro S.Q.U.I.D. a.c. comercial, haciendo especial hincapié en el sistema de detección de la imanación. En el segundo de los apartados se exponen los dos tipos de medidas llevados a cabo con el magnetómetro que permitirán la determinación de los parámetros superconductores característicos de cada muestra.

1.2.1. Descripción del magnetómetro

El magnetómetro utilizado es un modelo comercial (*Quantum Design*) de lo que comúnmente se conoce como S.Q.U.I.D. (*Superconducting QUantum Interference Device*) a.c. El sistema de detección de este tipo de magnetómetro aparece esquematizado en la figura 1.9. (página siguiente) y está formado por los siguientes elementos principales (numerados en la figura): un conjunto de espiras de detección (1), un transformador superconductor con un apantallamiento de radiofrecuencia (2), un anillo superconductor con una unión Josephson (esto es exactamente el S.Q.U.I.D.) y su electrónica de control (3) y un circuito de retroalimentación externa (4). Además, el transformador lleva incorporada una pequeña resistencia calefactora (5) que puede hacer transitar el anillo superconductor a su estado normal para eliminar corrientes persistentes inducidas en las espiras de detección al cambiar el campo magnético.

A pesar de que normalmente se hace referencia al equipo completo con el nombre de **S.Q.U.I.D.**, tal como hemos hecho justo al empezar este apartado, a partir de ahora reservaremos este término sólo para el anillo superconductor con la unión Josephson, y nos referiremos al equipo con el nombre de **magnetómetro**. La idea general del mecanismo de funcionamiento del mismo es la siguiente: el movimiento de una muestra imantada a lo largo de las espiras de detección (1) provoca variaciones de flujo magnético a través de las mismas. Por inducción mutua entre las distintas bobinas que aparecen representadas en la figura 1.9. [entre la que se encuentra el transformador superconductor (2)], estas variaciones se transmiten por el circuito completo hasta llegar a la entrada del S.Q.U.I.D. (6). Esto provoca, también por inducción mutua, variaciones del flujo magnético que atraviesa el anillo, las cuales son detectadas por la electrónica de control situada a la salida del mismo (3) y traducidas, por la ley de Lenz, en un voltaje equivalente. Inmediatamente, el sistema de retroalimentación (4) suministra a la primera bobina (7) acoplada a las espiras de detección el voltaje necesario para compensar la variación de flujo provocada por la muestra y de este modo restablecer el equilibrio del anillo superconductor. Como a continuación veremos, el conjunto de voltajes suministrados por el sistema de retroalimentación cuando la muestra realiza un recorrido completo a lo largo de las espiras de detección se traducirá, mediante un complicado algoritmo, en un dato experimental equivalente al valor de la imanación de la muestra.

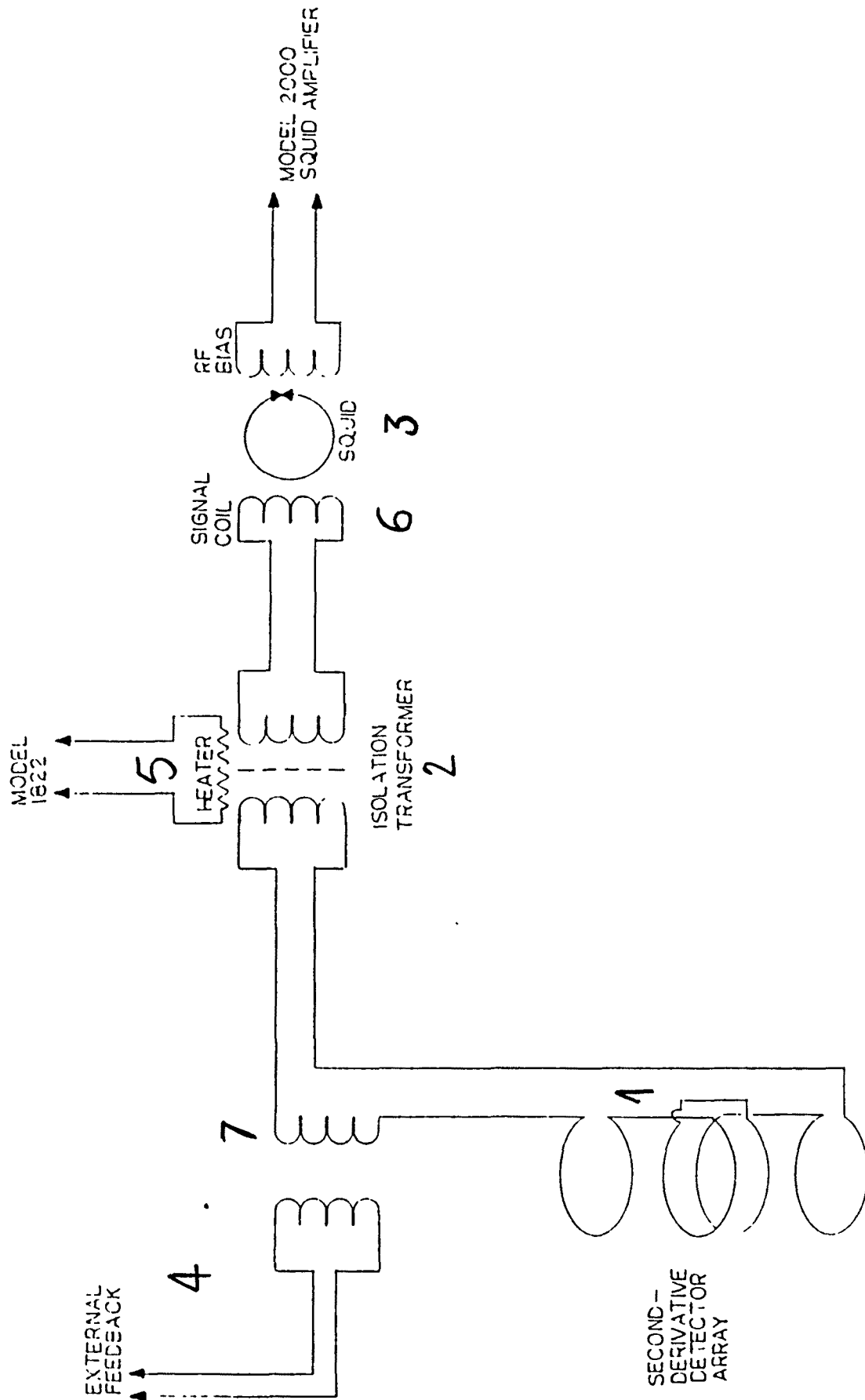


Figura 19 Sistema de detección del magnetómetro utilizado en todas las medidas de imanación d c realizadas

Entremos ahora en los detalles de este mecanismo.

- Las espiras de detección se encuentran en el seno de un solenoide superconductor (ver figura 1.10.a.), que puede crear campos magnéticos constantes en el tiempo (no alternos) en el rango 0 – 54 kOe, para lo que se necesita la aplicación de una corriente eléctrica continua a través del mismo. De ahí que hablemos de “magnetometría d.c.” o “medidas de imanación d.c.”, en contraposición a la “magnetometría a.c.” o “medidas de imanación o susceptibilidad a.c.”, que requieren corrientes y campos alternos. La corriente continua puede ser suministrada mediante una fuente instalada en el propio magnetómetro o mediante una fuente externa; en el primer caso se dice que el campo es aplicado de “manera interna” y en el segundo se dice que es aplicado de “manera externa”.

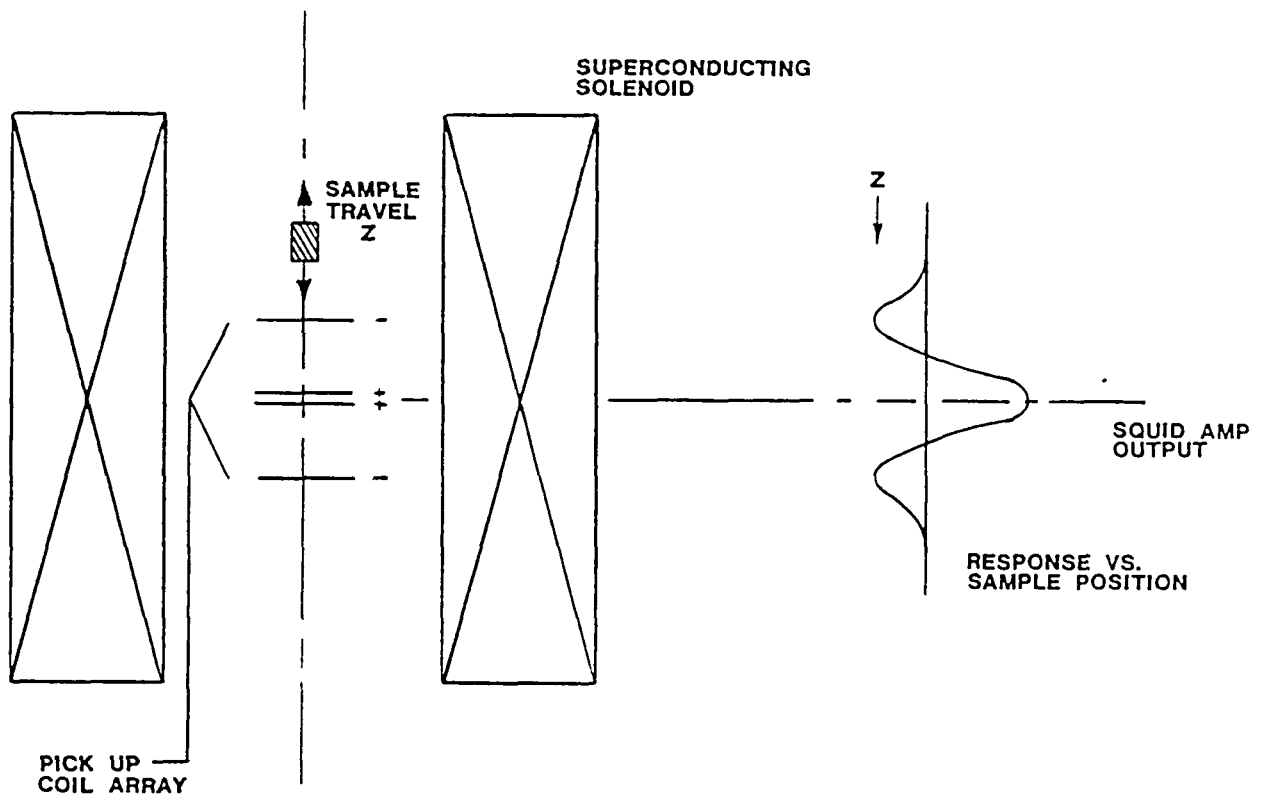


Figura 1 10 a) Esquema de la situación de las espiras de detección en el seno del solenoide superconductor. b) esquema de la señal de salida del S Q U I D en función de la posición de la muestra a lo largo de las espiras

- La muestra se monta, con la orientación deseada, en una pajita de refresco en la que se ha practicado una ventana central, donde se fija con cinta adhesiva. La pajita se monta en el extremo de una varilla, que se introduce en el interior del magnetómetro, siendo fijada por su extremo superior a un mecanismo de transporte vertical. La introducción se realiza de manera que la pajita quede transversalmente centrada dentro de las espiras de detección y longitudinalmente situada por debajo de las mismas cuando el mecanismo de transporte se encuentra en su punto más bajo. En esta posición inicial, la muestra debe estar lo suficientemente lejos de las espiras como para que éstas no detecten la imanación de la misma.

- A continuación se procede al centrado longitudinal de la muestra dentro de las espiras de detección. Para ello, el mecanismo de transporte va subiendo progresivamente la muestra, pasando por sucesivas posiciones para las que se registra el voltaje correspondiente a la salida del S.Q.U.I.D. De este modo, si se hacen muchas lecturas muy poco espaciadas entre sí, el voltaje puede ser graficado de forma casi continua en función de la posición de la muestra, tal como se muestra en la figura 1.10.b. En este caso se dice que se efectúa un **rastreo**. Si la señal no es simétrica respecto al centro de las espiras, se sube la muestra ligeramente y se repite el rastreo. El proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta conseguir una señal perfectamente simétrica.

- El uso de la pajita para el montaje de la muestra obedece a una razón práctica, que además resulta ser muy valiosa experimentalmente. Si la muestra está montada en el centro de la pajita, y ésta es lo suficientemente larga como para hallarse inmersa dentro de las espiras de detección durante un rastreo completo, la señal a la salida del S.Q.U.I.D. corresponderá sólo a la muestra. Es decir, la pajita presenta una señal de fondo uniforme al pasar a través de las espiras y la variación de voltaje con la posición se debe sólo a la imanación de la muestra.

- La forma de la curva de voltaje en función de la posición de la muestra (figura 1.10.b.) es consecuencia de la particular geometría del conjunto de espiras de detección, que se muestra en la figura 1.11. (página siguiente), y que recibe el nombre de **configuración de segunda derivada**: el conjunto está formado por tres espiras, con las superior e inferior enrolladas en sentido opuesto al de la espira central, que tiene doble número de vueltas que las otras dos (por eso se representa esquemáticamente como dos espiras iguales a las otras dos, muy próximas entre sí). La longitud total del conjunto es de unos 2.5 centímetros.

Esta configuración evita interferencias provenientes de fuentes magnéticas cercanas y permite al sistema funcionar sin la necesidad de un apantallamiento superconductor alrededor de las espiras.

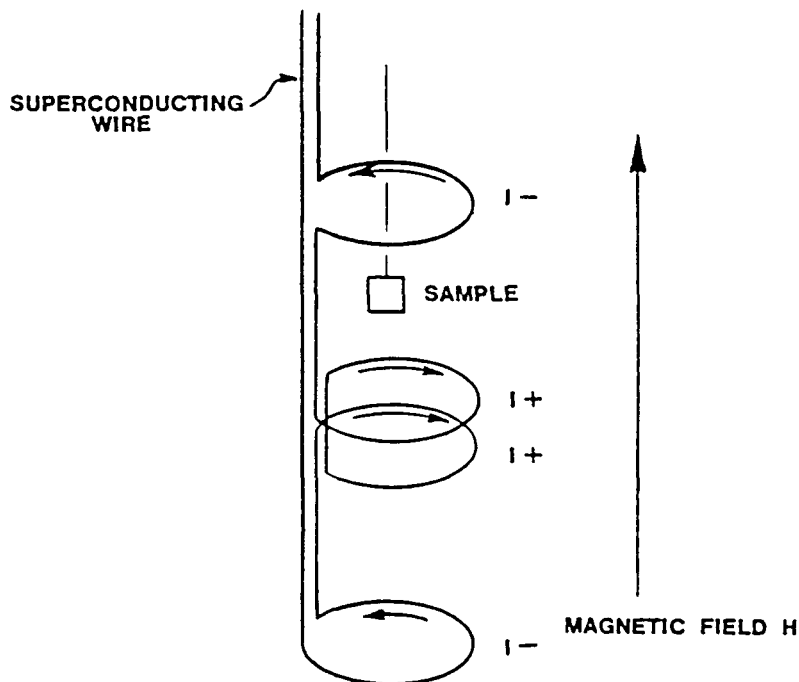


Figura 1.11. Espiras de detección en la configuración de segunda derivada.

- Como ya hemos comentado, un dato a la salida del S.Q.U.I.D. es un conjunto de voltajes registrados en función de la posición de la muestra al realizar un rastreo completo a lo largo de las espiras de detección. En cada posición, el voltaje no es medido una sola vez, sino varias, y varios rastreos completos pueden ser promediados para mejorar la resolución de la medida. Ambos parámetros, el número de lecturas en cada punto y el número de rastreos promediados, así como el número de puntos (= posiciones) en cada rastreo y la longitud del mismo, pueden ser fijados mediante la electrónica del control.

- A partir de un conjunto de datos correspondiente a un rastreo completo, la imanación de la muestra es calculada numéricamente sumando el cuadrado de los distintos datos individuales del conjunto, sacando la raíz cuadrada del resultado, normalizando este valor por el número de datos registrados y

multiplicando por los factores de calibración del sistema (el proceso de calibración se lleva a cabo mediante una muestra estándar). Este proceso minimiza errores causados por variaciones de volumen de la muestra. De este modo se obtiene un valor concreto de la imanación para una determinada temperatura de medida y una intensidad de campo magnético.

- Cuando el magnetómetro trabaja con el sistema de medida referido hasta ahora se dice que trabaja en modo de **rastreo completo** (*full scan mode*). Sin embargo, a partir de las características de la curva de voltaje en función de la posición de la muestra (figura 1.10.b.) es evidente que la imanación también puede ser calculada midiendo el voltaje sólo en los picos de la curva, y promediando con los signos correspondientes: $M = M_{\max} - (M_{\min1} + M_{\min2})/2$. De esta manera, dado que el sistema sólo necesita medir unos pocos puntos en cada pico, la técnica permite, en principio, una medida mucho más rápida que con el rastreo completo, siempre que la muestra haya sido centrada con precisión. Sin embargo, la proporción señal/ruido que se obtiene con esta técnica, conocida con el nombre de **algoritmo pico a pico**, es mucho peor, ya que el promedio de sólo tres puntos es mucho menos efectivo que el promedio seguido en el modo de rastreo completo. No obstante, conviene destacar que el algoritmo pico a pico fue desarrollado para medir muestras con señales grandes, donde la precisión de la medida no es muy importante. Si el método se usa en muestras con señales pequeñas, la medida resultante presenta mucho ruido y dispersión.

