

Universidad Autónoma de Madrid

Departamento de Física de la Materia Condensada

Orden y desorden en superconductividad

Memoria presentada por

Isabel Guillamón Gómez

para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas

Directores:

Hermann Suderow y Sebastián Vieira

Mayo, 2009

Agradecimientos

Esta tesis ha sido el fruto de mucho trabajo e ilusión durante más de cuatro años, en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid, junto a personas a las que he tenido la suerte de conocer y a las que debo mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias de manera muy especial a mis directores de tesis, Hermann Suderow y Sebastián Vieira, sin ellos, este trabajo no hubiera sido posible. Sebastián Vieira, me ha dado la oportunidad de formar parte del Laboratorio durante estos años y desde el primer momento confió en mí. Su confianza y apoyo han sido muy importantes, sobre todo, en los momentos de más flaqueza, en los que recuerdo la tranquilidad y seguridad que me transmite hablar con él. Gracias por animarme a superarme, por tus consejos e indicaciones y por tu forma de entender la física, que son algo que me queda para siempre. De Hermann Suderow he aprendido mucho, eso es fácil. Me ha transmitido su fuerza, ilusión y optimismo, nunca nada es lo suficientemente imposible, y todo hay que, al menos, intentarlo. Gracias por apoyarme y animarme a pelear por el trabajo bien hecho, aunque no parezca sencillo, y a defender aquello por lo que se ha trabajado duro.

Quiero dar las gracias a todas las personas cuya labor ha sido fundamental para el día a día en el Laboratorio. De manera especial, a Andrés Buendía, por sus consejos y por tener siempre una solución para todo. A Manolo, por procurar que nunca falte helio. A los dos, por sus ánimos constantes. También me gustaría agradecer a la gente del taller José, Santiago y Rosa. Y a Elsa, por tener paciencia con mis despistes para el papeleo.

Gracias a las colaboraciones con el grupo del profesor Ricardo Ibarra, con el profesor Francisco Guinea y con el doctor Pierre Rodière se han obtenido muchos de los resultados presentados en esta memoria.

No me quiero olvidar de mis compañeros del Laboratorio y de la Universidad, de los que he aprendido mucho y con los que he compartido buenos momentos. Todos

ellos, Nicolás, Gabino, Miguel Ángel, Raúl, Farkhad, Roel, Rubén, Juanjo, Carlos, Juan, Andrés C., Teresa, Curro, Andrés G., Ana y Tomás, han hecho más agradable este tiempo en el Laboratorio. Dar las gracias a José Gabriel, por intentar hacer más sencillas, las cosas complicadas. A María, por ayudarme mucho a dar los primeros pasos. A Laura, por sus consejos, siempre acertados. A Belén y Virginia, por los buenos ratos. Y sobre todo, de manera muy especial, a Vanesa. Gracias por ser un gran apoyo durante estos años, por todo lo que nos hemos reído en los momentos buenos, y en los menos buenos también. Gracias por ser mi amiga.

Me gustaría agradecer a mis amigos por hacer más fácil este trayecto, y por apartarme del él de vez en cuando. A los de siempre, a los de Murcia, y a los que he ido conociendo en Madrid durante estos años. De manera especial a Natalia, Carmen y Elena, por alegrarse y celebrar conmigo los días buenos, y por estar siempre a mi lado en los malos. Gracias por recordarme, cuando me despisto, que cosas merecen la pena y por compartirlas conmigo. A María, Vanesa y Leire, por regañarme cuando vuelvo tarde y por vuestro apoyo.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia. A mis abuelos, por enseñarme tantas cosas y por estar siempre pendientes de mi. Y sobre todo, a mis padres y a mis hermanos. Es difícil no poder verles todos los días, pero a pesar de la distancia, están muy cerca, y su ánimo, cariño, paciencia y confianza me dan la fuerza necesaria para seguir adelante. Porque ellos son mi apoyo más fuerte e incondicional, mi punto de referencia. Porque sin ellos estoy pérdida. ¡Muchas gracias!

Índice general

1. Introducción	9
2. Técnicas Experimentales	33
2.1. Criogenia de dilución de ^3He en ^4He	34
2.1.1. Principio de funcionamiento	35
2.1.2. Descripción del criostato	39
2.2. Microscopía de efecto túnel: STM	42
2.2.1. Principio de funcionamiento	42
2.2.2. Descripción del STM y su electrónica de control	46
2.3. Microscopía túnel a muy bajas temperaturas	52
2.3.1. STM como sonda espectroscópica	52
2.3.2. Resolución en energía. Medidas en sistema referencia: Al . . .	55
2.3.3. Adquisición simultánea de imágenes de topografía y espectroscopía	59
3. Densidad de estados superconductor a escala atómica	63
3.1. Introducción	63
3.2. Propiedades superconductoras de 2H-NbSe_2	70
3.2.1. Estructura cristalina de los dicalcogenuros	71
3.2.2. Propiedades electrónicas de los dicalcogenuros	72
3.2.3. Propiedades superconductoras de NbSe_2	74
3.3. Espectroscopía túnel local en NbSe_2 a escala atómica	77
3.3.1. Resolución atómica en NbSe_2	77
3.3.2. Metodología experimental	78
3.3.3. Medidas sin campo magnético	80
3.3.4. Medidas con campo magnético	84
3.3.5. Discusión de los resultados y comparación con otras técnicas	87
3.4. Conclusiones	91

4. Superconductividad y orden cristalino	93
4.1. Introducción	93
4.2. Nanodepósitos amorfos de W: Superconductividad isotrópica	96
4.2.1. Nanodepósito por haz de iones focalizados	96
4.2.2. Estudio previo mediante otras técnicas	98
4.2.3. Estudio mediante STM/S	101
4.3. NbS ₂ : Superconductividad multibanda	107
4.3.1. Estudio mediante medidas macroscópicas	109
4.3.2. Estudio mediante STM/S	109
4.4. Conclusiones	118
5. Red de vórtices superconductores: simetría, orden y dinámica	121
5.1. Introducción	121
5.2. NbS ₂ : Un dicalcogenuro sin CDW	128
5.2.1. Coexistencia de superconductividad y CDW	129
5.2.2. Red de vórtices en NbS ₂	131
5.2.3. Comparación entre NbSe ₂ y NbS ₂	133
5.3. Nanodepósito de W amorfo: Orden y dinámica	137
5.3.1. Medida del campo magnético crítico B _{c2}	137
5.3.2. Metodología experimental	139
5.3.3. La red de vórtices a bajas temperaturas	140
5.3.4. Desanclaje térmico de la red de vórtices	145
5.3.5. Fusión de la red de vórtices	149
5.4. Conclusiones	172
6. Resumen y conclusiones generales	175
A. Estudio de la red de vórtices en NbSe₂	183
A.1. Con punta normal de Au	184
A.2. Con punta superconductora de Al	188
A.3. Conclusiones	196
B. Modelo teórico:	
Densidad de estados superconductora a escala atómica en NbSe₂	197
B.1. Hamiltoniano para la estructura de bandas de NbSe ₂	198
B.2. Interacción punta-muestra	200
B.3. Densidad de estados a escala local	202
B.4. Conclusiones	203

1

Introducción

En 1911, Kamerlingh Onnes se percató de que la resistencia eléctrica del Hg se anulaba de forma abrupta cuando era enfriado por debajo de 4.15 K. El descubrimiento de la conductividad perfecta de un material, llamada desde entonces superconductividad, fue el primero de una serie de hallazgos experimentales inesperados que han ido revelando las propiedades del estado superconductor. En 1933, Meissner observó que el paso al estado superconductor era algo más que la pérdida de resistencia eléctrica. Enfriado bajo campos magnéticos moderados, el superconductor expulsa el campo al pasar la temperatura de transición. Este hecho distingue el paso al estado superconductor del paso a un estado de resistencia nula. Hicieron falta varias décadas más para comenzar a entender el origen microscópico del fenómeno de la superconductividad. Ahora sabemos que, en los superconductores, los electrones de conducción forman pares de Cooper, y podemos decir que entendemos sus propiedades. Se trata de un fenómeno general que aparece en materiales muy diversos. Se encuentran superconductores entre los materiales amorfos y cristalinos. En ellos la superconductividad puede coexistir con otros órdenes de carga y espín. La coexistencia del estado superconductor y su interacción con diferentes ordenamientos atómicos, electrónicos o magnéticos se produce en ocasiones de forma inexplicada. Así, un siglo después del descubrimiento de la superconductividad, y a pesar de los avances que se han realizado en este campo, son más las preguntas que las respuestas. El ejemplo de coexistencia con otros órdenes citado es uno de los problemas abiertos más interesantes. La superconductividad es una de las áreas de investigación más actuales y dinámicas.