1.2.2. Medida de la imanación

Las medidas de imanación d.c. realizadas con el magnetómetro que acabamos de describir y destinadas a la caracterización magnética (determinación de los parámetros superconductores característicos) de las distintas muestras son de dos tipos: medidas $M(T)$ y medidas $M(H)$.

1.2.2.1. Medidas $M(T)$

Consisten en la medida de la imanación en función de la temperatura para una intensidad determinada del campo magnético aplicado. El protocolo de estas medidas se basa en dos tipos de procesos de enfriamiento:

(1) Enfriamiento en ausencia de campo magnético o proceso **ZFC** (*Zero Field Cooling process*):

- Partiendo del estado normal (es decir, por encima de T_c), se reduce gradualmente la temperatura (el magnetómetro permite escoger el ritmo de descenso mediante la elección de los valores intermedios de temperatura por los que queremos que pase la muestra) hasta llegar al valor deseado, sin campo magnético aplicado. De esta manera se lleva el material al estado superconductor perfecto, puesto que se evita la penetración de flujo en el interior del mismo. La mínima temperatura a la que hemos enfriado todas las muestras ha sido de 5 K.

- Una vez se ha estabilizado la temperatura deseada (en el régimen de bajas temperaturas la estabilidad es de 0.01 K), se aplica un campo magnético y se va aumentando gradualmente la temperatura hasta llevar de nuevo la muestra al estado normal (esto es, $T > T_c$). Durante este proceso, el magnetómetro registra el valor de la imanación correspondiente a cada temperatura fijada en el proceso gradual de calentamiento, dando lugar a una curva experimental que se conoce como **curva ZFC**. El proceso de estabilización de la temperatura tiene lugar en unos 10 minutos, tiempo necesario para que se produzca el equilibrio entre la muestra y el baño térmico de helio encargado de enfriarla y se pueda asegurar, de este modo, que la temperatura que refleja la sonda de medida es exactamente la temperatura de la muestra.

- La razón de detectar la imanación con la temperatura ascendente, en lugar de detectarla a medida que se enfría la muestra, reside en la dificultad que tiene el magnetómetro para estabilizar la temperatura en un proceso descendente y en la facilidad que tiene, por el contrario, para hacerlo en un proceso ascendente. Como consecuencia de esto, el proceso ZFC hasta 5 K suele realizarse de manera muy directa, con muy pocos estados intermedios, mientras que el proceso de calentamiento posterior a la aplicación del campo magnético tiene lugar de manera gradual, con tantos pasos como valores de la imanación se quiera incluir en la curva ZFC.

(2) Enfriamiento en presencia de campo magnético o proceso **FC** (*Field Cooling process*):

Con la muestra de nuevo en el estado normal después de haber sido sometida al proceso ZFC, se repite el proceso de enfriamiento rápido hasta 5 K, manteniendo el campo magnético que se había aplicado para

detectar la curva ZFC. De este modo, se lleva el material al estado mixto, puesto que se permite la penetración de líneas de flujo en su interior. Esto se refleja en que el valor absoluto de la imanación es menor que en el proceso ZFC (la imanación es menos negativa). Cuando se estabiliza la temperatura, el magnetómetro registra la imanación a lo largo de un proceso gradual de calentamiento de la muestra, de la misma manera que se había hecho después del proceso ZFC. En este caso, la curva resultante recibe el nombre de **curva FC**.

A partir de estas curvas se puede determinar la temperatura de transición superconductoras T_c y se puede obtener información sobre la composición de la muestra, especialmente sobre la presencia de fases secundarias, superconductoras o no, y sobre su estructura granular.

1.2.2.2. Medidas $M(H)$

Consisten en la medida de la imanación en función del campo magnético para una temperatura determinada. Dentro de este grupo nos hemos limitado a la medida de la **curva de primera imanación**, consistente en someter a la muestra a un proceso ZFC y detectar a continuación la imanación a medida que el campo magnético aumenta gradualmente desde cero hasta el máximo valor accesible para el magnetómetro, $H_{\max} = 54$ kOe. Esta curva nos da información sobre los campos que caracterizan los cambios en las diferentes respuestas del material a medida que aumenta la intensidad del campo magnético:

- Campo crítico inferior intergranular, H_{cl_i} : en las muestras policristalinas prensadas, determina la pérdida del estado Meissner perfecto de la muestra en conjunto (granos superconductores + matriz). Para su correcta determinación experimental es necesario realizar un detallado rastreo del régimen de campos magnéticos débiles.
- Campo crítico inferior intragranular, H_{cl_g} : determina la pérdida del estado Meissner perfecto de los granos superconductores.
- Campo de penetración total, H^* : es el campo magnético para el cual el flujo magnético llega al centro de la muestra y ésta queda, por tanto, totalmente (aunque no homogéneamente) ocupada.

En su momento detallaremos como se determina cada campo a partir de la curva de primera imanación obtenida experimentalmente.

1.3. Resultados experimentales

1.3.1. Tl-2223(p)

La muestra $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10.8}$ [Tl-2223(p)], una cerámica prensada, ha sido preparada por *Midwest Superconductivity, Inc.*, una empresa de Lawrence (Kansas, EEUU) especializada en la síntesis de materiales superconductores. En el proceso de preparación se llevaron a cabo los siguientes pasos:⁷⁰

- (1) Para conseguir la estequiometría deseada se mezclaron y molieron las cantidades adecuadas de los siguientes óxidos de alta pureza: Tl_2O_3 (99 %), BaO_2 (95 %), CaO (99.95 %) y CuO (99.9 %).
- (2) El polvo resultante fue prensado para formar pastillas de aproximadamente 12 mm de diámetro y 2 mm de grosor, mediante una prensa hidráulica (la presión aplicada fue de unos 7000 kg/cm²).
- (3) Se colocaron las pastillas en un crisol tubular de alúmina y se dispuso éste dentro de un horno.
- (4) Se aumentó la temperatura hasta 895 °C a un ritmo ascendente de 20°C/min. Esta temperatura se mantuvo durante 48 horas.
- (5) A continuación se enfrió la muestra dentro del horno hasta 650°C a un ritmo descendente de 1°C/min. Esta temperatura se mantuvo durante 10 h.
- (6) Finalmente, se desconectó el horno y se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente en el interior del mismo.

A lo largo de todo el proceso de calentamiento se mantuvo un flujo de oxígeno en el interior del horno. Mediante este proceso, los óxidos de partida tienen suficiente tiempo para reaccionar y dar lugar a muestras de excelente calidad. De este modo, se obtienen muestras con una sola fase de elevada pureza y con una densidad que puede llegar a ser de 6.35 ± 0.5 g/cm³, un 90 % del valor estimado para un cristal perfecto de la misma fase.⁷⁰

El Departamento de Física de la Universidad de Arkansas realizó medidas de difracción de rayos X, resistividad y susceptibilidad a.c., a fin de caracterizar la composición de la muestra. La difracción de rayos X (figura 1.12.) se llevó a cabo con una muestra en polvo de la misma fase Tl-2223, mediante un difractómetro DIANO DTM 1057, utilizando la radiación K_{α} del cobre. El espectro no muestra picos significativos asociados a impurezas, y a partir del mismo se estimó un volumen de fase 2223 superior al 95 %. La asignación de índices dio como único resultado una celda unitaria tetragonal (grupo espacial I4/mmm) con $a = 3.8516 \text{ \AA}$ y $c = 35.5748 \text{ \AA}$.

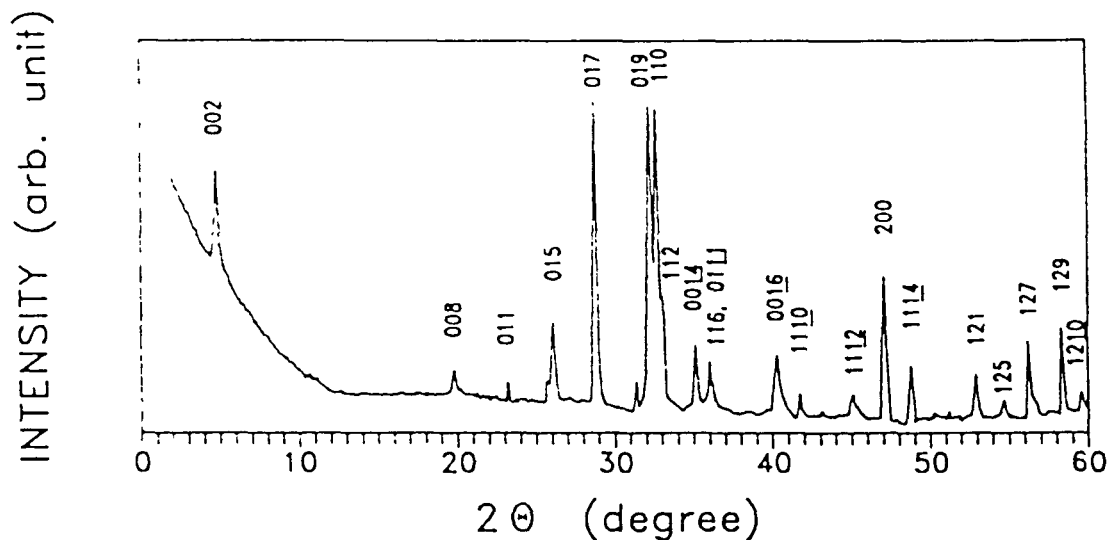


Figura 1.12. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Tl-2223(p). (Ref. 70.)

Las medidas de resistividad que aparecen en la figura 1.13. (página siguiente) se realizaron con un método de cuatro puntas con una frecuencia a.c. de 27 Hz. La temperatura de transición superconductor puede extraerse a partir del punto de resistividad nula. Sin embargo, dado que es difícil precisar cuando la resistividad se anula por completo, se suele tomar aquella temperatura para la cual la resistividad es aproximadamente un 5 % de su valor en el estado normal. De este modo, a partir de la figura 1.13. se obtiene $T_{\infty} \approx 120 \text{ K}$. Asimismo, se observa que la transición superconductor tiene lugar de manera muy abrupta, en un intervalo de unos pocos grados, lo que refleja el

alto grado de pureza de la muestra, ya que la presencia de una segunda fase superconductora o de fases extrañas (no superconductoras) se traduciría en un ensanchamiento de la transición. Para las medidas de susceptibilidad a.c. se utilizó una técnica de inductancia mutua con una señal a.c. de 500 Hz. Estas medidas también aparecen en la figura 1.13. Es notable la coincidencia de la temperatura de transición determinada a partir de este método con la temperatura de transición $T_{c,0}$ que se deduce de las medidas de resistividad. A su vez, esta curva también sugiere la ausencia de fases secundarias significativas.

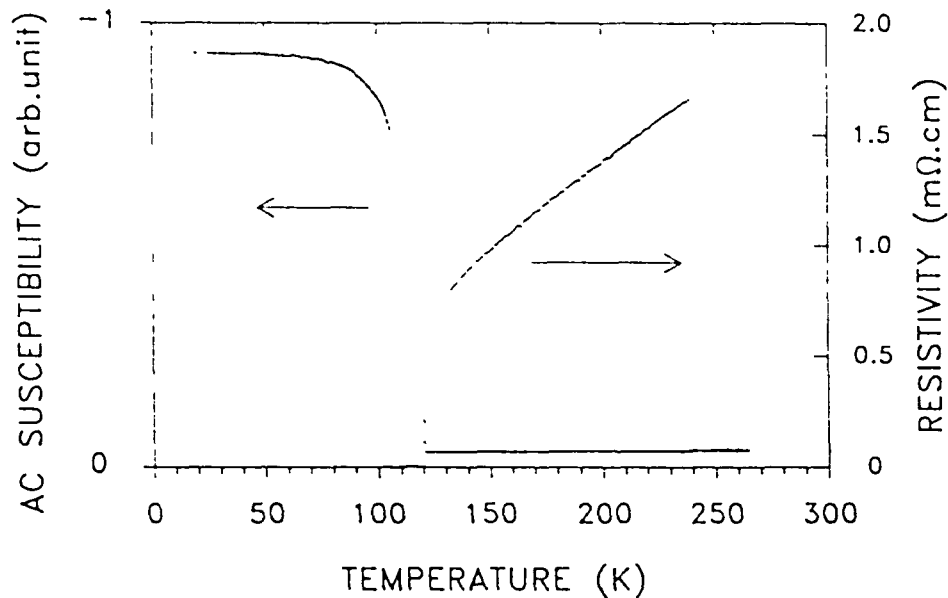


Figura 1.13. Dependencia térmica de la resistividad y susceptibilidad a.c. de la muestra TI-2223(p). (Ref. 70.)

La masa de muestra utilizada en las medidas de imanación d.c. ha sido de 40 mg. La figura 1.14. (página siguiente) muestra las curvas ZFC y FC correspondientes a las medidas $M(T)$ obtenidas con un campo magnético de 50 Oe. En dichas curvas se observa que la temperatura de inicio de la transición magnética superconductora es $T_c(50 \text{ Oe}) \approx 116 \text{ K}$. Esta temperatura es ligeramente inferior a la obtenida a partir de las medidas de resistividad y de susceptibilidad a.c. ($T_{c,0} \approx 120 \text{ K}$). La razón es que estas últimas medidas se realizaron en ausencia de campo magnético (el campo de excitación en las medidas de susceptibilidad a.c. es de unos 0.5 Oe), por lo que la temperatura de transición superconductora alcanza su máximo valor posible.

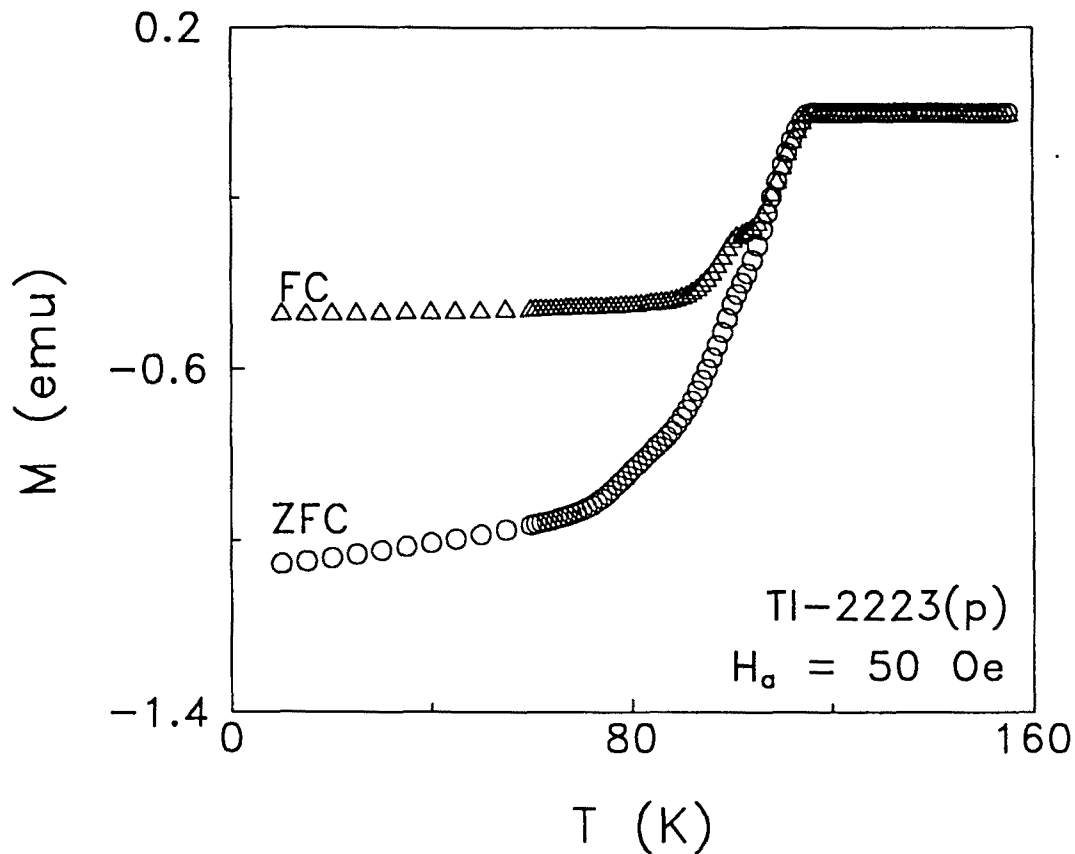


Figura 1.14. Curvas $M(T)$ obtenidas en Tl-2223(p) mediante los procesos ZFC (inferior) y FC (superior) con un campo magnético de 50 Oe.