Además del interés generado desde el punto de vista fundamental, con el descubrimiento de la superconductividad, la posibilidad de desarrollar distintas aplicaciones, hasta entonces limitadas por la resistividad finita de los materiales, abría las puertas a una posible revolución tecnológica. Los problemas iniciales relacionados con la necesidad de bajas temperaturas, se están solucionando durante la última década a pasos agigantados. Cada vez es más sencillo enfriar grandes equipos, incluso hasta temperaturas de helio líquido, y es de esperar que, en un futuro no muy lejano, el coste asociado se reduzca notablemente. Sin embargo, la búsqueda de superconductores con temperaturas críticas cada vez más altas no deja de tener un enorme interés, y se convirtió desde la observación de superconductividad en Hg, en la obsesión de muchos físicos y químicos. Durante las primeras décadas comenzaron a aparecer cada vez más materiales, no sólo elementos sino también aleaciones y compuestos, que se hacían superconductores a temperaturas críticas todavía relativamente bajas, siempre inferiores a unos 25 K. Con el desarrollo de nuevas teorías acerca de este fenómeno, no ha sido posible el hallazgo de una receta que permita predecir en qué materiales va a aparecer superconductividad al bajar la temperatura. No obstante, existen algunas reglas e indicaciones empíricas que, junto con mucho trabajo basado en el método de ensayo y error, facilitan la tarea. Los esfuerzos invertidos dieron sus primeros frutos a finales de los 80, cuando Bednorz y Müller descubrieron la superconductividad en LaBaCuO_4 por debajo de 30K [Bednorz85]. Poco después, se encontraron materiales similares con temperaturas críticas por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno (77 K). Por su relevancia, el descubrimiento de la llamada superconductividad de alta temperatura crítica (High T_c , HT_c), fue reconocido con el premio Nobel tan sólo dos años después. En 2001, se encontró de forma inesperada superconductividad en un compuesto binario, MgB_2 , por debajo de 40 K [Nagamatsu01]. Más recientemente, a principios de 2008, se descubrió una nueva familia superconductores, los pnicturos de hierro, con temperaturas críticas de hasta unos 50K y caracterizados por la presencia de fuertes fluctuaciones magnéticas [Kamihara08]. Todos estos descubrimientos han multiplicado la actividad investigadora, generando interés renovado por el fenómeno de la superconductividad. Hoy en día, aunque se espera mucho más, ya hay aplicaciones basadas en materiales superconductores que mejoran la actividad en laboratorios de investigación, empresas y también en nuestra vida cotidiana.

Las particularidades de cada material dan lugar a una rica fenomenología que se manifiesta en variaciones espaciales de las propiedades superconductoras a nivel nanoscópico. En esta tesis estudiaremos como se comporta la superconductividad en la nanoescala. Nuestros objetivos así como la justificación del título serán precisados al final del capítulo. Antes, repasaremos los experimentos y teorías más importantes que han permitido explicar las principales propiedades del estado superconductor, haciendo especial mención a aquellos aspectos que constituyen la base sobre la que se discuten las medidas de esta tesis. Se pretende introducir conceptos cuya definición y justificación en detalle se puede encontrar en distintos libros sobre este fenómeno a los que se hace referencia en el texto.

Revisión de la superconductividad

El descubrimiento de la superconductividad se enmarca dentro del interés que existía en la época por conseguir licuar los distintos gases conocidos, para poder así acceder a la región de bajas temperaturas y estudiar el comportamiento físico de la materia cuando empiezan a desaparecer las excitaciones térmicas. En 1908, Kamerlingh Onnes obtuvo por primera vez, en la Universidad de Leiden, He líquido a 4.2 K (temperatura de ebullición), siendo este logro el primer paso que permitió el posterior descubrimiento de la superconductividad. La forma en la que la resistencia eléctrica de los metales varía al bajar la temperatura era, entre otros, uno de los temas en debate. Las teorías existentes se encontraban en un estado bastante elemental y especulaban con distintas posibilidades basadas en la interacción de los electrones con los átomos vibrando en la red y con las impurezas presentes en el material. Kamerlingh Onnes eligió Hg porque se trataba del metal más puro que se podía obtener en esa época, reduciendo en la medida de lo posible el efecto producido por la presencia de impurezas. Como se muestra en la figura 1.1, Onnes observó que la resistencia del Hg pasaba a ser varios órdenes de magnitud menor (en un factor 10^{-11}) en un rango de temperatura de unos pocos mK en torno a 4.15K. Así nació la superconductividad.

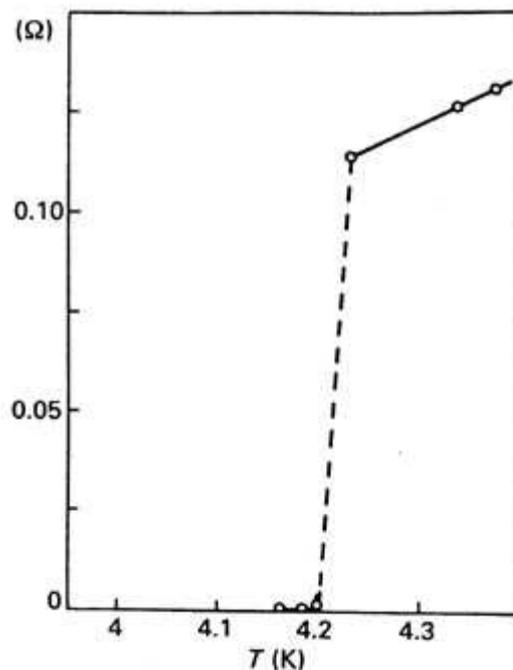


Figura 1.1: Datos experimentales obtenidos por Kamerlingh Onnes en 1911, que muestran por primera vez la transición del estado resistivo al estado superconductor en Hg.

Poco después, se vió que este nuevo estado existe en una región del espacio de temperaturas, campos magnéticos y corrientes eléctricas delimitada por ciertos valores críticos (T_c , H_c y J_c) que son característicos de cada superconductor. Experimentalmente

se encontró que la dependencia en temperatura de H_c , está bastante bien descrita por una parábola de la forma (ver figura 1.2):

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

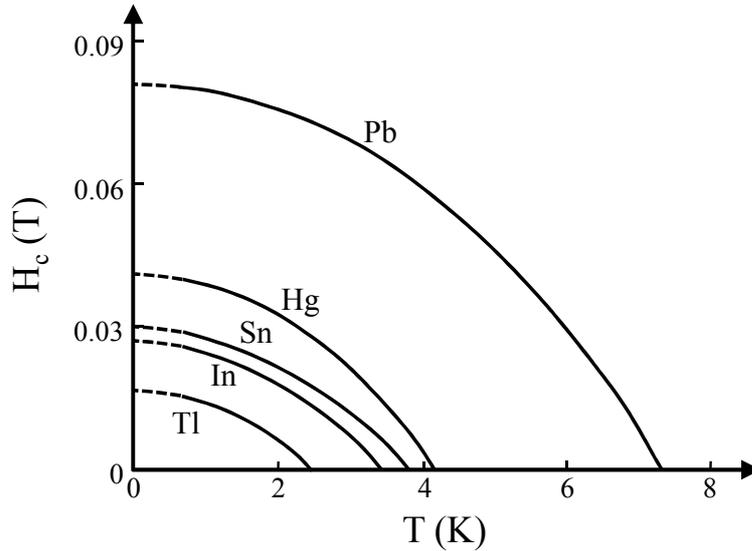


Figura 1.2: Datos experimentales de la dependencia con la temperatura del campo magnético crítico H_c para Tl, In, Sn, Hg y Pb. Esta dependencia se ajusta a una parábola descrita por la ecuación 1.1.