En la figura se observa también la presencia de una segunda transición que tiene lugar a una temperatura de unos 90 K en la curva ZFC y de unos 100 K en la curva FC. Esta característica podría sugerir la presencia de una segunda fase de menor temperatura crítica (la fase 2212, p.e.), que se encontraría presente en mucha menor cantidad que la fase 2223, puesto que la señal mayoritaria proviene de esta última. Si esto fuese cierto, contrastaría fuertemente con las medidas de resistividad y de susceptibilidad a.c. y con el espectro de difracción de rayos X, donde no se observa fase secundaria alguna. Por otro lado, si la presencia de una fase de menor temperatura crítica fuese el motivo de la transición, ésta debería iniciarse a la misma temperatura en ambas curvas. Por tanto, parece improbable que ésta sea la causa de la segunda transición detectada. Como alternativa, Thompson *et al.*⁶⁷ sugieren una causa que parte de la naturaleza granular de la muestra y que evita todas estas contradicciones: la transición correspondería al progresivo debilitamiento de los uniones Josephson entre granos superconductores debido a la disminución progresiva de la corriente intergranular a medida que aumenta la temperatura.

Finalmente, el análisis de la dependencia $M(T)$ en el estado normal evidencia la ausencia de fase paramagnética en la muestra (M tiene un valor nulo constante hasta una temperatura de 150 K). Uno de los mayores problemas asociados a las medidas magnéticas en muestras cerámicas se origina en el proceso de preparación: la formación de una pastilla a partir de polvo involucra normalmente la presencia de una matriz no superconductora que rodea a los granos. Esta matriz contribuye normalmente con una señal paramagnética importante que se superpone a la señal diamagnética de los granos, resultando en una distorsión del comportamiento magnético superconductor. El cuidadoso proceso de preparación seguido ha permitido evitar este tipo de problemas.

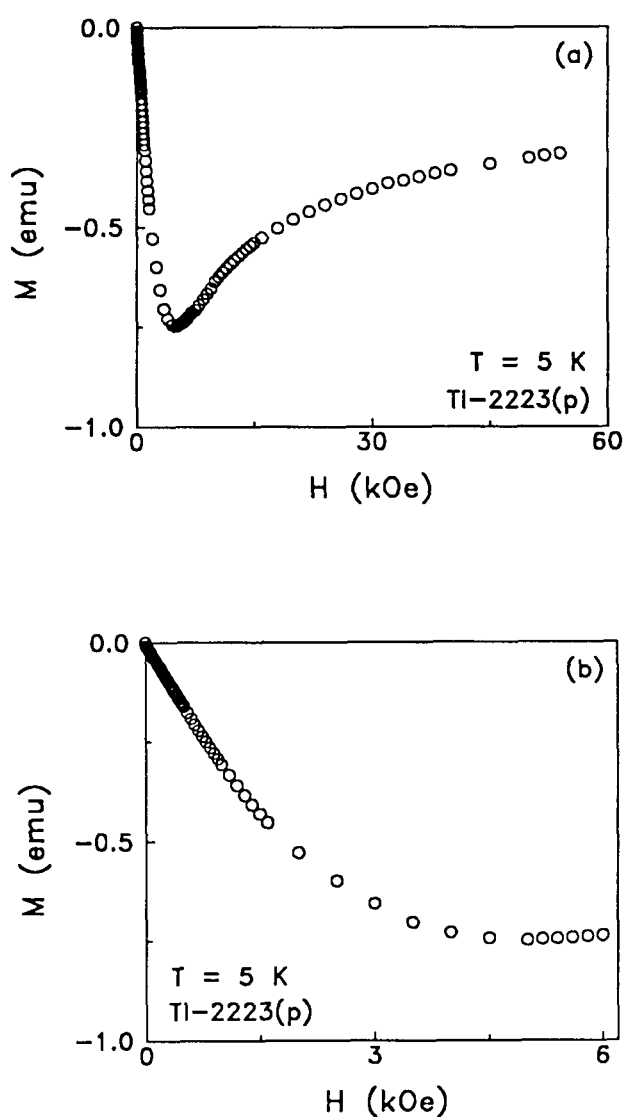


Figura 1 15 a) Curva de primera imanación $M(H)$ obtenida en TI-2223(p) a 5 K ($H_{\max} = 54$ kOe). b) ampliación de la curva en el rango $0 - 6$ kOe

La figura 1.15.a. muestra la curva de primera imanación completa para una temperatura de 5 K. A medida que aumenta la intensidad del campo magnético aplicado, se pueden distinguir los siguientes comportamientos:

(1) Una región inicial lineal correspondiente al estado Meissner perfecto de los granos. En esta región se da penetración de flujo entre granos superconductores, pero éstos permanecen en su estado superconductor perfecto. El campo crítico inferior intragranular H_{c1g} se determina como el punto a partir del cual la curva $M(H)$ empieza a desviarse del comportamiento lineal. Para determinar con precisión este valor, en la figura 1.15.b. se presenta una ampliación de la curva de primera imanación en el rango 0 – 6 kOe. Un análisis detallado de la curva para campos alrededor de 1 kOe permite determinar el campo crítico inferior intragranular: $H_{c1g}(5\text{ K}) \simeq 700\text{ Oe}$.

(2) A partir de este valor, la curva se va desviando progresivamente del comportamiento lineal y se va curvando hasta alcanzar un mínimo para un campo magnético de unos 5 kOe. En esta región el flujo penetra en el interior de los granos, por lo que la imanación contiene una contribución diamagnética, procedente de los granos, y una contribución paramagnética de la parte normal asociada a las líneas de flujo. A medida que aumenta el campo magnético, la densidad de flujo va en aumento, hasta que se llega a un valor del campo, el campo de penetración total H^* , para el cual el flujo alcanza el centro de la muestra, estableciéndose de este modo el estado crítico. No existe unanimidad sobre el criterio a seguir para la determinación de H^* : algunos autores consideran que el mínimo de la curva es suficiente para asegurar la penetración total de flujo en la muestra, mientras que otros consideran que H^* es el campo para el cual se produce la fusión entre la curva de primera imanación y la rama del ciclo de histéresis obtenido a la misma temperatura con el campo magnético en aumento. En cualquier caso, podemos considerar el mínimo como un límite inferior para el campo de penetración total: $H^*(5\text{ K}) \gtrsim 5\text{ kOe}$.

(3) A partir del mínimo, la curva evoluciona hacia valores menos negativos, ya que la densidad de flujo sigue aumentando y, por tanto, también la contribución magnética asociada a las líneas de flujo. Es importante destacar que para una intensidad de campo magnético tan elevada como 54 kOe, la imanación permanece negativa y sólo ha variado, aproximadamente, un 50 % respecto al mínimo de la curva. Esto es una evidencia más de la alta pureza de la muestra y de la ausencia de una fase paramagnética relevante, la existencia de la cual se vería reflejada en una distorsión de la señal magnética para campos intensos.

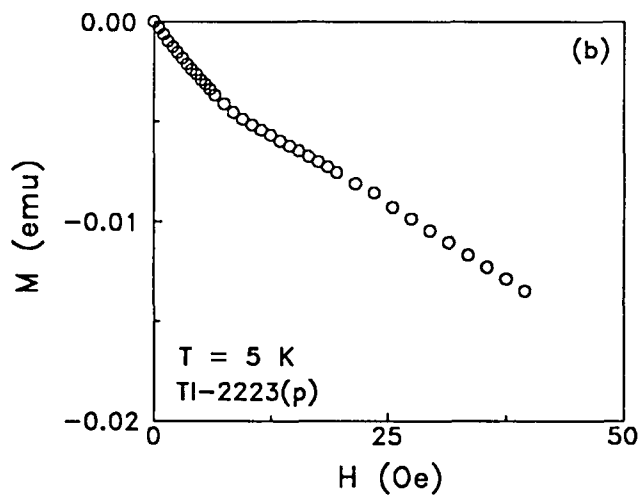
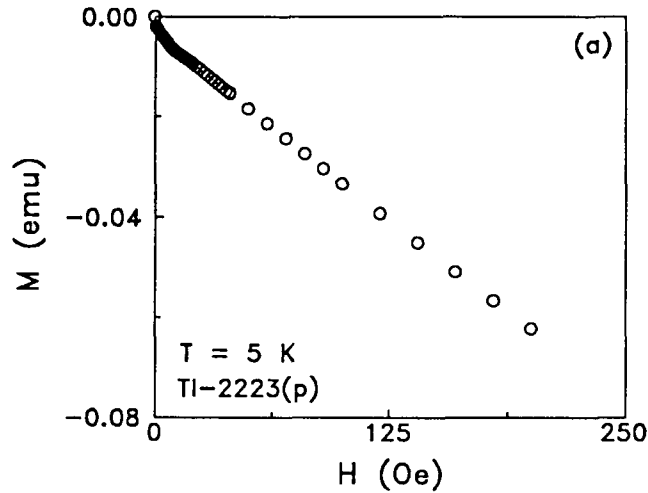


Figura 1.16. Ampliación de la curva de primera imanación obtenida en Tl-2223(p) ($T = 5 \text{ K}$): a) en el rango 0 – 200 Oe; b) en el rango 0 – 50 Oe.

La figura 1.16.a. presenta una ampliación de la curva de primera imanación para campos magnéticos en el rango 0 – 200 Oe. En la región de campos menos intensos de la figura puede apreciarse una característica que pasaba completamente desapercibida en la figura 1.15.b.: la curva presenta una pequeña región lineal inicial, seguida de un codo que da paso, a través de un punto de inflexión, a la dependencia lineal correspondiente al estado Meissner

perfecto de los granos. Estas características se aprecian perfectamente en la figura 1.16.b., donde se muestra una ampliación de la figura 1.16.a. para campos magnéticos en el rango 0 – 50 Oe. La región lineal, correspondiente en este caso al estado Meissner perfecto de la totalidad de la muestra (granos + matriz), empieza a perderse para un campo de unos 10 Oe que podemos considerar como el campo crítico inferior intergranular: $H_{c1}(5\text{ K}) \approx 10\text{ Oe}$.

1.3.2. Tl-2223(f)

Las capas finas epitaxiales de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ [Tl-2223(f)] han sido preparadas por el equipo del Dr. M. Manzel del *Institut für Physikalische Hochtechnologie* (IPHT) de Jena (Alemania), mediante un método de dos pasos:^{71,72}

(1) En un primer paso, se deposita un precursor de Ba-Ca-Cu-O en forma de capas finas mediante un proceso de *magnetron d.c. sputtering* (pulverización asistida por plasma de tipo magnetrón alimentado por corriente d.c.) de un blanco constituido por una aleación metálica de composición $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$ con un diámetro de 100 mm.

- Las condiciones del proceso de pulverizado son las siguientes:

| | |
|----------------------------|-----------------------------|
| Potencia d.c.: | 275 W |
| Gas: | 90 % Ar + 10 % O_2 |
| Presión: | 1 Pa |
| Temperatura del sustrato: | 500 K |
| Distancia blanco-sustrato: | 50 mm |

- El sustrato utilizado es SrTiO_3 con forma cuadrada, de 10 mm de lado.

- Para evitar efectos de repulverizado preferente, el proceso se realiza a un ritmo de depósito superior a 50 nm por minuto. De esta manera, el ritmo de desorción de los componentes alcalinotérreos es casi independiente del ritmo de depósito, con lo que la composición del precursor mantiene la estequiometría del blanco metálico.⁷²

- Las capas precursoras depositadas sobre (100)- SrTiO_3 son amorfas, aislantes y de aspecto especular.

(2) En un segundo paso se incorpora el talio a la capas precursoras mediante un proceso de recocido de éstas en una atmósfera de óxido de

talio, durante 10 minutos a 1150 K de temperatura, con posterior enfriamiento en O₂.

- Durante este proceso, la muestra se encuentra encerrada en una cápsula de oro/platino en contacto con una pastilla cerámica prensada de Ti-Ba-Ca-Cu-O. Experimentos de difusión de talio con pastillas de diferentes composiciones (2223, 2222, 2201) han demostrado que las pastillas con composición 2222 tienen una mayor duración.

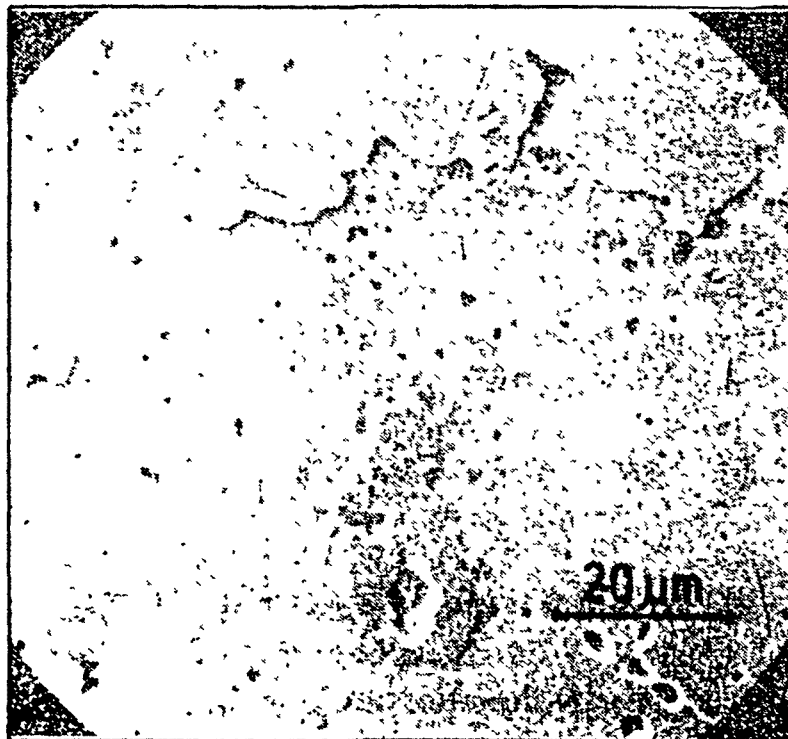


Figura 1 17 Micrografía electrónica de rastreo (SEM) de capas finas de TI-2223 depositada sobre un sustrato de (100)-SrTiO₃ de 25 mm de diámetro

La morfología, composición y textura de las capas finas de 1 μm de espesor obtenidas mediante este método, ha sido estudiada por el mismo equipo del IPHT de Jena mediante espectrometría de masa neutral secundaria (*Secondary Neutral Mass Spectrometry*, SNMS), microscopía electrónica de rastreo (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), análisis con microsonda (*microprobe analysis*) y difracción de rayos X.

- Perfiles de profundidad, medidos mediante SNMS indican que el talio se encuentra homogéneamente distribuido en la capa fina resultante.
- La figura 1.17. muestra una micrografía obtenida con microscopia electrónica de rastreo (SEM) de capas finas depositadas sobre (100)-SrTiO₃. La capas están formadas por grandes granos de forma plana, bien conectados entre sí, con un diámetro de unos 80 μm .
- Medidas de difracción de rayos X muestran que la fase mayoritaria es Tl-2223, siendo $c = 3.5648 \text{ \AA}$ el parámetro cristalino a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la capa.
- Asimismo, las capas presentan una excelente orientación de los granos según el eje c y una epitaxia casi perfecta en el plano ab , con la dirección [100] de la capa alineada con la dirección [100] de la celda pseudocúbica del substrato SrTiO₃.

La tabla 1.2. recoge las propiedades superconductoras de la muestra obtenidas a partir de medidas de resistividad y de susceptibilidad a.c. por el grupo del Dr. Manzel.

| | |
|---|---|
| Temperatura de transición superconductoras: | $T_{c0} \approx 110 - 118 \text{ K}$ |
| Anchura de la transición superconductoras en las medidas de susceptibilidad a.c. (90 – 10 %): | $\Delta T_c < 1 \text{ K}$ |
| Densidad de corriente crítica a 77 K: | $J_c(77 \text{ K}) \approx 6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ |
| Resistencia superficial a 77 K y 25 GHz: | $R_s(77 \text{ K}) \approx (1.4 \pm 0.1) \text{ m}\Omega$ |

Tabla 1.2. Propiedades superconductoras de las capas finas de Tl-2223 con 1 μm de espesor depositadas sobre un substrato de (100)-SrTiO₃.

En todas las medidas de imanación d.c. el campo magnético se ha aplicado a lo largo del eje c , perpendicularmente a la superficie de la muestra. Medidas realizadas con el campo magnético aplicado en el plano ab detectaron una imanación tan pequeña (dos órdenes de magnitud menor que la obtenida con el campo en la dirección c) que las variaciones debidas a la variación de la

temperatura o del campo magnético eran comparables a la resolución del magnetómetro. En la figura 1.18. se muestran las curvas $M(T)$ obtenidas al someter a la muestra a los procesos ZFC y FC con un campo magnético de 1 Oe. La temperatura de inicio de la transición superconductor es $T_c(1 \text{ Oe}) \simeq 112 \text{ K}$, valor que, a diferencia de lo que sucedía en la muestra Tl-2223(p), cae dentro del rango de valores posibles obtenidos por Manzel *et al.* a partir de medidas de susceptibilidad a.c. (110 – 118 K; ver tabla 1.2.). Esto se debe a que el uso de un campo d.c. muy pequeño permite determinar una temperatura de transición superconductor muy próxima a su valor máximo, que coincide con el determinado a partir de medidas de susceptibilidad a.c. realizadas con campos de excitación muy próximos a cero. Por otro lado, se puede descartar la presencia de fases secundarias acompañando a la fase principal (en la figura no aparecen segundas transiciones) y de alguna fase paramagnética apreciable (la imanación en el estado normal tiene un valor nulo constante desde T_c hasta la temperatura máxima medida, 150 K).