El campo crítico está relacionado con la diferencia de energía libre G entre el estado normal (G_n) y el estado superconductor (G_s) [G89], que equivale a la energía total requerida para destruir la superconductividad por unidad de volumen,

$$G_n - G_s = \mu_0 \frac{H_c^2(T)}{2} \quad (1.2)$$

En 1933, W. Meissner y R. Ochsenfeld descubrieron que las propiedades magnéticas de un material cambian radicalmente cuando aparece la superconductividad. Observaron que el plomo en estado superconductor expulsa el campo magnético de su interior, independientemente de si éste se aplica antes o después de la transición superconductor (ver figura 1.3). Esta propiedad de los superconductores, el diamagnetismo perfecto, se conoce como efecto Meissner [G89, T96].

Teorías fenomenológicas

En 1935, dos años después de la observación del efecto Meissner, los hermanos Fritz y Heinz London formularon una teoría fenomenológica sobre las propiedades

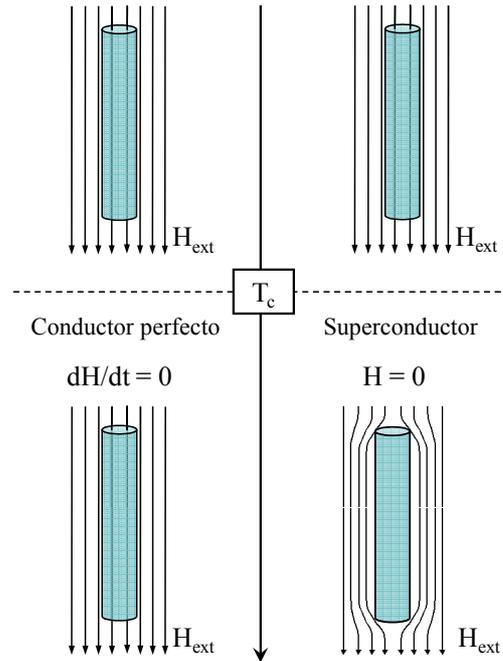


Figura 1.3: Diagrama esquemático del comportamiento bajo campo magnético de un conductor perfecto (izquierda) y un superconductor (derecha). En la transición de metal normal a conductor perfecto (un hipotético material con resistencia nula), la derivada del campo magnético con respecto al tiempo es cero ($dH/dt = 0$), por lo que el valor del campo en su interior va a ser igual al valor del campo externo justo antes de la transición. En un superconductor, por debajo de la transición, el campo magnético siempre es cero en su interior ($H = 0$) de forma que un campo externo no nulo va a ser expulsado. A esta respuesta del superconductor se le conoce como efecto Meissner.

electrodinámicas de los superconductores [London35]. De acuerdo con las ecuaciones de London, la expulsión del campo en un superconductor se debe a que se generan supercorrientes superficiales que apantallan el campo externo. En la pequeña capa superficial por la que circulan las supercorrientes, el campo no es completamente expulsado, de forma que su valor decae exponencialmente, desde la superficie hacia el interior, con una longitud característica, llamada longitud de penetración de London λ_L .

Aunque la teoría de London es adecuada para describir a los superconductores en el estado Meissner, éste no es el comportamiento general. De hecho, sólo una minoría, conocidos como superconductores de tipo I, presentan efecto Meissner completo. La inmensa mayoría de superconductores se comportan de una forma bien distinta bajo campo magnético y son llamados superconductores de tipo II. La clasificación de los superconductores en dos grupos en función de su respuesta bajo campo magnético así como la justificación de otras muchas propiedades macroscópicas del estado superconductor, ya observadas experimentalmente, fue posible gracias al desarrollo de la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau (GL).

En su teoría publicada en 1950, L.D. Landau y V. L. Ginzburg describen las propiedades termodinámicas de la transición superconductor [GL50]. Su principal éxito

se basa en que permite tanto determinar magnitudes macroscópicas en equilibrio, como describir variaciones espaciales de las propiedades superconductoras en términos de dos longitudes que son características de cada superconductor, la longitud de penetración λ y la longitud de coherencia ξ . La teoría GL tiene su origen en la teoría de las transiciones de fase de segundo orden de Landau. Ésta trata de las transiciones en las que, a una temperatura, se produce una rotura de alguna simetría del sistema. Landau introduce en la energía libre, para describir la transición, un parámetro de orden, que vale cero en la fase simétrica, generalmente la de alta temperatura, y que aumenta de forma continua, al disminuir la temperatura, en la fase menos simétrica. En su explicación de la transición superconductor, la teoría GL introduce, como parámetro de orden, una función de onda compleja, $\Psi = |\Psi|e^{i\phi}$, que describe las propiedades macroscópicas del condensado superconductor y que está caracterizada por un módulo $|\Psi|$ y una fase ϕ , siendo su módulo al cuadrado, $|\Psi|^2$, una medida de la densidad de electrones superconductores n_s . Ginzburg y Landau construyeron la siguiente expresión para el funcional energía libre de un superconductor en presencia de un campo magnético,

$$G = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2m^*} |(i\hbar\nabla + e^*\mathbf{A})\Psi|^2 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2\mu_0}(\nabla \times \mathbf{A})^2 - (\nabla \times \mathbf{A})\mathbf{H} \right] \quad (1.3)$$

donde \mathbf{A} es el potencial magnético vector, \mathbf{H} es el campo externo, α y β son parámetros fenomenológicos que dependen del material y, m^* y e^* son, respectivamente, la masa y la carga de los electrones superconductores¹. Al minimizar el funcional de energía libre con respecto a las variaciones de \mathbf{A} y Ψ se obtienen las llamadas ecuaciones de GL,

$$\frac{1}{2m^*}(i\hbar\nabla + e^*\mathbf{A})^2\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = -\alpha\Psi \quad (1.4)$$

$$-\mathbf{j} = \frac{\nabla^2\mathbf{A}}{\mu_0} = \frac{ie^*\hbar}{2m^*}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*}|\Psi|^2\mathbf{A} \quad (1.5)$$

Estas ecuaciones describen la distribución del campo magnético y del parámetro de orden superconductor. A diferencia de la teoría de London, que contempla la magnetización global del sistema, Ginzburg y Landau estudian la estructura interna del estado superconductor. Las soluciones de las ecuaciones de GL, en las cuales $|\Psi|$ depende tanto de la posición como del potencial magnético vector, evidencian que existen otras posibilidades para la respuesta magnética de un superconductor además del estado Meissner discutido hasta ahora. En ciertas condiciones, el campo magnético puede penetrar, no uniformemente, en el interior de un superconductor, minimizando la energía libre y produciendo una distribución inhomogénea de regiones normales y superconductoras. En este caso, el campo penetra en las zonas normales donde se anula el parámetro de orden, mientras que es expulsado de las zonas superconductoras donde el parámetro de orden recupera su valor de equilibrio. La longitud de coherencia ξ describe la escala característica en la cual decae espacialmente una variación del parámetro

¹Con el desarrollo posterior de la teoría microscópica de la superconductividad BCS se encontró que m^* y e^* equivalen, respectivamente, a dos veces la masa y la carga del electrón.

de orden con respecto a su valor de equilibrio y la longitud de penetración² λ es la distancia característica en la que un campo magnético que penetra en un superconductor decae espacialmente (ver figura 1.4). Ambas longitudes características tienen la misma dependencia con la temperatura alrededor de T_c ,

$$\lambda, \xi \propto \frac{1}{(T_c - T)^{1/2}} \quad (1.6)$$

El cociente entre ellas es por tanto independiente de la temperatura y se conoce como el parámetro de Ginzburg-Landau, κ ,

$$\kappa = \lambda/\xi \quad (1.7)$$

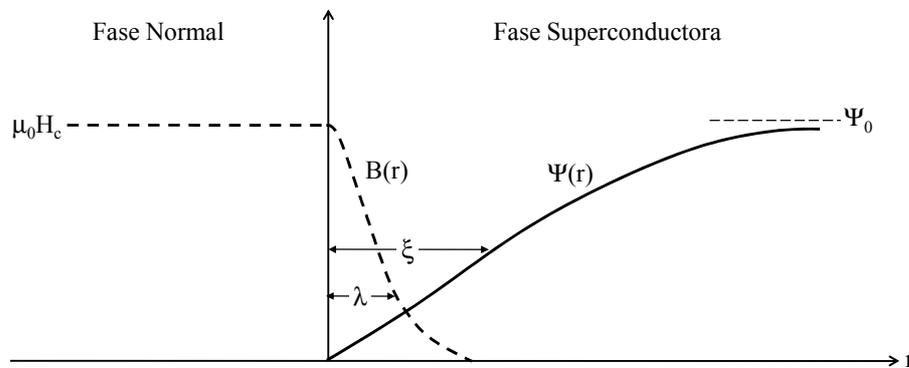


Figura 1.4: Variación de la inducción magnética B y el parámetro de orden Ψ en una interfase entre un metal normal y un superconductor semiinfinito.

El flujo que atraviesa una zona normal en el interior de un superconductor bajo campo magnético es múltiplo entero de una cantidad mínima llamada cuanto de flujo³, Φ_0 :

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb} \quad (1.8)$$

donde h es la constante de Planck y e la carga del electrón.

El tamaño relativo entre λ y ξ , expresado en términos de κ , determina la respuesta de un superconductor ante un campo magnético. Su valor indica si es energéticamente favorable, o no, que el campo penetre en el interior de un superconductor. Cuando $\xi \gtrsim \lambda$, no es energéticamente favorable que el campo penetre en el superconductor. Por el contrario, cuando $\lambda \gtrsim \xi$, resulta favorable que el campo penetre en el superconductor a través de líneas de campo, llamadas vórtices, que discutiremos más adelante. Este resultado, que se deduce de forma precisa de la teoría GL, establece un criterio para clasificar a los superconductores en dos grupos en función de su comportamiento bajo

²La longitud de penetración descrita en la teoría GL, λ , está relacionada, pero no es igual, a la longitud de penetración de London λ_L . A $T=0$ K, la relación es $\lambda_L \approx 1.41\lambda$.

³El denominador de la ecuación 1.8 es $2e$ en lugar de e debido a la formación de pares de electrones en la fase superconductora, como se discutirá en la descripción microscópica de la teoría BCS presentada en el siguiente epígrafe.

campo magnético,

$$\begin{aligned} \text{Tipo I} & : \kappa < 1/\sqrt{2} \Rightarrow \text{Efecto Meissner} \\ \text{Tipo II} & : \kappa > 1/\sqrt{2} \Rightarrow \text{Expulsión parcial del campo magnético} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Todos los elementos a excepción de Nb, V y Tc son superconductores de tipo I. El resto de superconductores, y por tanto, la inmensa mayoría, tienen un comportamiento de tipo II. La diferencia en la respuesta bajo campo magnético de ambos tipos de superconductores se refleja en la magnetización. En la figura 1.5, se comparan las curvas de magnetización de dos superconductores de tipo I y tipo II, que tienen el mismo campo crítico termodinámico H_c , cuyo valor viene dado, en función de λ y ξ , por,

$$H_c = \frac{\Phi_0}{4\sqrt{2}\pi\lambda\xi} \quad (1.10)$$

El superconductor de tipo I tiene un comportamiento diamagnético perfecto por debajo de H_c , donde transita al estado normal (figura 1.5a). En el superconductor de tipo II, aparecen dos valores críticos del campo magnético llamados campo crítico inferior H_{c1} y campo crítico superior H_{c2} . Por debajo de H_{c1} , el superconductor presenta estado Meissner mientras que, entre H_{c1} y H_{c2} , la magnetización disminuye de forma continua conforme se aumenta el campo externo (figura 1.5b). Ello se debe a que el campo penetra en el interior del superconductor coexistiendo con la superconductividad hasta que ésta finalmente desaparece cuando el campo se iguala a H_{c2} . A la región entre H_{c1} y H_{c2} , en la cual el estado superconductor coexiste con un campo magnético, se le conoce como estado mixto o fase de Shubnikov, en honor a quien la observó por primera vez [Shubnikov37]. Dentro de la teoría GL, estos dos campos críticos vienen dados por,

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln(\kappa) \quad (1.11)$$

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2} \propto 1 - \frac{T}{T_c} \quad (1.12)$$

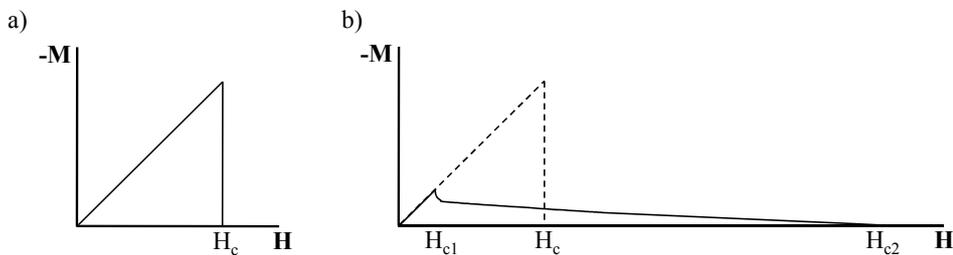


Figura 1.5: Curvas de magnetización en: a) un superconductor de tipo I y b) un superconductor de tipo II ($\kappa \approx 2.5$), ambos con el mismo campo crítico termodinámico H_c .

La dependencia en temperatura de los campos críticos se muestra en la figura 1.6. La ecuación 1.12 implica que H_{c2} debería aumentar linealmente conforme se reduce la

temperatura hasta 0K. Experimentalmente se encuentra que $H_{c2}(T)$ es menor que el valor extrapolado de la dependencia lineal para temperaturas muy por debajo de T_c . Según cálculos más detallados, se obtiene un valor de $H_{c2}(0)$ que es un factor 0.69 del valor dado por la expresión 1.12 [Werthamer66].

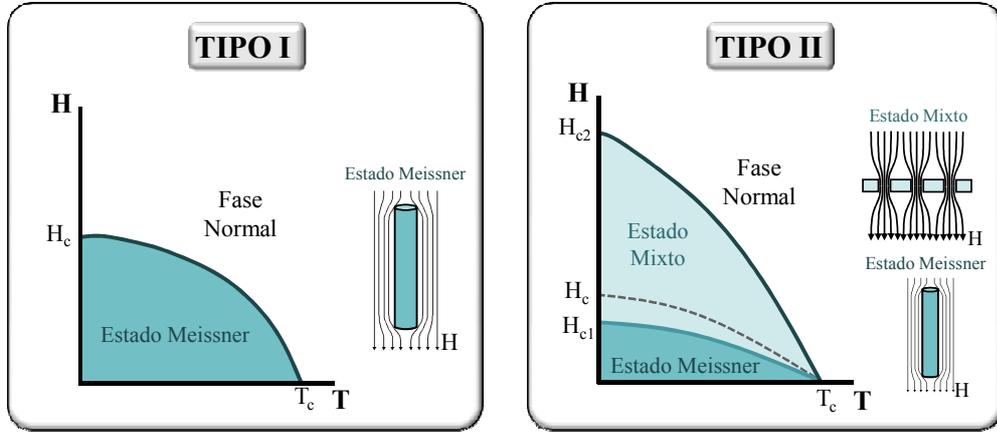


Figura 1.6: Dependencia con la temperatura del campo o campos críticos de un superconductor de tipo I (izquierda) y un superconductor de tipo II (derecha). En el superconductor de tipo I, por debajo de H_c , aparece el estado Meissner. En el superconductor de tipo II, también aparece el estado Meissner por debajo de H_{c1} . Entre H_{c1} y H_{c2} , el campo magnético penetra en el superconductor dando lugar al estado mixto o fase de Shubnikov.