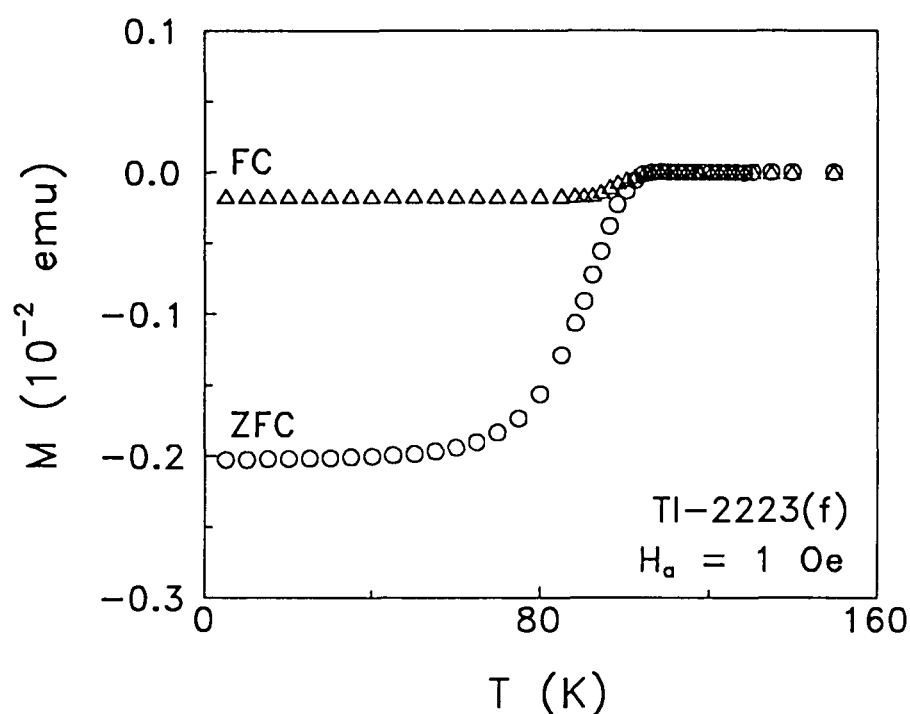


Figura 1 18 Curvas $M(T)$ [ZFC (inferior) y FC (superior)] obtenidas en Tl-2223(f) con un campo magnetico de 1 Oe aplicado en la dirección c

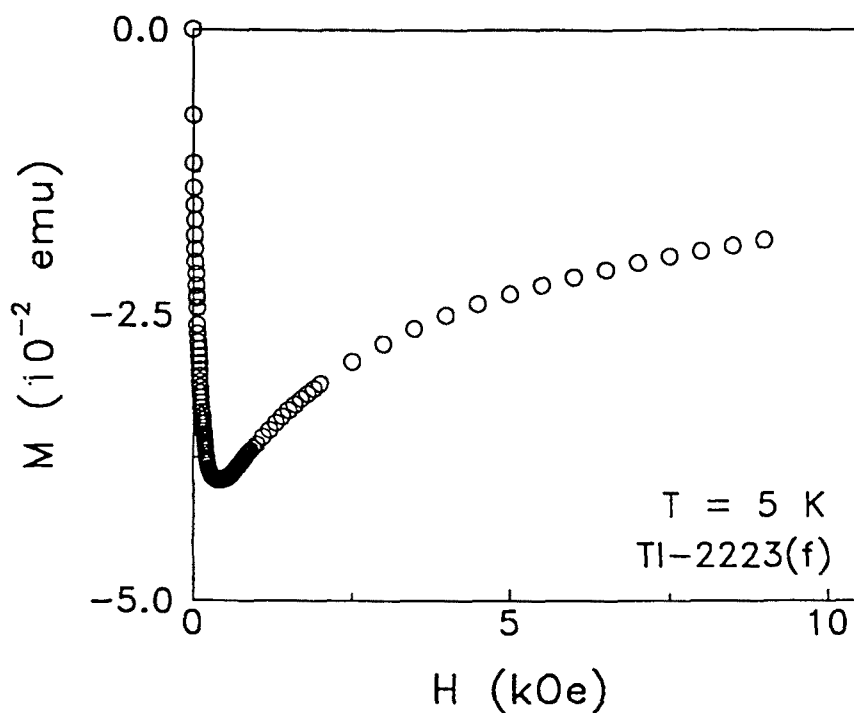


Figura 1.19. Curva de primera imanación $M(H)$ obtenida en Tl-2223(f) a una temperatura de 5 K en el rango 0 – 10 kOe.

En la figura 1.19. aparece la curva de primera imanación de esta muestra obtenida a una temperatura de 5 K en el rango 0 – 10 kOe. El aspecto general de la curva es muy similar al que se encontraba en la muestra Tl-2223(p), desplazado hacia intensidades menores del campo magnético: una región inicial aparentemente lineal, que se va perdiendo progresivamente a medida que aumenta la intensidad del campo, hasta alcanzar un mínimo tras el cual se produce una lenta disminución de la imanación en valor absoluto, sin llegar nunca a adquirir valores positivos. Es decir, para un campo magnético de 10 kOe no se detecta ninguna contribución paramagnética importante, lo que confirma la conclusión extraída a partir de las curvas $M(T)$.

La figura 1.20.a. (página siguiente) muestra una ampliación de la curva de primera imanación en el rango 0 – 1 kOe. Adoptando el criterio utilizado para la muestra anterior, el mínimo de la curva define un límite inferior para el campo de penetración total, $H^*(5 \text{ K}) \approx 400$ Oe, que contrasta con los 5 kOe obtenidos para Tl-2223(p). La posible causa de esta diferencia de un orden de magnitud reside en la mayor facilidad que tiene el flujo magnético para penetrar en una muestra en forma de capa fina debido a su pequeño espesor.

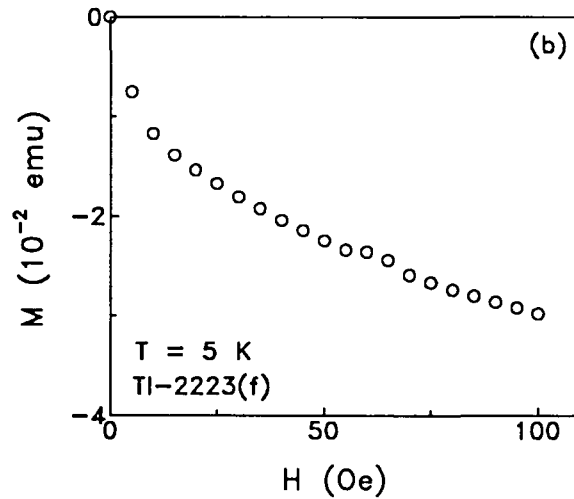
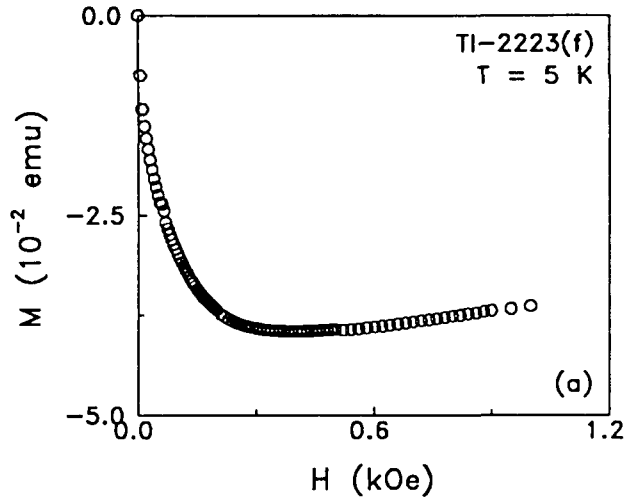


Figura 1.20. Ampliación de la curva de primera imanación de TI-2223(f) para una temperatura de 5 K: a) en el rango 0 – 1 kOe; b) en el rango 0 – 100 Oe

En la figura 1.20.b. se muestra una segunda ampliación para campos en el rango 0 – 100 Oe. Como se puede comprobar, la región lineal correspondiente al estado Meissner perfecto de los granos no es tan extensa como pudiera parecer a primera vista a partir de la figura 1.19., sino que ocupa un rango de campos débiles muy limitado, con un campo crítico inferior intragranular $H_{c1g}(5\text{ K}) \approx 10 - 15$ Oe. A partir de este valor, la curva empieza a desviarse de la linealidad y tiende progresivamente al mínimo antes

mencionado. Por otro lado, en la figura puede apreciarse que la región de campos más débiles en la que suelen observarse los efectos asociados a la región intergranular se encuentra en este caso por debajo del primer valor de campo magnético aplicado, 5 Oe. La determinación del campo crítico inferior intergranular H_{ci} , requiere, por tanto, una exploración detallada de dicha región, con la aplicación de campos magnéticos a intervalos inferiores a la unidad, o incluso a la décima. Veremos *a posteriori* que un estudio de estas características no hubiese aportado ninguna información de interés para las medidas de relajación magnética que se han llevado a cabo, por lo que hemos preferido no profundizar en ello.

1.3.3. Tl-2212

La muestra en forma de polvo de la fase $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8.8}$ (Tl-2212) ha sido preparada por el grupo del Dr. D. Fiorani del *Istituto di Chimica dei Materiali* (ICMAT) de Roma (Italia) mediante el siguiente proceso estándar:³

- (1) Se mezclaron las proporciones adecuadas de los mismos óxidos que en la preparación de la muestra Tl-2223(p) (Tl_2O_3 , BaO_2 , CaO y CuO) y se formó una pastilla aplicando presión a la mezcla.
- (2) Se envolvió la pastilla en una lámina de oro, se metió en un tubo de cuarzo con una presión de oxígeno ligeramente inferior a 1 atm y se calentó el tubo a una temperatura aproximada de 880 °C durante 3 horas.
- (3) Finalmente, la pastilla fue triturada y reducida a polvo.

Medidas de difracción de rayos X llevadas a cabo por este mismo grupo revelaron que la fase mayoritaria que aparece en la muestra es Tl-2212, aunque es posible que haya pequeñas cantidades (inferiores a un 20 %) de óxidos aislantes de Cu, Ca-Cu, Ba-Cu y Tl-Ba.

Es importante destacar que todas las medidas de imanación d.c. se han realizado con la muestra en polvo metida dentro de una cápsula de plástico. Por tanto, la señal magnética detectada por el magnetómetro tendrá, junto con la respuesta del superconductor, una componente asociada a la cápsula. En la figura 1.21. (página siguiente) aparece la dependencia térmica de la imanación obtenida sometiendo la muestra a los procesos de ZFC y FC con un campo

magnético de 100 Oe. La temperatura crítica determinada a partir del inicio de la transición del estado normal al superconductor es $T_c(100 \text{ Oe}) \simeq 108 \text{ K}$. De manera similar a lo observado en la muestra Tl-2223(f), tampoco en esta figura se observan segundas transiciones que pudiesen corresponder a fases superconductoras secundarias (evidentemente, no podrían corresponder al debilitamiento de las uniones entre granos porque, al tratarse de una muestra en polvo, estos se encuentran totalmente desacoplados para cualquier temperatura y cualquier intensidad del campo magnético).

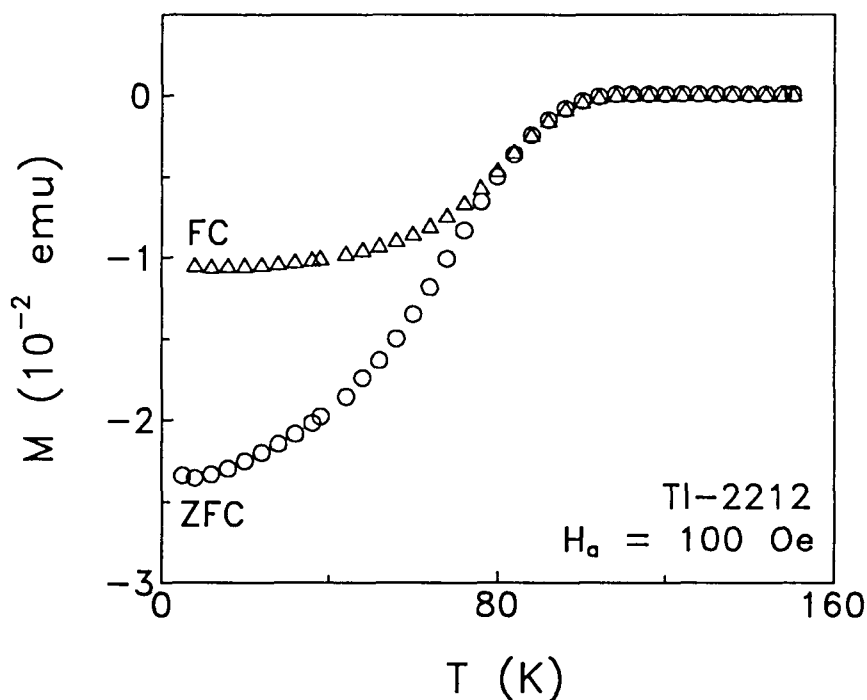


Figura 1.21. Curvas ZFC (inferior) y FC (superior) obtenidas en Tl-2212 a partir de medidas $M(T)$ con un campo aplicado de 100 Oe.

El estudio de la región correspondiente al estado normal revela la presencia en ambas curvas (ZFC y FC) de una imanación positiva que decrece a medida que aumenta la temperatura. Los datos experimentales han sido ajustados a una ley de la forma $1/M = aT + b$, con muy buenos resultados para ambas curvas (ver figura 1.22., página siguiente). Esta dependencia de tipo paramagnético podría ser causada por la presencia en la muestra de alguna fase no superconductora (fase que podría coincidir con alguno de los óxidos detectados mediante las medidas de difracción de rayos X), o bien podría estar asociada a la cápsula de plástico continente de la muestra.

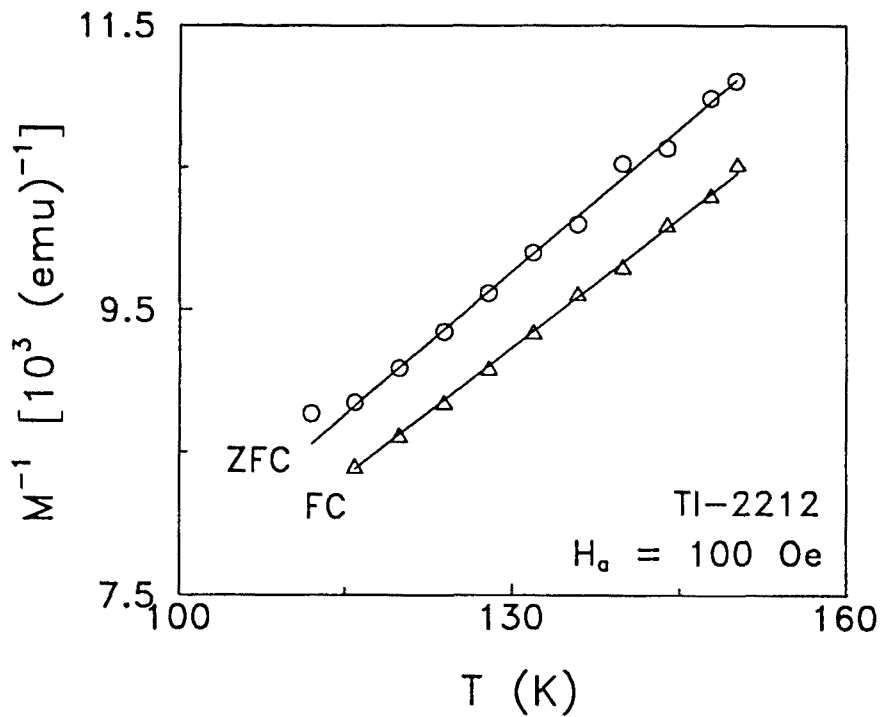


Figura 1.22. Representación $(1/M)(T)$ de la región normal de las curvas experimentales ZFC y FC de la muestra TI-2212, junto con los ajustes de la ley $1/M = aT + b$.