El problema de cómo el campo magnético penetra en un superconductor de tipo II entre H_{c1} y H_{c2} fue resuelto por A. Abrikosov en 1957 [A57]. Abrikosov demostró que, en un superconductor de tipo II, el campo magnético penetra en forma de líneas de campo, llamadas vórtices. Los vórtices se componen de un núcleo normal y de supercorrientes circulares a su alrededor. Para minimizar la energía libre, cada vórtice lleva asociado un cuanto de flujo Φ_0 . Como se muestra de forma esquemática en la figura 3.12a, el campo magnético que penetra en un vórtice decae desde su núcleo hacia el exterior en una distancia típica del orden de λ . El módulo del parámetro de orden, y por tanto la densidad de electrones superconductores n_s , se anulan en el centro de los vórtices, recuperando sus valores en equilibrio a una distancia típica del orden de ξ . Cada vórtice lleva asociada una energía por unidad de longitud dada por,

$$\varepsilon_L = \frac{\Phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) \quad (1.13)$$

Puesto que en la situación más común las líneas de campo tienen la misma dirección en todos los vórtices, la interacción magnética entre ellos es repulsiva. Abrikosov demostró que en el caso de superconductores puros⁴, debido a su interacción, los vórtices se ordenan formando una red regular con simetría hexagonal, que minimiza la energía libre del estado mixto, y que es llamada red de Abrikosov (ver figura 3.12b). En algunos

⁴Superconductores puros son aquellos en los que el recorrido libre medio ℓ es mayor que la longitud de coherencia ξ .

superconductores, la estructura de las propiedades electrónicas produce una configuración de la red de vórtices en equilibrio con una simetría distinta de la hexagonal, como cuadrada o romboédrica [Yethiraj97]. La distancia entre primeros vecinos en la red de vórtices, d , no depende de ξ y λ , y únicamente está determinada por el valor del campo magnético aplicado. Para el caso de la red con simetría hexagonal y cuadrada, esta distancia viene dada por,

$$d_{\Delta} = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} \left(\frac{\Phi_0}{B}\right)^{1/2} \quad (1.14)$$

$$d_{\square} = \left(\frac{\Phi_0}{B}\right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Es interesante notar que H_{c2} puede ser interpretado como el valor del campo en el cual la distancia entre vórtices vecinos se hace menor que ξ .

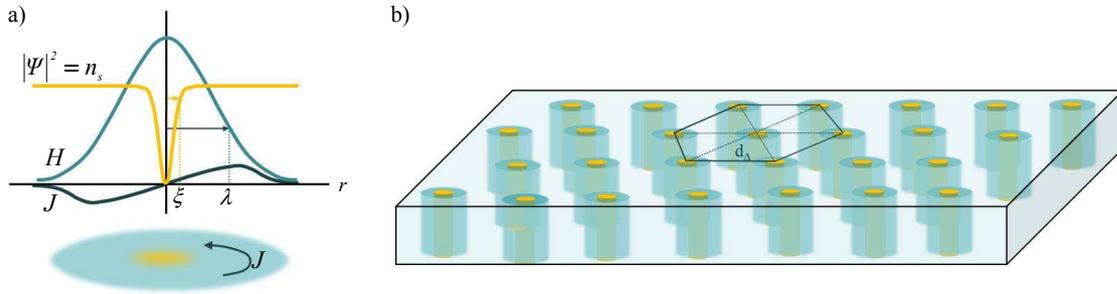


Figura 1.7: a) Variación radial del módulo del parámetro de orden (naranja), el campo magnético (azul) y la densidad de corriente en un vórtice (azul oscuro). b) Representación esquemática de la red de vórtices de Abrikosov con simetría hexagonal.

Otro parámetro importante de la teoría GL es el número de Levanyuk-Ginzburg G_i [Levanuyuk59, Ginzburg60], que puede ser expresado como,

$$G_i = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T_c(0)}{4\pi\mu_0 H_c^2(0) \xi^3(0)} \right)^2 \approx 10^{-7} \frac{\kappa^4 T_c^2(0)}{H_{c2}(0)} \quad (1.16)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Este parámetro define la relación entre la energía térmica y la energía de condensación superconductor dentro de un volumen dado por la longitud de coherencia ξ^3 . Por tanto, G_i es una medida de la importancia de los efectos térmicos. Cuanto mayor sea G_i mayor será la influencia de las fluctuaciones térmicas en la determinación de las propiedades físicas del superconductor. De la ecuación 1.16 es obvio que G_i depende fuertemente de T_c . Sin embargo esta dependencia es incluso mayor con respecto al parámetro de Ginzburg-Landau κ . Esto significa que aunque los superconductores con altas T_c son los candidatos más claros a estar influenciados por las excitaciones térmicas, éstas pueden ser muy importantes en superconductores de baja T_c , si κ es lo suficientemente grande.

Teoría microscópica BCS

Las teorías mencionadas hasta ahora describen adecuadamente numerosas propiedades del estado superconductor. Sin embargo, no son capaces de explicar el mecanismo microscópico responsable de la pérdida de resistividad. Esto llegó en 1957, año en el que Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron su exitosa teoría microscópica de la superconductividad, llamada teoría BCS [BCS57, BCS57b].

Muchas de las propiedades del estado superconductor observadas experimentalmente dieron las pistas necesarias para el desarrollo de dicha teoría. Por ejemplo, la desaparición exponencial de la contribución electrónica al calor específico característica del estado superconductor, indicaba que algo extraordinario ocurre con los electrones cuando se vuelven superconductores. Por otro lado, la simetría de la red cristalina no varía en la transición superconductor, sin embargo, se observó una disminución de la entropía que apuntaba hacia un mayor ordenamiento electrónico en el estado superconductor. Un punto de inflexión importante fue el descubrimiento en 1950 del efecto isotópico, de acuerdo con el cual, para un mismo elemento superconductor, T_c depende de la masa del isótopo utilizado. De esta forma, aunque la red atómica no muestra ningún cambio en la transición superconductor, resultó muy claro que debía desempeñar un papel muy importante en el cambio que sufren los electrones de conducción en el metal.

En 1950, Fröhlich propuso que la interacción electrón-fonón, y más concretamente la interacción entre dos electrones mediada por un fonón, da lugar a una débil atracción entre ellos que podría ser responsable de la superconductividad [Frohlich50]. En la figura 1.8 se puede visualizar de forma sencilla el mecanismo de la interacción electrón-fonón-electrón. Si consideramos un electrón moviéndose por el cristal, debido a su carga negativa, éste atraerá a los iones positivos de la red, aumentando localmente la densidad de carga positiva y excitando a un fonón (figura 1.8a). Un segundo electrón que pase por la misma región, será atraído por el desbalance de carga positiva, absorbiendo el fonón asociado a la vibración cristalina (figura 1.8b). Introducir las vibraciones de la red como participantes en la interacción responsable de superconductividad, le permitió a Fröhlich predecir el efecto isotópico antes de que fuera descubierto experimentalmente.

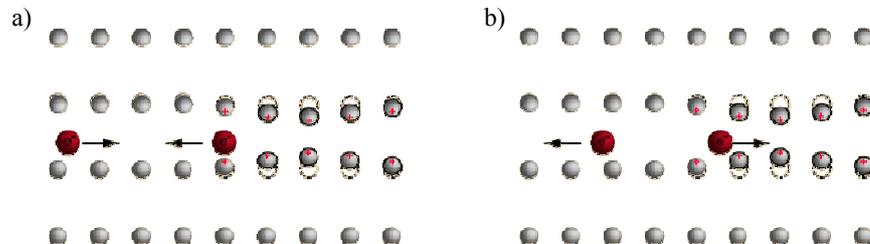


Figura 1.8: Ilustración esquemática de la interacción atractiva entre dos electrones mediada por un fonón. a) Un electrón moviéndose por el metal atrae a los iones de la red produciendo un desbalance de la carga positiva. b) Otro electrón moviéndose en la dirección opuesta es atraído por el dicha fluctuación de la carga.

El siguiente paso crucial para el desarrollo de la teoría microscópica de la superconductividad vino de la mano de Cooper en 1956. Cooper demostró que cuando la interacción atractiva entre electrones supera la interacción coulombiana con la que se repelen, existe un estado ligado para dos electrones cercanos al nivel de Fermi, cuya energía es menor que E_F [Cooper56]. A este par de electrones ligados se le llama par de Cooper. Por cuestiones de minimización de energía, los electrones que forman el par de Cooper tienen un momento k de igual módulo pero signo opuesto y una función total de espín antisimétrica, de forma que pueden representarse de forma esquemática por $(k \uparrow, -k \downarrow)$. La atracción efectiva entre electrones mediada por fonones, responsable de la formación de pares de Cooper, es una interacción retardada debido a que el movimiento de los iones es muy lento comparado con la casi instantánea repulsión de Coulomb. De esta manera, la deformación en la red producida por el primer electrón se hace máxima cuando éste se encuentra a una distancia del orden de unos 100 nm, que puede ser estimada, de forma aproximada, teniendo en cuenta la velocidad del electrón ($v_F \sim 10^8$ cm/s) y el periodo característico de vibración de la red ($2\pi/\omega_D \sim 10^{-13}$ s)⁵. A esta distancia, que refleja el tamaño del par de Cooper o, dicho de otra forma, el tamaño de la región en la que se mantiene la coherencia de la función de onda que describe al par, se le conoce como longitud de coherencia intrínseca ξ_0 .

Bardeen, Cooper y Schrieffer generalizaron el problema del par de Cooper para el caso de muchos electrones. De acuerdo con la teoría BCS, cuando la interacción efectiva entre electrones es atractiva, el conjunto de electrones de conducción se vuelve inestable y la energía del sistema se reduce mediante la formación de pares de Cooper [BCS57, BCS57b]. El estado fundamental del superconductor se describe, dentro de la teoría BCS, por una función de onda macroscópica. Esta función de onda macroscópica mantiene la coherencia de fase en una distancia del orden de ξ_0 , que, como he mencionado antes, se identifica con la extensión espacial de la función de onda del par de Cooper. Puesto que ξ_0 es muy grande comparada con la distancia típica entre electrones en un metal ($\sim 1 \text{ \AA}$), los pares de Cooper se solapan entre sí formando el estado coherente. Cuando se aplica un campo eléctrico externo, estos pares se comportan como partículas de dos cargas electrónicas moviéndose a través de la red. De esta forma generan una corriente eléctrica con todos sus centros de masa teniendo exactamente el mismo impulso. Puesto que se trata de un estado coherente, el movimiento de cada par está determinado por el movimiento de los restantes, de forma que no se ven afectados por la dispersión caótica producida por las imperfecciones de la red culpables de la aparición de resistencia eléctrica en metales normales.

Gran parte del éxito de la teoría BCS reside en su sencillez. Esta teoría es capaz de describir de forma adecuada las propiedades superconductoras en equilibrio ya contempladas por las teorías fenomenológicas, como son la existencia de las longitudes características ξ y λ , la cuantización del flujo magnético o el efecto Meissner. Uno de sus

⁵ v_F y ω_D son respectivamente la velocidad de Fermi y la frecuencia de Debye.

resultados más relevantes fue la justificación de la existencia de una región de energías prohibidas para las excitaciones en torno al nivel de Fermi. A partir del Hamiltoniano que describe las excitaciones elementales de un superconductor, se encuentra que los posibles estados excitados de este sistema, E_k , vienen dados por,

$$E_k = (\Delta^2 + \varepsilon_k^2)^{1/2} \quad (1.17)$$

donde Δ es una constante llamada gap superconductor y $\varepsilon_k = (\hbar^2 k^2 / 2m) - E_F$ es la energía cinética medida con respecto a E_F [Ibach]. De la ecuación 1.17 se deduce que, puesto que el valor de ε_k puede ser arbitrariamente pequeño, se requiere una energía mínima finita igual a Δ para excitar un electrón (ver figura 1.9a). Por tanto, se abre un gap de tamaño Δ en el espectro de excitaciones de cuasipartículas en un superconductor. Nótese que, sin embargo, es necesario aplicar una energía mínima igual a 2Δ para acceder al primer estado excitado, ya que ésta corresponde a la energía necesaria para romper a un par de Cooper, es decir, excitar dos electrones. Podemos considerar entonces que, en el estado fundamental, los pares de Cooper están todos condensados en un estado con una energía igual a Δ por debajo de E_F . Cuando $\varepsilon_k \gg \Delta$, se tiene que $E_k \approx \varepsilon_k$, recuperando los niveles de excitación continuos de gas de electrones libres de un conductor normal. Es importante enfatizar que cuando se rompe un par de Cooper, cada cuasipartícula creada con un determinado momento y espín, $k \uparrow$, tiene asociado un estado vacío, llamado hueco, con momento y espín opuestos, $-k \downarrow$, que ya no está disponible para la formación de otros pares de Cooper. Ésta es una propiedad fundamental del espectro de excitaciones de un superconductor que no se da en el estado normal.

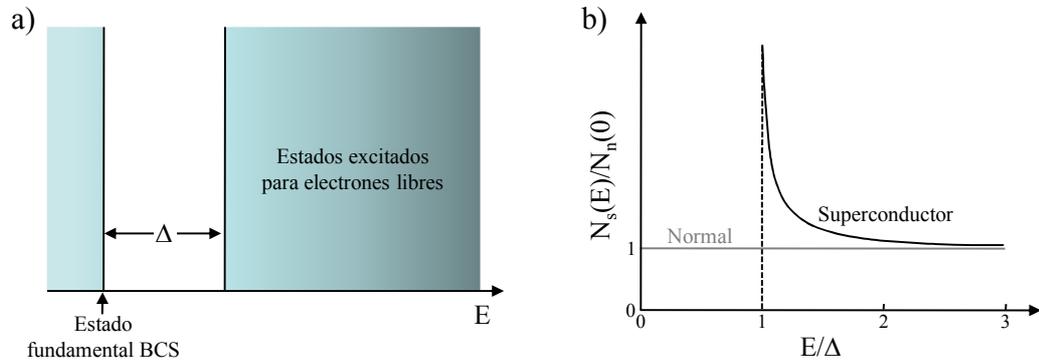


Figura 1.9: a) Representación simplificada del espectro de excitaciones para un superconductor basándose en la energía de un electrón. A $T = 0$ K, todos los pares de Cooper están condensados formando el estado fundamental BCS. b) Densidad de estados para los electrones excitados de un superconductor $N_s(E)$ relativa a la densidad de estados del conductor normal $N_n(0)$.