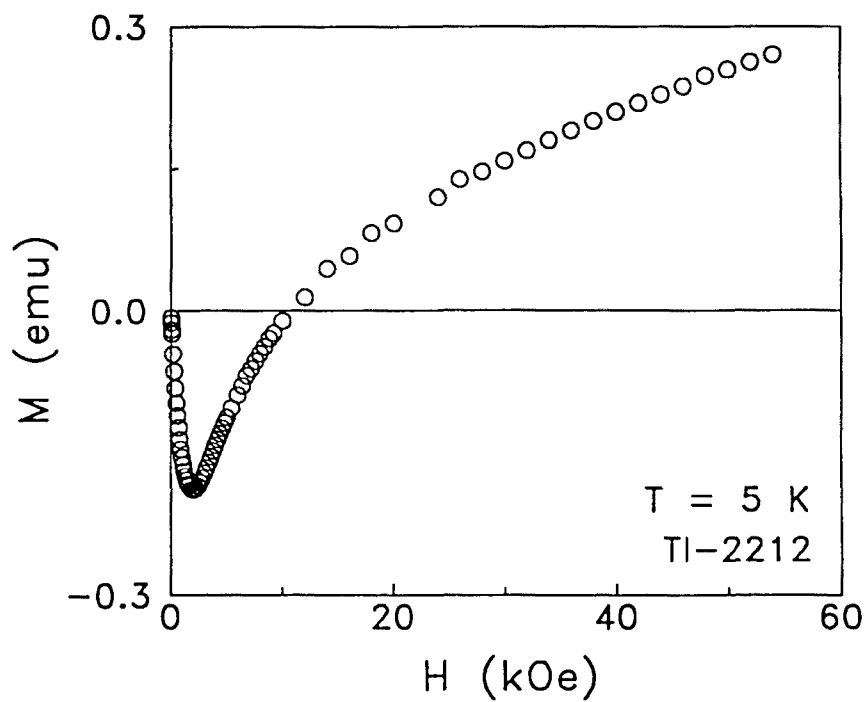


Figura 1.23. Curva de primera imanación obtenida en TI-2212 a una temperatura de 5 K para campos magnéticos en el rango 0 – 54 kOe.

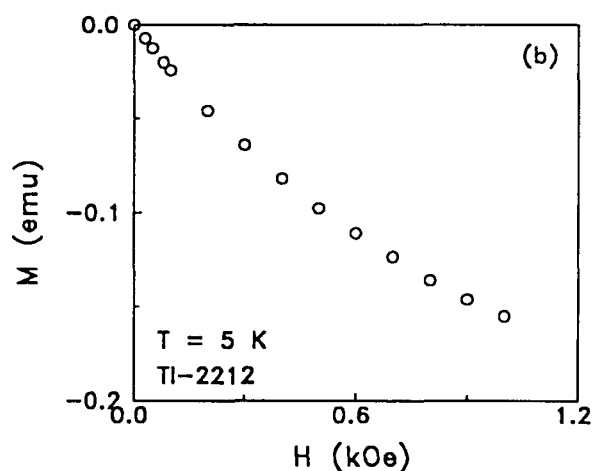
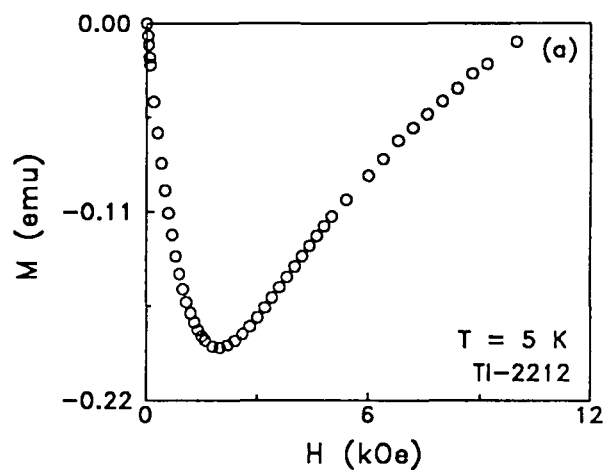


Figura 1.24. Ampliación de la figura anterior: a) en el rango 0 – 10 kOe; b) en el rango 0 – 1 kOe.

La figura 1.23. presenta la curva de primera imanación obtenida a una temperatura de 5 K con campos magnéticos en el rango 0 – 54 kOe. La curva presenta dos regiones claramente diferenciadas. Para campos inferiores a unos 12 kOe, se observa la dependencia que ya hemos encontrado en las dos muestras presentadas: un régimen inicial lineal que se va perdiendo progresivamente, hasta alcanzar un mínimo tras el cual la imanación decrece en valor absoluto. PERO, a diferencia de lo observado en aquellas muestras, este decrecimiento tiene lugar de manera muy rápida, la curva corta el eje de abscisas en un campo de unos 12 kOe y da paso a una región de valores positivos que

aumenta monótonamente hasta el máximo valor del campo. Este comportamiento no es más que un efecto superpuesto de las señales magnéticas de la muestra y de la cápsula, siendo esta última progresivamente dominante a medida que aumenta la intensidad del campo magnético.

En las figuras 1.24.a. y 1.24.b. se ha ampliado la curva de primera imanación para una correcta determinación de los campos de interés. A partir del mínimo de la primera figura se obtiene el límite inferior para el campo de penetración total, $H^*(5\text{ K}) \approx 2\text{ kOe}$, un valor intermedio entre los hallados para las dos muestras analizadas con anterioridad. Por otro lado, es difícil precisar en la figura 1.24.b. el punto concreto de inicio de la pérdida de linealidad en el régimen de campos débiles, por lo que tan sólo podemos afirmar que el campo crítico inferior intragranular $H_{c1g}(5\text{ K})$ se encuentra en el rango 100 – 200 Oe. Por último, la falta de región intergranular en toda muestra en polvo se traduce en la supresión en la curva de primera imanación del régimen de campos más débiles en que se observan los efectos asociados a dicha región y en la ausencia, por tanto, del campo crítico inferior intergranular H_{c1i} .

1.3.4. (Hg,Tl)-1223

La única muestra estudiada de la familia de SCAT con un plano de mercurio, una cerámica prensada con composición $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [(Hg,Tl)-1223], ha sido preparada por el mismo equipo de *Midwest Superconductivity, Inc.* que preparó Tl-2223(p), mediante el siguiente proceso:⁷³

(1) En primer lugar se preparó un precursor sin mercurio ni talio, con composición $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, siguiendo estos pasos:

- Se mezclaron y trituraron en un mortero de ágata los óxidos $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.9 %) o BaO_2 (95 %, $\text{BaO}_2 + \text{BaO}$ 99.5 %), CaO (99.5 %) y CuO (99.95 %), en una proporción molar 2/2/3 de Ba/Ca/Cu.

- Se metió el polvo resultante en un crisol de alúmina y se calentó en un horno, con un flujo continuo de oxígeno durante el calentamiento.

- En este proceso se aumentó la temperatura del horno a un ritmo de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 920 °C. Esta temperatura se

mantuvo durante 15 horas. Finalmente, se paró el horno y se enfrió hasta temperatura ambiente.

(2) La incorporación de mercurio y talio al precursor se realizó del siguiente modo:

- Se mezclaron y trituraron HgO (99.9 %) y Tl_2O_3 (99.99 %) con el precursor. El polvo resultante se introdujo en una cápsula de plástico rellena de N_2 . La proporción de cationes $(Hg_{1-x}Tl_x)/Ba/Ca/Cu$ fue de 1/2/2/3, con $x = 0.2$.

- Se prensó el polvo en cilindros de 6 mm de diámetro y 15 mm de longitud. Estos cilindros se introdujeron en un tubo de cuarzo, que fue vaciado mediante una bomba mecánica y a continuación sellado. La presión interna del tubo sellado es inferior a 1 Pa.

- Para mayor protección, el tubo sellado fue introducido en un contenedor cilíndrico de acero a prueba de oxígeno. El contenedor fue introducido en un horno precalentado a 860 °C, donde se mantuvo durante 400 minutos. A continuación, se paró el horno y se dejó enfriar su contenido hasta temperatura ambiente.

- Finalmente, la muestra fue recocida en una atmósfera de O_2 a 500 °C durante 10 horas.

El Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Kansas ha sido el encargado de llevar a cabo medidas de difracción de rayos X, resistencia y susceptibilidad a.c. sobre la muestra.⁷³ Las primeras medidas, que han sido realizadas con un difractómetro GEIGER-FLEX CN2029 utilizando la radiación K_α del cobre, muestran que la fase dominante es efectivamente (Hg,Tl)-1223 con una presencia superior al 80 %. Todos los picos del espectro correspondientes a esta fase se ajustan a una celda unitaria tetragonal (grupo espacial P4/mmm), con parámetros cristalinos $a = 3.8574 \text{ \AA}$ y $c = 15.794 \text{ \AA}$. También se aprecia la presencia de la fase superconductora (Hg,Tl)-1212 y de óxidos no superconductores como $CaHgO_2$ y $BaCuO_2$.

La medida de la resistencia de la muestra ha sido realizada mediante un método estándar de cuatro puntas con una frecuencia de 27 Hz. En la figura 1.25. (página siguiente) se muestra la dependencia térmica de la resistencia de varias muestras con distintas proporciones de mercurio y talio ($x = 0, 0.2$ y 0.5), antes y después del proceso final de recocido. En la figura se puede comprobar que la muestra que nos interesa, $x = 0.2$ recocida, presenta la mayor

temperatura en el punto de resistencia nula, $T_{c,0} \approx 138$ K, y la mayor temperatura de inicio de la transición superconductor, $T_c \approx 145$ K.

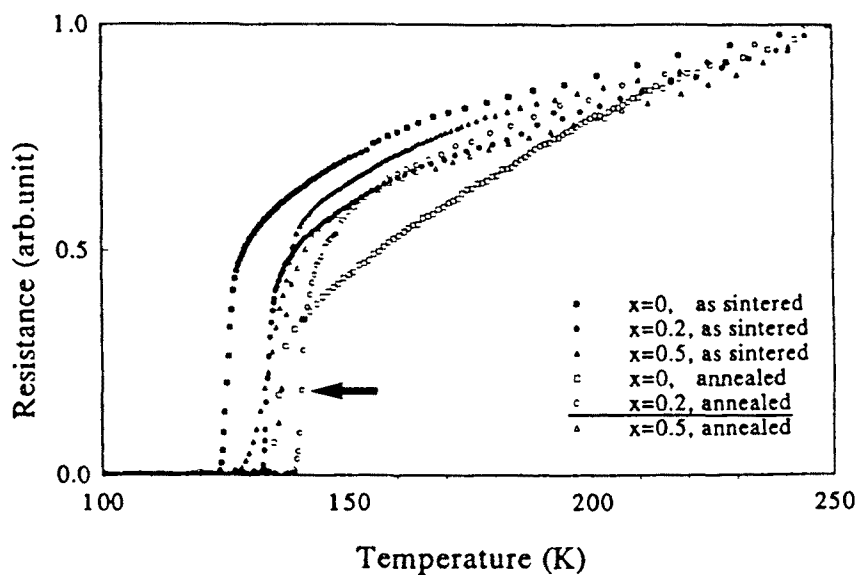


Figura 1 25 Dependencia térmica de la resistencia de muestras de la fase $(\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ con distintas concentraciones de talio ($x = 0, 0.2, 0.5$), antes y después del proceso de recocido. (Ref. 73)

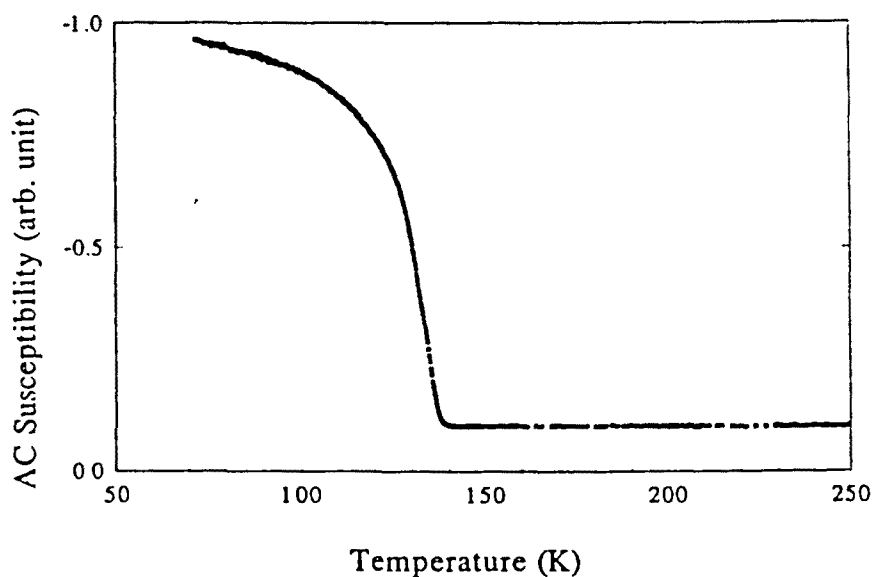


Figura 1 26 Dependencia térmica de la susceptibilidad a c de la muestra $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ [(Hg,Tl)-1223] (Ref 73)

Las medidas de susceptibilidad a.c. han sido llevadas a cabo mediante una técnica de inductancia mutua con una señal a.c. de 400 Hz. La dependencia térmica que aparece en la figura 1.26. confirma que la temperatura de transición superconductor es $T_{c0} \approx 138$ K. De los resultados obtenidos a partir de estas medidas y de las de resistividad se desprende que la introducción de talio con una concentración $x = 0.2$ por celda unidad, junto con el posterior recocido de la muestra después del proceso de fabricación, se traduce en un aumento de la temperatura de transición superconductor respecto de los valores para otras concentraciones ($x = 0, 0.5$) y para muestras sin recocer.

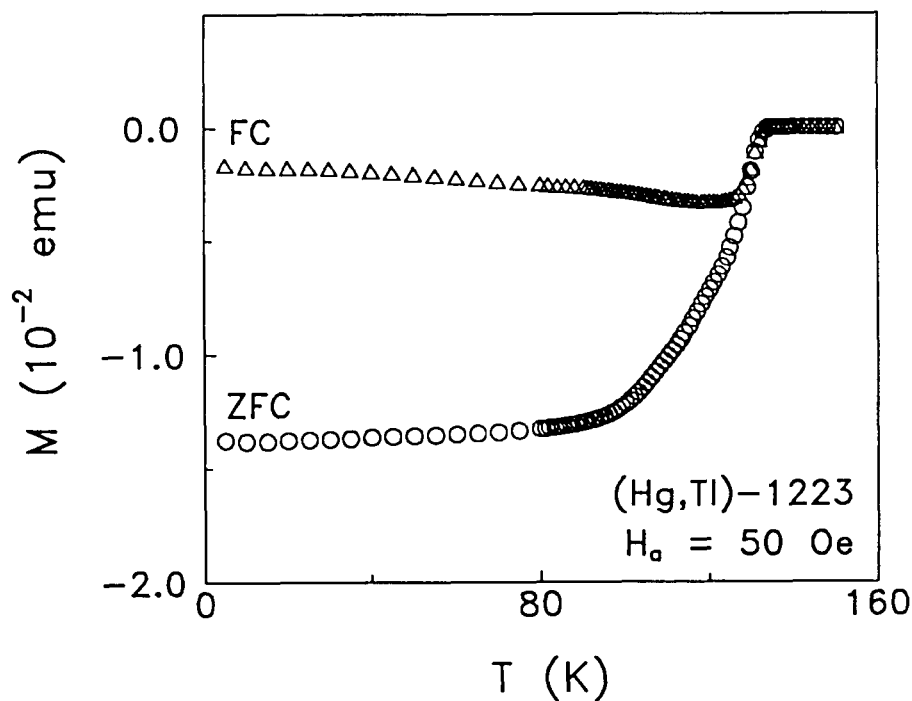


Figura 1 27 Dependencia térmica de la imanación [ZFC (curva inferior) y FC (curva superior)] obtenida en (Hg,Tl)-1223 con un campo magnético de 50 Oe

La masa de muestra utilizada en las medidas de imanación d.c. ha sido de 44 mg. La figura 1.27. muestra las curvas ZFC y FC obtenidas mediante medidas $M(T)$ con un campo magnético aplicado de 50 Oe. La temperatura de inicio de la transición superconductor es $T_c(50 \text{ Oe}) \approx 133.5$ K, algo inferior a la determinada a partir de medidas de susceptibilidad a.c. y resistencia (≈ 138 K) por los motivos que ya se han dado en la exposición de los resultados obtenidos en la muestra Tl-2223(p).

Una característica apreciable en la figura es la presencia en ambas curvas de una segunda transición que tiene lugar de manera muy suave alrededor de una temperatura de unos 110 K. Esta transición podría deberse a la fase superconductor que aparece en las medidas de difracción de rayos X, (Hg,Tl)-1212 [en esta fase, $T_c(0) \approx 124$ K, por lo que es posible que $T_c(50 \text{ Oe}) \approx 110$ K], o bien al debilitamiento de las uniones Josephson entre granos, como ya se ha mencionado también para la muestra Tl-2223(p). En cualquier caso, esta característica da paso en la curva FC a una disminución del valor absoluto de la imanación, comportamiento que no habíamos encontrado hasta ahora en ninguna de las otras muestras analizadas. El origen de este efecto podría hallarse en la contribución magnética de los óxidos no superconductores CaHgO_2 y BaCuO_2 detectados en las medidas de difracción de rayos X. En caso de ser paramagnética, esta contribución adquiriría protagonismo en la región de bajas temperaturas y se superpondría de manera significativa sobre la señal diamagnética superconductor.