Por otro lado, teniendo en cuenta que en la transición superconductor no se pierden estados se cumple que,

$$N_n(\varepsilon_k) d\varepsilon_k = N_s(E_k) dE_k \quad (1.18)$$

donde $N_n(\varepsilon)$ y $N_s(E)$ son respectivamente la densidad de estados de la fase normal y superconductor. A partir de esto y utilizando la ecuación 1.17 se puede obtener una expresión analítica para $N_s(E)$,

$$\frac{N_s(E)}{N_n(0)} = \begin{cases} 0 & E < \Delta \\ \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & E > \Delta \end{cases} \quad (1.19)$$

tomando E_F como el origen de energías y asumiendo que, en la región de energías cercana a E_F (unos pocos meV), se puede considerar que $N_n(\varepsilon)$ es constante e igual a $N_n(E_F = 0)$. En la figura 1.9b, se representa $N_s(E)$ relativa a su valor en el estado normal. Como se puede observar, $N_s(E)$ no presenta estados en una región de energías de tamaño Δ en torno a E_F y tiene una divergencia justo a energía igual Δ , llamada pico de quasipartículas. Por tanto, la teoría BCS demuestra la existencia de un gap de energías en la densidad de estados de un superconductor. Además, en el caso de superconductores con interacción electrón-fonón débil, esta teoría establece una relación entre el valor de Δ a $T = 0\text{K}$ y la T_c , dada por,

$$2\Delta = 3.53k_B T_c \quad (1.20)$$

La dependencia con la temperatura de Δ se muestra en la figura 1.10. A pesar de que no existe una expresión analítica para $\Delta(T)$, esta dependencia se puede obtener a partir de la teoría BCS mediante cálculo numérico. Como se puede observar, el valor de Δ es prácticamente constante hasta $T_c/2$ cuando, debido a que un número importante de quasipartículas empiezan a estar excitadas térmicamente, comienza a disminuir de forma continua hasta que se hace cero en $T = T_c$.

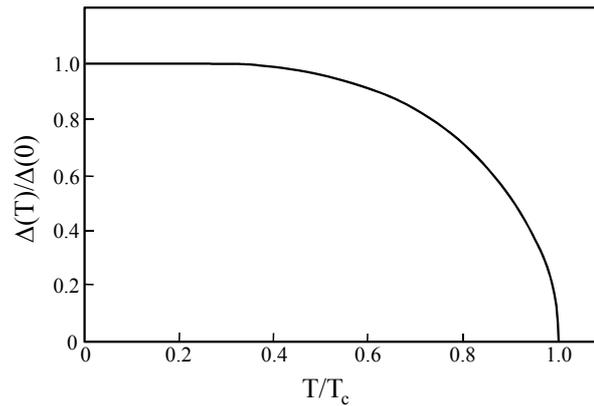


Figura 1.10: Dependencia con la temperatura del valor del gap superconductor relativo a su valor a $T = 0\text{K}$.

Correspondencia entre la teorías GL y BCS

En 1959, tan sólo dos años después de la publicación de la teoría BCS, L. Gor'kov estableció las bases que mostraban la equivalencia entre esta teoría microscópica y la teoría fenomenológica de GL [G59]. En la región de temperaturas cercana a T_c , las ecuaciones de GL pueden ser derivadas de la teoría BCS. El parámetro de orden Ψ se identifica como la función de onda macroscópica y es directamente proporcional al gap superconductor Δ . En principio, la validez de la teoría GL en su versión original está limitada al rango de temperaturas cercanas a T_c , debido al supuesto inherente de que el parámetro de orden es pequeño y varía lentamente y de forma continua cerca de la transición. En la práctica, la teoría GL se aplica a menudo para valores de temperatura que están muy por debajo de su rango de validez, obteniéndose buenos resultados.

Una consecuencia importante de la equivalencia entre estas dos teorías es que las variaciones espaciales de Δ , asociadas a las variaciones espaciales de Ψ introducidas por la teoría GL, están adecuadamente descritas por las longitudes características de dicha teoría, ξ y λ . Gor'kov reformuló estas longitudes en términos de parámetros microscópicos característicos del material, obteniendo que,

$$\begin{cases} \xi(T) = 0.74\xi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} \\ \lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda_L(0) \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} \end{cases} \Rightarrow \kappa = 0.96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} \quad (1.21)$$

donde $\lambda_L^2(0) = 3c^2/(8\pi e^2 v_F^2 N(E_F))$.

Influencia del recorrido libre medio

El recorrido libre medio ℓ se introdujo como un parámetro relevante en la superconductividad poco después de la publicación de la teoría BCS. Los superconductores en los que $\ell \gg \xi_0$, se conocen como superconductores *limpios* o superconductores *en el límite limpio*. Cuando se tiene que $\xi_0 \gg \ell$, los superconductores son llamados superconductores *sucios* o superconductores *en el límite sucio*, y las expresiones 1.21, validas para el límite limpio, se convierten en,

$$\begin{cases} \xi(T) = 0.85 (\xi_0 \ell)^{1/2} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} \\ \lambda(T) = 0.615 \lambda_L(0) \left(\frac{\xi_0}{\ell} \right)^{1/2} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} \end{cases} \Rightarrow \kappa = 0.725 \frac{\lambda_L(0)}{\ell} \quad (1.22)$$

donde $\ell = (3/2)(1/e^2 N(E_F) v_F \rho_n)$ y ρ_n la resistividad en el estado normal o resistividad residual. A partir de estas expresiones es fácil deducir que la disminución de ℓ , bien sea reduciendo la dimensionalidad o introduciendo desorden en el sistema, conduce a

cambios drásticos en las propiedades superconductoras de un material. Así, la reducción de ℓ disminuye ξ y aumenta λ , extremando las propiedades de un superconductor de tipo II y pudiendo hacer incluso que un superconductor idealmente de tipo I se comporte como uno de tipo II.

Superconductividad anisótropa

En su versión original, la teoría BCS asume que Δ es una constante. Sin embargo, la existencia de cierta anisotropía en la interacción electrón-fonón puede dar lugar a la variación de Δ con respecto a \mathbf{k} , que se traduce en la aparición de propiedades superconductoras anisótropas (ver figura 1.11).

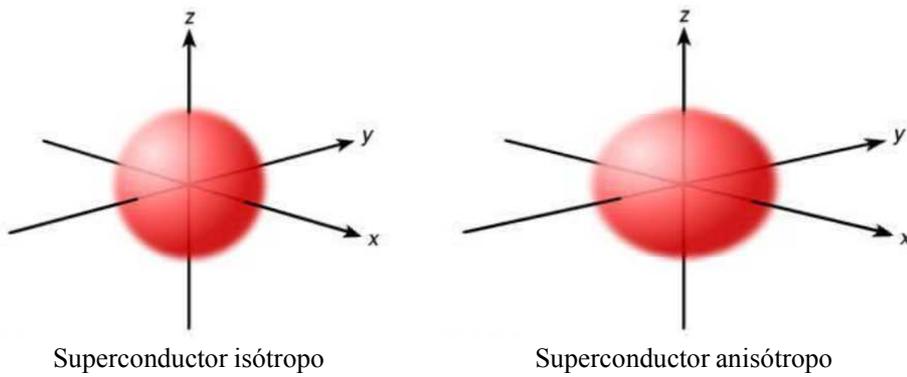


Figura 1.11: Comparación de la simetría de la función del gap $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ en dos superconductores: isotrópico (izquierda) y anisótropo (derecha), siendo éste un ejemplo de las múltiples anisotropías que se pueden dar.

Conviene señalar, aunque estos casos no se vayan a estudiar en esta tesis, que existen otros superconductores anisótropos más complejos en los que el gap se puede incluso anular para ciertos valores de \mathbf{k} . Esto ocurre cuando la simetría de la función de onda superconductoras, en su parte espacial y/o en su parte de espín, se ve reducida con respecto a la simetría de la red. Algunos ejemplos son los superconductores de onda p o d, cuyas funciones del gap $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ se muestran de forma esquemática en la figura 1.12.