En la figura 1.28.a. (página siguiente) se presenta la curva de primera imanación obtenida a una temperatura de 5 K en el rango completo de campos magnéticos accesibles para el magnetómetro (0 – 54 kOe). La curva presenta la dependencia que ya hemos encontrado en las tres muestras anteriores: una región inicial lineal, seguida de un mínimo que da paso a un decrecimiento del valor absoluto de la imanación a medida que aumenta la intensidad del campo. Este decrecimiento tiene lugar de manera bastante rápida, a un ritmo que podríamos calificar de intermedio entre el observado en las muestras de la fase Tl-2223 y el observado en la muestra Tl-2212. En concreto, se adivina que para intensidades de campo ligeramente superiores a la máxima intensidad aplicada la curva cortará al eje de abscisas, dando paso a un régimen de valores positivos de la imanación. Esto confirma la presencia de una contribución paramagnética asociada a los óxidos no superconductores detectados en las medidas de difracción de rayos X.

De la misma manera que para las otras muestras, para una precisa determinación de los campos característicos hemos realizado ampliaciones sucesivas de la curva, tomando rangos de campo magnético cada vez menores. La figura 1.28.b. muestra la primera ampliación en el rango 0 – 10 kOe. Como ya sabemos, el mínimo de la curva permite determinar un límite inferior para el campo de penetración total: $H^*(5 \text{ K}) \gtrsim 3.8 \text{ kOe}$.

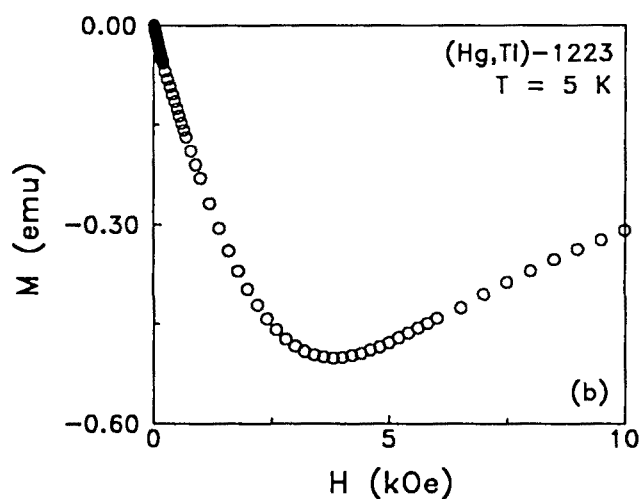
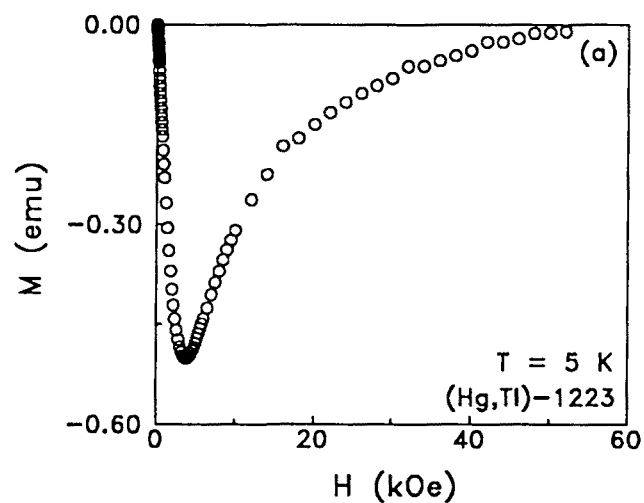


Figura 1.28. a) Curva de primera imanación obtenida en (Hg,Tl)-1223 a 5 K para campos magnéticos en el rango 0 – 54 kOe. b) Ampliación en el rango 0 – 10 kOe.

En la figura 1.29.a. (página siguiente) se muestra una ampliación en el rango 0 – 300 Oe. La curva muestra las dos características propias de la respuesta de una muestra granular a la aplicación de campos magnéticos débiles: una pequeña zona inicial lineal, que se extiende a lo largo de unos pocos Oe, correspondiente al estado Meissner perfecto de la totalidad de la muestra, seguida de un codo que da paso a una segunda dependencia lineal

asociada al estado Meissner perfecto de los granos. Considerando el punto en que la imanación empieza a desviarse de esta segunda linealidad, se obtiene un campo crítico inferior intragranular $H_{c1g}(5\text{ K}) \approx 140\text{ Oe}$. Por otro lado, la figura 1.29.b. muestra una ampliación del régimen de campos magnéticos más débiles (0 – 50 Oe). La pérdida de la linealidad en la zona inicial de la curva permite determinar el campo crítico inferior intergranular: $H_{c1i}(5\text{ K}) \approx 10\text{ Oe}$.

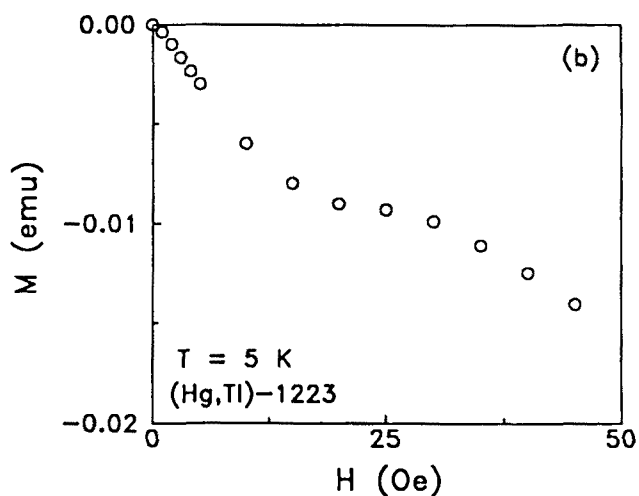
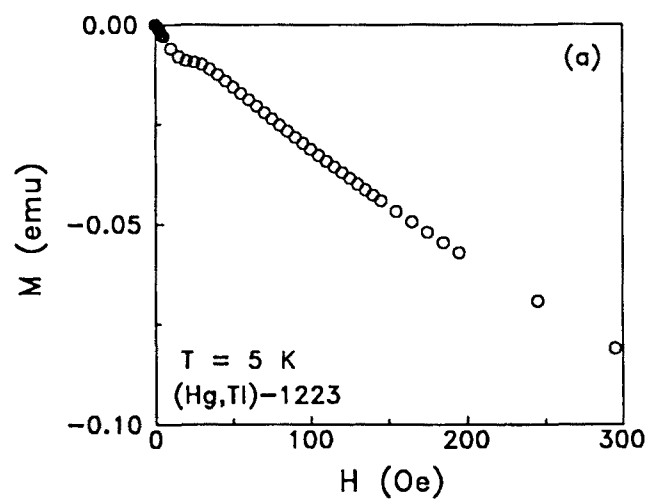


Figura 1.29. Ampliación de la curva de primera imanación de $(\text{Hg,Tl})-1223$ para campos magnéticos: a) en el rango 0 – 300 Oe; b) en el rango 0 – 50 Oe.

1.3.5. (Bi,Pb)-2212

Como se avanzaba en la introducción a este capítulo, se ha elegido un sistema de la familia de SCAT basados en bismuto, con una sustitución parcial de éste por plomo, para investigar la dependencia térmica de la dinámica cuántica de vórtices en un material distinto de los SCAT basados en talio, pero con una estructura laminar y un grado de anisotropía similares a los de esta última familia. Por este motivo, y aunque sea un material en el que, como *a posteriori* veremos, no se ha realizado un estudio tan profundo como en las cuatro muestras principales, hemos considerado conveniente introducir la exposición de su proceso de preparación y caracterización.

La muestra, un monocristal de composición $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ [(Bi,Pb)-2212], ha sido preparada por el grupo del Dr. Dino Fiorani del *ICMAT* de Roma, mediante el siguiente proceso:⁷⁴

(1) Polvos de los óxidos Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO y PbO_2 (todos de una pureza mínima del 99 %), en una proporción molar porcentual de 11, 9.6, 17.6, 60 y 1.6 %, respectivamente, son mezclados con acetona, secados al aire e introducidos en un crisol de platino con un volumen de 50 cm³.

- La inclusión de PbO_2 en la mezcla tiene el objetivo de crear una atmósfera oxidante (a través de la descomposición $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb} + 2 \text{O}$) para minimizar el ataque del crisol de platino por los óxidos de Bi y Cu.

(2) En el crisol se añade PbO (destinado a incorporar el plomo a la muestra), se introduce en un horno y se somete al siguiente proceso térmico:

- Se calienta hasta 900°C a un ritmo de 10°C/h.
- Se deja reposar 48 h.
- Se enfría hasta 750°C a un ritmo de 1°C/h.
- Se enfría el horno hasta temperatura ambiente.

La muestra resultante consiste en un conjunto de láminas cristalinas, cada una de las cuales tiene una sección transversal de unos milímetros y un espesor de medio milímetro, aproximadamente.

Sobre una de estas láminas, separada mecánicamente del resto, el *Dipartimento di Ingegneria Meccanica* de la *Università degli Studi* de Roma ha realizado (Ref. 74) medidas de difracción de rayos X y susceptibilidad a.c. La figura 1.30. muestra un espectro de difracción de rayos X obtenido utilizando la radiación K_{α} del cobalto. El espectro muestra que el material es un monocristal con el eje c orientado perpendicularmente a la superficie de la muestra. El valor del parámetro de red a lo largo de este eje es $c = 30.70 \text{ \AA}$. En el espectro no se aprecia la presencia de otras fases superconductoras o no superconductoras secundarias. En la figura 1.31. (página siguiente) aparece la dependencia térmica de la susceptibilidad a.c. medida con una frecuencia de 405 Hz y una intensidad de campo menor que 1 Oe. La temperatura de transición al estado superconductor determinada a partir de la curva es $T_c \approx 85 \text{ K}$, un valor típico en monocristales de este sistema.⁷⁵ La presencia de una sola transición confirma la ausencia de fases secundarias distintas de la fase 2212 principal.

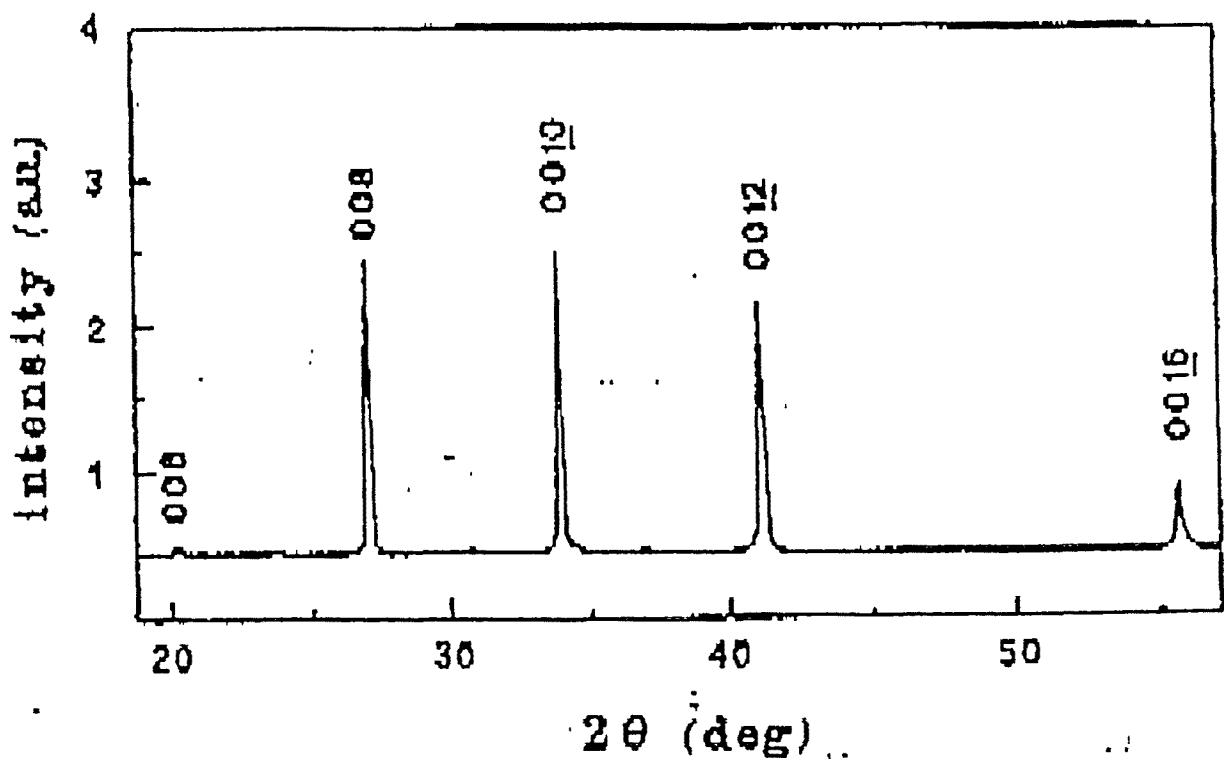


Figura 1 30 Espectro de difracción de rayos X de la muestra (Bi,Pb)-2212.
(Referencia 74)

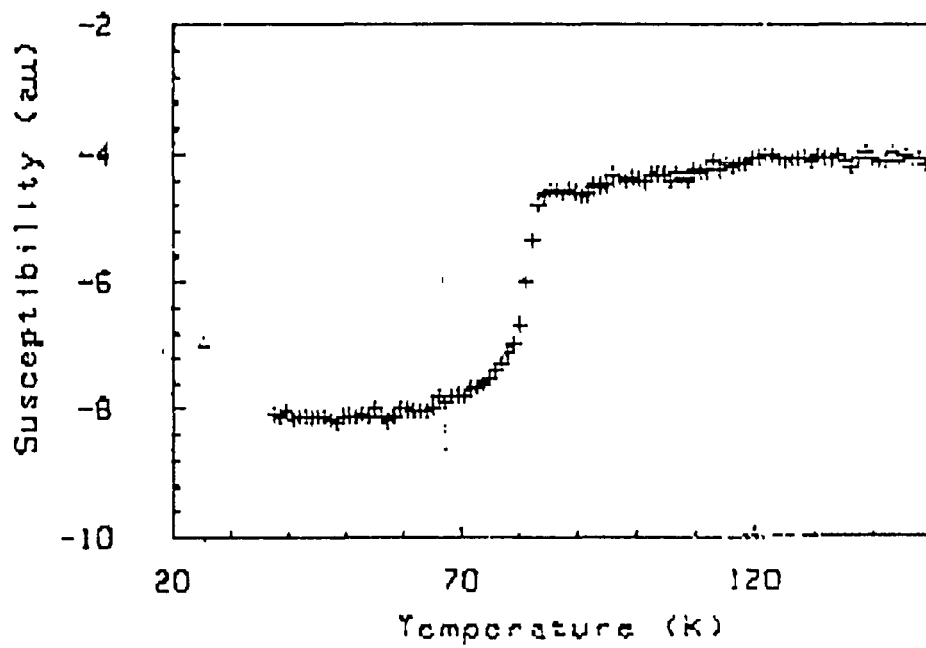


Figura 1.31. Dependencia térmica de la susceptibilidad a.c. de la muestra (Bi,Pb)-2212. (Referencia 74.)

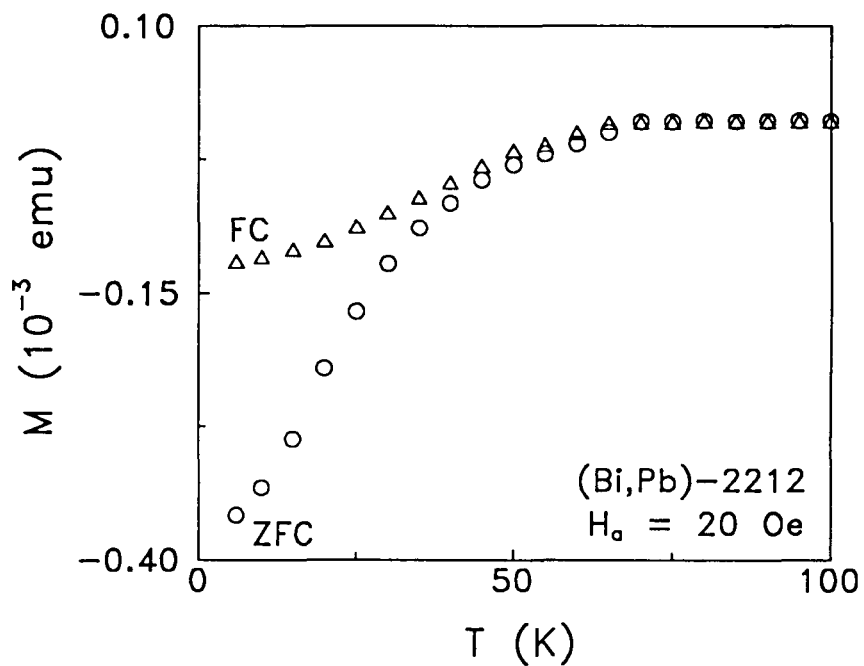


Figura 1.32 Dependencia térmica de la imanación (curvas ZFC y FC) obtenida en la muestra (Bi,Pb)-2212 con un campo magnético de 20 Oe

Todas las medidas de imanación d.c., tanto las destinadas a caracterizar magnéticamente la muestra como las que constituyen el estudio de la relajación magnética en la misma, han sido realizadas con el campo magnético aplicado perpendicularmente a la superficie de la muestra, es decir, paralelamente al eje c (dentro de la precisión del montaje en la pajita). La figura 1.32. presenta las curvas ZFC y FC correspondientes a la dependencia térmica de la imanación d.c., $M(T)$, obtenida con una intensidad de campo magnético de 20 Oe. Como consecuencia de las pequeñas dimensiones de la muestra, la imanación presenta un orden de magnitud ($M \sim 10^{-3}$ emu) menor que en cualquiera de las otras muestras [incluso menor que en Tl-2223(f), donde $M \sim 10^{-2}$ emu]. Por otro lado, a pesar de que 20 Oe es un campo bastante débil, sucede lo mismo que hemos encontrado en el resto de muestras: el valor de la temperatura de transición superconductor hallado a partir de esta figura, $T_c(20 \text{ Oe}) \simeq 65 \text{ K}$, es inferior al valor obtenido a partir de la dependencia térmica de la susceptibilidad a.c., $T_c \simeq 85 \text{ K}$. Como siempre, esta diferencia no refleja más que la dependencia decreciente de la temperatura crítica con la intensidad de campo magnético creciente. Además, en las curvas ZFC y FC no se aprecian indicios de segundas transiciones a temperaturas superiores o inferiores a $T_c(20 \text{ Oe}) \simeq 65 \text{ K}$, lo que confirma la ausencia de fases superconductoras secundarias. Por último, la parte correspondiente al estado normal ($T > T_c$) presenta un valor muy cercano a cero (la primera cifra no nula es el quinto decimal) aproximadamente constante, confirmando la ausencia de una fase paramagnética importante.

La figura 1.33. presenta la curva de primera imanación $M(H)$ obtenida en el rango 0 – 54 kOe a una temperatura de 5 K. La curva reproduce las líneas generales ya observadas en el resto de muestras, aunque con un pequeño defecto alrededor de 6 kOe, probablemente causado por una desestabilización de la temperatura: M sigue una evolución lineal en la región de campos débiles, de la que se va desviando progresivamente para dar paso a un mínimo, después del cual se produce una disminución del valor absoluto de la imanación, a un ritmo similar al detectado en Tl-2223(p) a la misma temperatura (ver figura 1.15.a.). Este lento decrecimiento en el rango de campos por encima del mínimo de la curva es un indicio más de la ausencia de una fase paramagnética apreciable que de hallarse presente cobraría importancia en el rango mencionado y, como ya vimos en Tl-2212, conduciría al corte de la curva en el eje de abscisas. Por el contrario, la imanación correspondiente a 54 kOe sigue siendo negativa y sólo ha variado un 50 % respecto al mínimo de la curva.

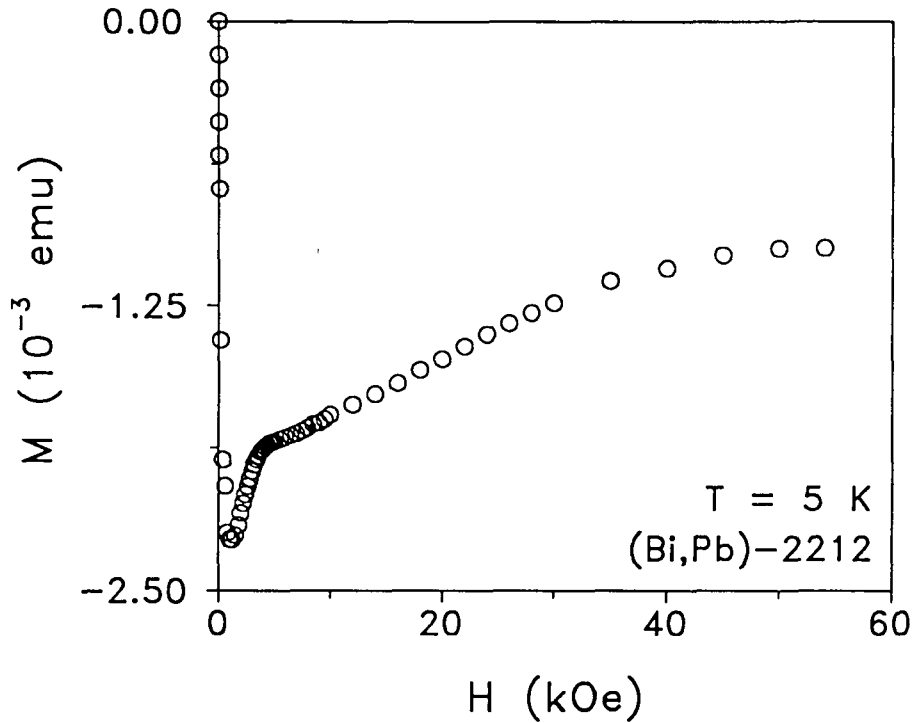


Figura 1.33. Curva de primera imanación $M(H)$ para (Bi,Pb)-2212, obtenida en el rango 0 – 54 kOe a una temperatura de 5 K.

Con la intención de determinar los campos característicos de esta muestra, se han realizado sucesivas ampliaciones de la curva en la región de campos magnéticos débiles. La figura 1.34.a. (página siguiente) muestra la dependencia $M(H)$ en el rango 0 – 6 kOe. Como siempre, consideraremos que el campo para el que la curva presenta el mínimo constituye un límite inferior para el campo de penetración total de la muestra: $H^*(5 \text{ K}) \gtrsim 1.2 \text{ kOe}$. Este es un valor intermedio entre el hallado en Tl-2223(f) [$H^*(5 \text{ K}) \gtrsim 0.4 \text{ kOe}$] y el hallado en Tl-2212 [$H^*(5 \text{ K}) \gtrsim 2 \text{ kOe}$]. En la figura 1.34.b. aparece la ampliación en el rango 0 – 1.6 kOe. Al tratarse de un monocristal, la curva no presenta en el rango de campos más débiles la dependencia lineal inicial propia del estado Meissner intergranular de las muestras policristalinas, sino que exhibe un único comportamiento lineal. Debido a la falta de datos en este régimen, es imposible determinar el valor preciso del campo a partir del cual se pierde la linealidad, por lo que sólo se puede dar un valor aproximado para el campo crítico inferior de esta muestra: $H_{c1g}(5 \text{ K}) \simeq 100 - 200 \text{ Oe}$.

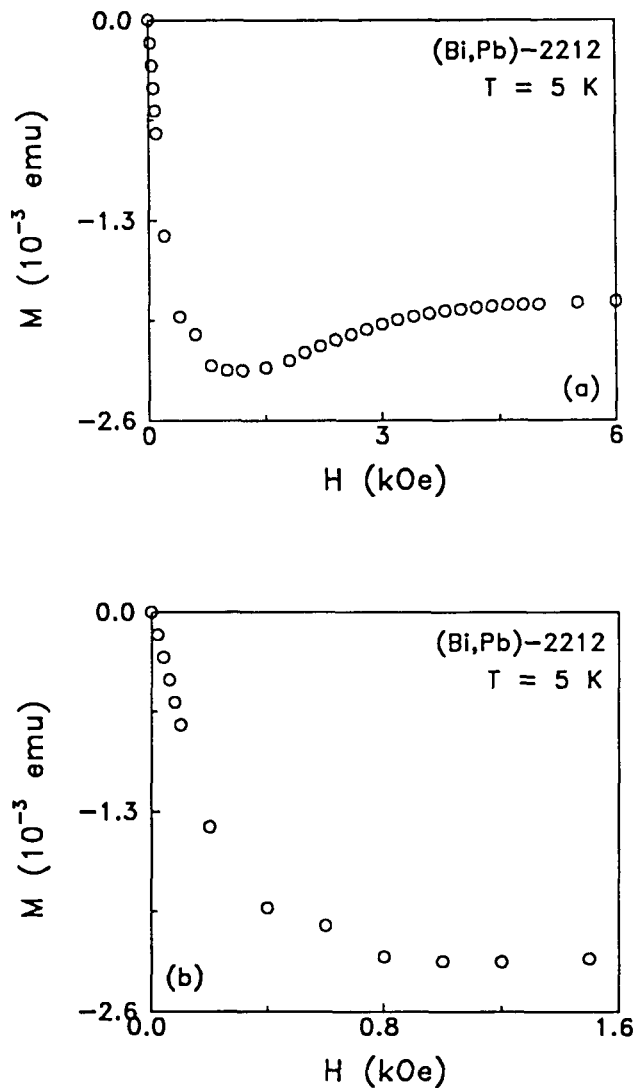


Figura 1.34. Ampliación de la curva de primera imanación $M(H)$ de (Bi,Pb)-2212 para campos magnéticos: a) en el rango 0 – 6 kOe; b) en el rango 0 – 1.6 kOe.

1.3.6. Y-123

Terminamos este capítulo con la exposición de la preparación y caracterización de una muestra policristalina del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123). En la sección teórica se comentó que este material presenta un grado de anisotropía muy distinto del correspondiente a los SCAT basados en talio o bismuto. Veremos en la sección 3.2. que esto se traduce en que la dependencia

con el campo magnético de la dinámica cuántica de vórtices es muy diferente en estos sistemas, por lo que hemos considerado interesante ampliar a Y-123 el estudio de dicha dependencia y, por tanto, introducir el proceso de preparación y determinación de sus parámetros superconductores característicos.

La muestra ha sido preparada por el mismo equipo de *Midwest Superconductivity, Inc.* que ha preparado las muestras Tl-2223(p) y (Hg,Tl)-1223, mediante el siguiente proceso:⁷⁶

- (1) - Se mezclan bien polvos de Y_2O_3 , $BaCO_3$ y CuO .
 - La mezcla es calentada a $925^\circ C$ en aire durante 24 horas.
 - Después de ser enfriada lentamente, el material es triturado muy finamente y es prensado en forma de tableta.
- (2) - La tableta es introducida en un horno con oxígeno a $940^\circ C$ durante 12 horas.
 - Se reduce la temperatura a $650^\circ C$ y se mantiene así durante 2 horas.
 - Finalmente, se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

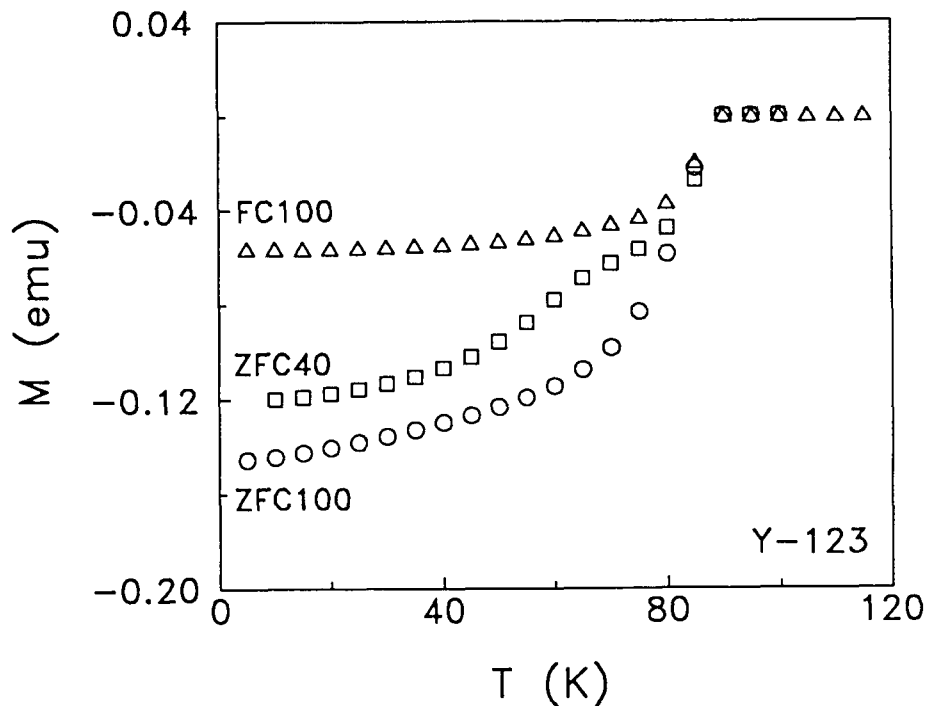


Figura 1.35. Dependencia $M(T)$ obtenida en Y-123 con campos magnéticos de 40 Oe [curva ZFC (□)] y 100 Oe [curvas ZFC (○) y FC(Δ)].

La figura 1.35. presenta las curvas ZFC (O) y FC (Δ) correspondientes a la dependencia $M(T)$ obtenida en Y-123 con un campo magnético de 100 Oe y la curva ZFC (\square) obtenida con un campo de 40 Oe. En la figura puede apreciarse que el valor de la temperatura de inicio de la transición superconductor es el mismo para las dos intensidades de campo aplicadas y es muy similar a los valores hallados comúnmente en la bibliografía:⁷⁷ $T_c(40 \text{ Oe}) \simeq T_c(100 \text{ Oe}) \simeq 90 \text{ K}$. La curva ZFC para 100 Oe parece sugerir, aunque no muy claramente, la presencia de una segunda transición a una temperatura situada entre 60 y 70 K. Como ya comentamos en el caso de Tl-2223(p), una segunda transición de este tipo puede atribuirse a la presencia de una fase superconductor secundaria (en este caso, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, con $T_c \simeq 60 \text{ K}$) o al progresivo debilitamiento de las uniones débiles existentes entre los granos de una muestra policristalina. En este segundo caso, la temperatura a la que aparece la segunda transición depende fuertemente y de manera decreciente con la intensidad de campo magnético,⁶⁷ mientras que en el primer caso la dependencia es mucho más débil, ya que la medidas se han realizado en la región de campos débiles donde la dependencia $T_c(H)$ es casi constante (ver figura 1.7.). Para averiguar cual de las dos explicaciones es la más acertada, hemos incorporado la curva ZFC obtenida con un campo magnético aplicado de 40 Oe. Como se puede comprobar a simple vista, la transición en este caso aparece de manera mucho más clara y a una temperatura situada entre 70 y 80 K. Además, como ya hemos observado con anterioridad, la dependencia con el campo magnético de la temperatura de transición superconductor principal es prácticamente inapreciable [$T_c(40 \text{ Oe}) \simeq T_c(100 \text{ Oe}) \simeq 90 \text{ K}$], por lo que podemos suponer que, de haber una segunda fase superconductor, su temperatura crítica mostraría un comportamiento similar. Parece ser, por tanto, que la segunda transición se encuentra asociada al debilitamiento de las uniones débiles entre granos. Finalmente, y también de manera parecida a lo que sucedía en Tl-2223(p), la parte de la dependencia $M(T)$ correspondiente al estado normal presenta un valor constante nulo (el primer decimal no nulo es el quinto), lo que indica la ausencia de fase paramagnética en la muestra.

La curva de primera imanación $M(H)$ obtenida en Y-123 a una temperatura de 5 K en el rango 0 – 54 kOe aparece en la figura 1.36.a. El comportamiento general de la curva es de sobras conocido: la imanación sigue inicialmente una dependencia lineal con el campo magnético, de la que se va desviando progresivamente para adquirir un valor mínimo, que da paso a una disminución de su valor absoluto a un ritmo intermedio entre los observados en

Tl-2223(p) (figura 1.15.a.) y (Hg,Tl)-1223 (figura 1.28.a.). La ausencia de una fase paramagnética apreciable se hace patente también en esta figura, ya que para la máxima intensidad de campo magnético aplicada (54 kOe) la imanación sigue siendo negativa y se encuentra bastante alejada del eje de abscisas [$M(54 \text{ kOe}) \approx -0.3 \text{ emu}$]. Por lo que respecta al mínimo de la curva, en la ampliación de la figura 1.36.b. puede apreciarse que el campo magnético para el que se presenta, esto es, el límite inferior para el campo de penetración total, es $H^*(5 \text{ K}) \approx 2.4 \text{ kOe}$, un valor próximo al hallado en Tl-2212 [$H^*(5 \text{ K}) \approx 2 \text{ kOe}$].

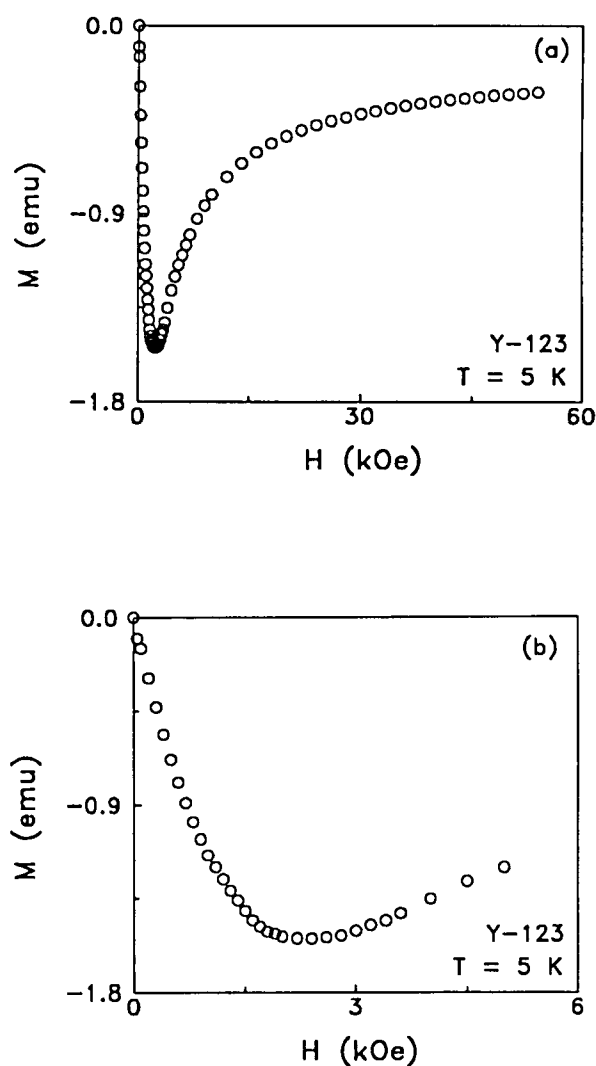


Figura 1.36 a) Curva de primera imanación obtenida en Y-123 a 5 K en el rango 0 – 54 kOe b) Ampliación de la curva en el rango 0 – 6 kOe

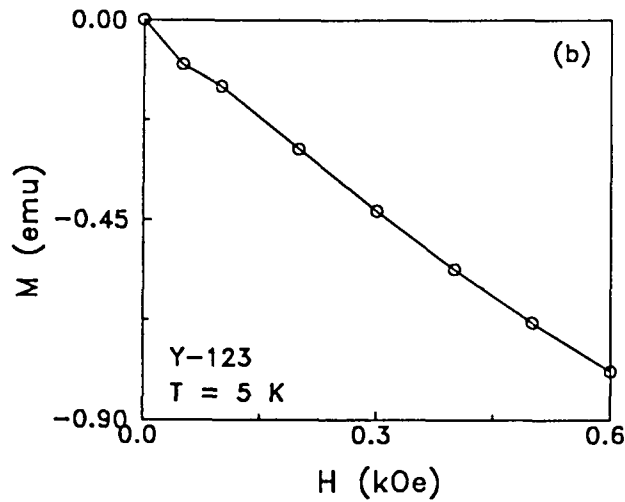
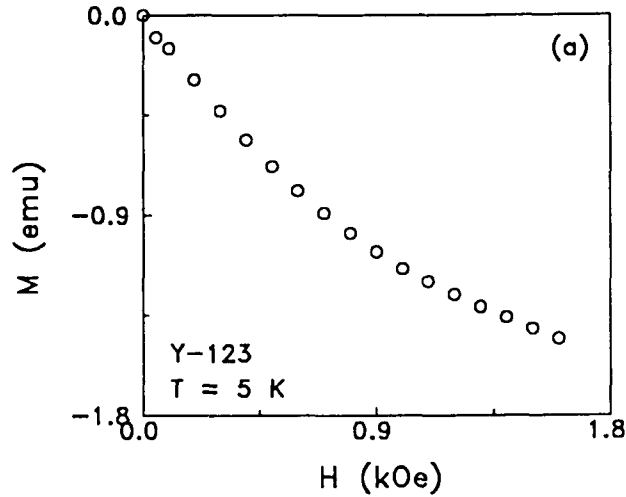


Figura 1.37 Ampliación de la curva de primera imanación obtenida en Y-123 para campos magnéticos a) en el rango 0 - 1.6 kOe, b) en el rango 0 - 600 Oe

En la figura 1.37.a. se muestra la ampliación de la curva $M(H)$ para campos magnéticos en el rango 0 - 1.6 kOe. En esta figura puede apreciarse que el campo para el que se pierde el comportamiento lineal propio del estado Meissner de los granos se encuentra situado entre 400 y 500 Oe. Sin embargo, debido al espaciado entre los puntos experimentales que constituyen la región de campos débiles ($\Delta H_a \approx 100$ Oe), es difícil precisar con exactitud el valor del campo crítico inferior intragranular, para el sólo podemos dar un valor

aproximado: $H_{c1g}(5\text{ K}) \simeq 400 - 500\text{ Oe}$. Por otro lado, en esta ampliación asoma una característica que pasaba desapercibida en las figuras 1.36.a. y 1.36.b.: a medida que disminuye el campo magnético, la dependencia lineal no se extiende de manera perfecta hasta el origen de coordenadas, ya que el punto más cercano al mismo (correspondiente a una intensidad de 50 Oe) se desvía ligeramente de la linealidad.

Esto puede apreciarse mucho mejor en la figura 1.37.b. donde aparece una última ampliación de la curva $M(H)$ para campos magnéticos inferiores a 600 Oe. Debido a la ya mencionada insuficiencia de datos experimentales, hemos unido los que aparecen en la figura con una línea para dar idea del posible comportamiento que seguiría la curva en esta región: para campos magnéticos menores que 50 Oe se daría una dependencia lineal, que estaría asociada al estado Meissner de la muestra policristalina en conjunto, a la que seguiría una inflexión que conduciría a la dependencia lineal asociada al estado Meissner de los granos, tal como sucedía en Tl-2223(p) (figura 1.16.b.) y (Hg,Tl)-1223 (figura 1.29.b.). Si así sucediese realmente, la intensidad mencionada podría considerarse como un valor aproximado para el campo crítico inferior intergranular, $H_{c1i}(5\text{ K}) \simeq 50\text{ Oe}$. No obstante, conviene aclarar que esto es sólo una conjetura, ya que bien pudiera ser que el desplazamiento del dato obtenido para el campo de 50 Oe respecto a la dependencia lineal propia del estado Meissner de los granos fuese algún error experimental asociado al proceso de medida.

En la tabla 1.3. (página siguiente) se recogen los distintos parámetros superconductores determinados experimentalmente para cada una de las muestras. Todos los valores de los campos característicos han sido obtenidos a 5 K de temperatura. En cuanto a la temperatura de transición superconductora, sólo se consigna el valor obtenido a partir de medidas de imanación d.c., junto con el valor del campo magnético aplicado en dichas medidas.

| | T_c (K) | H_{cli} (Oe) | H_{c1g} (Oe) | H^* (Oe) |
|--------------|---------------|----------------|----------------|------------|
| Tl-2212 | 108 (100 Oe) | – | 100 – 200 | 2000 |
| Tl-2223(f) | 112 (1 Oe) | < 5 | 10 – 15 | 400 |
| Tl-2223(p) | 116 (50 Oe) | 10 | 700 | 5000 |
| (Hg,Tl)-1223 | 133.5 (50 Oe) | 10 | 140 | 3800 |
| (Bi,Pb)-2212 | 65 (20 Oe) | – | 80 | 1200 |
| Y-123 | 90 (100 Oe) | 50 | 400 – 500 | 2400 |

Tabla 1.3. Parámetros superconductores característicos de las seis muestras analizadas. De izquierda a derecha, las columnas representan la temperatura de transición superconductora T_c (entre paréntesis aparece la intensidad de campo magnético aplicada), el campo crítico inferior intergranular H_{cli} , el campo crítico inferior intragranular H_{c1g} y el campo de penetración total H^* . Las intensidades de los campos magnéticos consignados corresponden a $T = 5$ K.

Referencias

- ¹ Z. Z. Sheng y A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 55.
- ² Z. Z. Sheng y A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.
- ³ S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy y R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2539.
- ⁴ S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem y M. Marezio, *Nature* **362** (1993) 226.
- ⁵ R. L. Meng, Y. Y. Sun, J. Kulik, Z. K. Huang, F. Chen, Y. Y. Xue y C. W. Chu, *Physica C* **214** (1993) 357.
- ⁶ A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo y H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- ⁷ R. V. Kasowski y W. Y. Hsu, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6470.
- ⁸ S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, T. C. Huang, G. Gorman y R. Beyers, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6531.
- ⁹ M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry y A. W. Sleight, *Nature* **332** (1988) 420.
- ¹⁰ C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry y A. E. Sleight, *Science* **240** (1988) 225.
- ¹¹ H. Mukaida, K. Kawaguchi, M. Nakao, H. Kumakura, D. R. Dietderich y K. Togano, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2659.
- ¹² K. Togano, H. Kumakura, H. Mukaida, K. Kawaguchi y M. Nakao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L907.
- ¹³ S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Shimakawa, T. Manako y Y. Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1054.
- ¹⁴ P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence y D. Tranqui, *Physica C* **153-155** (1988) 623.

-
- ¹⁵ J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence y R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3** (1987) 1301.
- ¹⁶ W. Meissner y R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21** (1933) 787.
- ¹⁷ A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32** (1957) 1442 [*Sov. Phys. JETP* **5** (1957) 1174].
- ¹⁸ L. P. Gor'kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **37** (1959) 835, 1407 [*Sov. Phys. JETP* **10** (1960) 593, 998].
- ¹⁹ B. B. Goodman, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 597; *IBM J. Research Develop.* **6** (1962) 63.
- ²⁰ V. L. Ginzburg y L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064.
- ²¹ B. Raveau, *Physics Today* **53** (1992) 53.
- ²² J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- ²³ A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216** (1953) 547.
- ²⁴ H. London y F. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149** (1935) 341.
- ²⁵ J. Matricon, *Phys. Lett.* **9** (1964) 289.
- ²⁶ H. Träuble y U. Essmann, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 4052.
- ²⁷ N. V. Sarma, *Philos. Mag.* **17** (1968) 1233.
- ²⁸ Ta-Nb: A. Calverley y A. C. Rose-Innes, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A255** (1960) 267; Nb: T. F. Stromberg y C. A. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 370; In-Bi: T. Kinsel, E. A. Lynton y B. Serin, *Phys. Lett.* **3** (1962) 30.
- ²⁹ J. G. Bednorz y K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- ³⁰ G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin y V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 1125 – 1388.
- ³¹ L. P. Gor'kov y T. K. Melik-Barkhudarov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **45** (1963) 1493 [*Sov. Phys. JETP* **18** (1964) 1031].
- ³² R. A. Klemm, A. Luther y M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 877.
- ³³ W. E. Lawrence y S. Doniach, en *Proceedings of the Twelfth International Conference on Low Temperature Physics*, editado por E. Kanda (Academic Press of Japan, Kyoto, 1971), pág. 361.
- ³⁴ L. N. Bulaevskii, *Zh. Eks. Teor. Fiz.* **64** (1973) 2241 [*Sov. Phys. JETP* **37** (1973) 1133].
- ³⁵ R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel y P. Müller, *Physica C* **185-189** (1991) 2617.

-
- ³⁶ R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel y P. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2394.
- ³⁷ R. Kleiner, B. Aigner, B. Avenhaus, C. Kreuzer, P. Pospischil, F. Steinmeyer, P. Müller y K. Andres, *Physica B* **194-196** (1994) 1753.
- ³⁸ R. Kleiner y P. Müller, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1327.
- ³⁹ V. G. Kogan, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 1572.
- ⁴⁰ V. G. Kogan y J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 2497.
- ⁴¹ J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7837.
- ⁴² S. N. Artemenko y A. N. Kruglov, *Phys. Lett. A* **143** (1990) 485.
- ⁴³ P. H. Kes, J. Aarts, V. M. Vinokur y C. J. van der Beek, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1063.
- ⁴⁴ S. Theodorakis, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 10172.
- ⁴⁵ F. Steinmeyer, R. Kleiner y P. Müller, *Physica C* **185-189** (1991) 2381.
- ⁴⁶ F. Steinmeyer, R. Kleiner, P. Müller y K. Winzer, *Physica B* **194-196** (1994) 2401.
- ⁴⁷ F. Steinmeyer, R. Kleiner, P. Müller, H. Müller y K. Winzer, *Europhys. Lett.* **25** (1994) 459.
- ⁴⁸ P. L. Gammel, D. J. Bishop, G. J. Dolan, J. R. Kwo, C. A. Murray, L. F. Schneemeyer y J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2592.
- ⁴⁹ A. I. Larkin y Yu. N. Ovchinnikov, *J. Low Temp. Phys.* **34** (1979) 409.
- ⁵⁰ E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 11355.
- ⁵¹ M. C. Marchetti y D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1910.
- ⁵² C. A. Murray, P. L. Gammel, D. J. Bishop, D. B. Mitzi y A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2312.
- ⁵³ D. J. Bishop, P. L. Gammel, D. A. Huse y C. A. Murray, *Science* **255** (1992) 165.
- ⁵⁴ D. R. Nelson y H. S. Seung, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 9153.
- ⁵⁵ G. Deutscher, Y. Imry y L. Gunther, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 4598; B. G. Orr, J. R. Clem, H. M. Jaeger y A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 3491; J. R. Clem, B. Bumble, S. I. Raider, W. J. Gallagher y Y. C. Shih, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 6637.
- ⁵⁶ R. A. Camps, J. E. Evetts, B. A. Glowacki, S. B. Newcomb, R. E. Somekh y W. M. Stobbs, *Nature* **329** (1987) 229.
- ⁵⁷ J. F. Kwak, E. L. Venturini, P. J. Nigrey y D. S. Ginley, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9749.

-
- ⁵⁸ M. Ciszek, J. Olejniczak, E. Trojnar, A. J. Zaleski, J. Klamut, A. J. M. Roovers y L. J. M. van de Klundert, *Physica C* **152** (1988) 247.
- ⁵⁹ S. Senoussi, M. Oussena, M. Ribault y G. Collin, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4003.
- ⁶⁰ J. R. Thompson, D. K. Christen, H. R. Kerchner, L. A. Boatner, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, H. Hsu, J. Brynestad, D. M. Kroeger, R. K. Williams, Y. R. Sun, Y. C. Kim, J. G. Ossandon, A. P. Malozemoff, L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, L. Krusin-Elbaum y F. Holtzberg, en "*Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*", ed. por R. A. Hein, T. L. Francavilla y D. H. Liebenberg (Plenum Press, Nueva York, 1991), pág. 157.
- ⁶¹ M. Tinkham y C. J. Lobb, *Solid State Physics* **42**, ed. por H. Ehrenreich y D. Turnbull (Academic Press, Nueva York, 1989), pág. 91.
- ⁶² R. B. Flippen y T. R. Askew, *Solid State Commun.* **72** (1989) 337.
- ⁶³ H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda y E. Yanagisawa, *Physica C* **162-164** (1989) 685.
- ⁶⁴ J. R. Clem, *Physica C* **153-155** (1988) 50.
- ⁶⁵ H. Zhang, S. S. Yan, W. B. Zhang, Z. H. Shen, Y. X. Sun, G. Z. Li y K. Wu, *Solid State Commun.* **67** (1988) 1183.
- ⁶⁶ E. B. Sonin y A. K. Tagantsev, *Phys. Lett. A* **140** (1989) 127.
- ⁶⁷ J. R. Thompson, J. Brynestad, D. M. Kroeger, Y. C. Kim, S. T. Sekula, D. K. Christen y E. D. Specht, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6652.
- ⁶⁸ J. Jung, M. A.-K. Mohamed y J. P. Franck, *Physica B* **165-166** (1990) 1135; *J. Magn. Magn. Mater.* **90-91** (1990) 689.
- ⁶⁹ R. Laiho, E. Lähdreanta, L. Säisä, Gy. Kovács, G. Zsolt, I. Kirschner e I. Halász, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 347.
- ⁷⁰ Y. Xin, Y. F. Li, D. X. Gu, D. O. Pederson y Z. Z. Sheng, *Physica C* **184** (1991) 185.
- ⁷¹ C. Y. Qiu e I. Shih, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1122.
- ⁷² M. Manzel, H. Bruchlos, G. Bruchlos, Th. Eick, E. Steinbeiß y L. Illgen, *Phys. Status Solidi A* **128** (1991) 175.
- ⁷³ G. F. Sun, K. W. Wong, B. R. Xu, Y. Xin y D. F. Lu, *Phys. Lett. A* **192** (1994) 122.
- ⁷⁴ G. Balestrino, U. Gambardella, Y. L. Liu, M. Marinelli, A. Paoletti, P. Paroli y G. Paterno, *J. Crystal Growth* **92** (1988) 674.

⁷⁵ M. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano, *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2* **27** (1988) 209; C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang y Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 941.

⁷⁶ H. Ledbetter, M. Lei, A. Hermann y Z. Z. Sheng, *Physica C* **225** (1994) 397.

⁷⁷ 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, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908; R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak y G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1676.