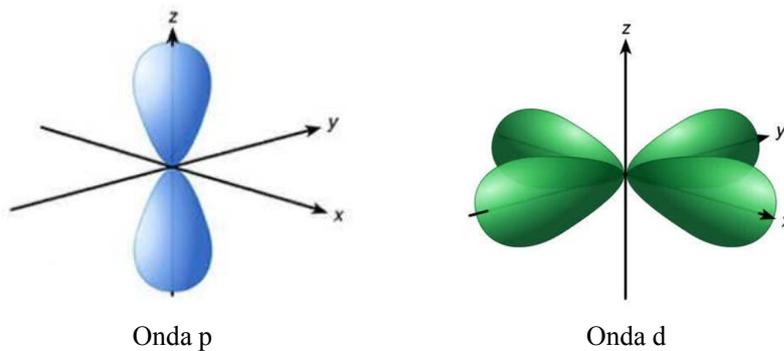


Figura 1.12: Representación de la función del gap $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ en varios tipos de superconductores: de onda p (en este caso, p_z) y de onda d (en este caso, $d_{x^2-y^2}$).

Superconductividad multibanda

Un caso particular y relevante de anisotropía en el estado superconductor es el que tiene lugar en superconductores multibanda. Dentro de este contexto, la variación de Δ con respecto a \mathbf{k} se debe a que su valor es distinto en diferentes capas de la SF. La superconductividad multibanda, y en particular la superconductividad de dos bandas, fue teóricamente predicha por Suhl, Matthias y Walker en 1959 [Suhl59]. Se asume que la formación de pares de Cooper es sólo posible entre electrones de la misma banda. Cuando en el proceso de interacción electrón-fonón participan electrones de bandas diferentes tiene lugar lo que se conoce como scattering interbanda. El efecto del scattering interbanda es el de mezclar el distinto carácter electrónico de las diferentes bandas llegando incluso, si es muy importante, a igualar las propiedades superconductoras en cada capa de la SF, destruyendo por completo la superconductividad multibanda.

En un superconductor multibanda se pueden definir distintos valores de la interacción electrón-fonón en cada banda, dando lugar a diferentes valores para el gap superconductor que podrían tener asociados distintos valores de T_c de acuerdo con $k_B T_c = \Delta/1.76$. Sin embargo, esto sólo ocurriría en el hipotético caso de que el scattering interbanda fuera completamente nulo, lo cual es utópico ya que no existe ningún sistema metálico real con dos bandas totalmente independientes. Debido a la inherente presencia de scattering interbanda, por encima de la hipotética T_c del gap pequeño, la capa de la SF con gap mayor induce superconductividad en la que tiene un gap menor, igualándose ambos valores de T_c . Por ello, la dependencia con la temperatura del gap más pequeño es peculiar y no se ajusta a lo esperado por la teoría BCS, como se muestra en la figura 4.20.

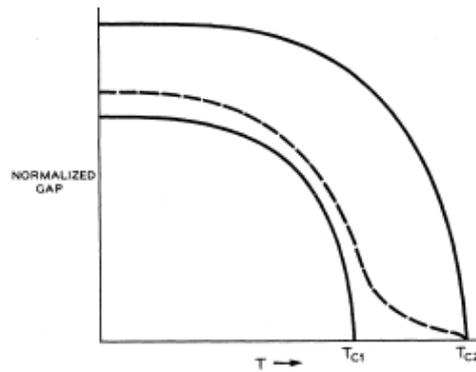


Figura 1.13: Dependencia con la temperatura de los dos gaps de un superconductor de dos bandas. Como se discute en el texto, sólo sería posible tener dos temperaturas críticas distintas si el scattering interbanda fuera completamente nulo. En caso contrario, la T_c del gap menor se iguala a la T_c del gap mayor, siguiendo una dependencia con la temperatura inusual, representada en la figura por la línea punteada [Suhl59].

Espectroscopía túnel en superconductores

Entre las técnicas experimentales que permiten estudiar las propiedades del estado superconductor, la espectroscopía túnel introducida por Giaever en 1960 ha jugado un papel fundamental [Giaever60]. Giaever mostró que en uniones planas formadas por una película superconductora y un metal normal separados entre sí por una capa de óxido aislante de unos 20 Å, las curvas de corriente túnel frente a voltaje tenían una pronunciada no linealidad (figura 1.14a). En particular, su derivada, es decir, la conductancia túnel, tiene una dependencia con el voltaje que refleja la densidad de estados de un superconductor predicha por la teoría BCS (figura 1.14b).

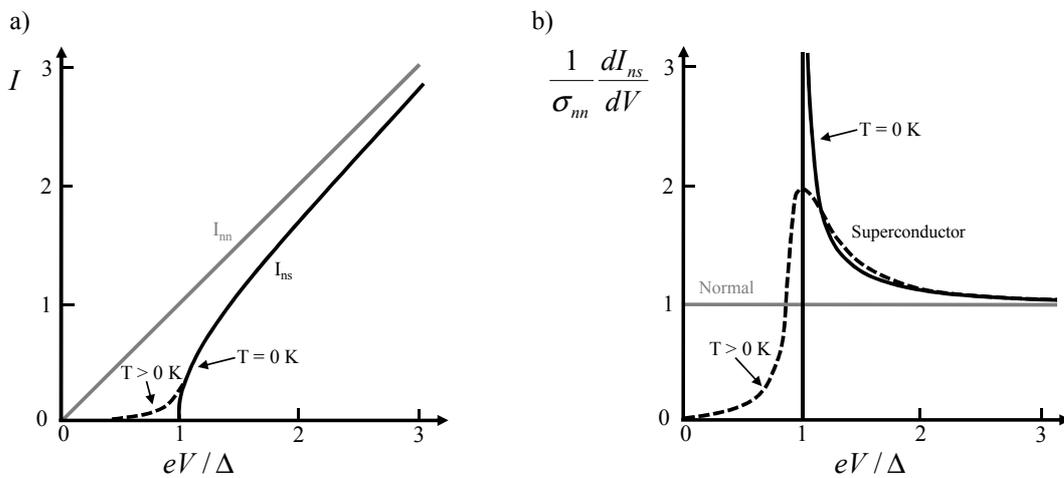


Figura 1.14: a) Curvas de corriente (I) frente a voltaje (V) en una unión túnel entre dos metales normales (I_{nn} , gris) y entre un metal normal y un superconductor (I_{ns} , negra) a $T = 0\text{ K}$ (línea continua) y con temperatura (línea discontinua). El efecto de la temperatura es romper pares de Cooper y aumentar la densidad de electrones libres a energías por debajo de Δ . b) Curvas de conductancia túnel (dI/dV) para ambas uniones, normalizadas al valor de la conductancia en la unión entre metales normales (σ_{nn} , línea gris). A $T = 0\text{ K}$, dI_{ns}/dV refleja la densidad de estados del superconductor (línea negra continua) mientras que cuando $T > 0\text{ K}$, muestra la densidad de estados redondeada por el efecto de la temperatura (línea negra discontinua).

La justificación teórica de por qué las curvas de conductancia medidas en una unión túnel entre un superconductor y un metal normal a bajas temperaturas son un reflejo de la densidad de estados superconductora será discutida con más detalle en el capítulo 2. No obstante, de lo expuesto hasta ahora parece natural que mientras no se aplique un voltaje por encima de un cierto valor, la energía no va ser suficiente para crear una excitación en un superconductor y, por tanto, no se va a poder medir ninguna corriente. Esto se ilustra en la figura 1.15, donde se muestra un esquema del proceso túnel entre un superconductor y un metal normal. Cuando se aplica un voltaje positivo al superconductor ($V > 0$), los electrones que ocupan los niveles de energía por debajo de E_F en el metal normal, pueden pasar por túnel directamente hacia los estados vacíos de cuasipartículas del superconductor, siempre que eV sea mayor que Δ (figura 1.15a). En

el sentido opuesto ($V < 0$), los electrones fluyen del superconductor hacia el metal normal rompiéndose en el proceso un par de Cooper. Para conservar la energía, el electrón del par que pasa mediante túnel al metal normal pierde una energía igual a la cantidad de energía necesaria para que el electrón restante pueda ocupar uno de los estados vacíos del espectro de excitaciones del superconductor (figura 1.15b).

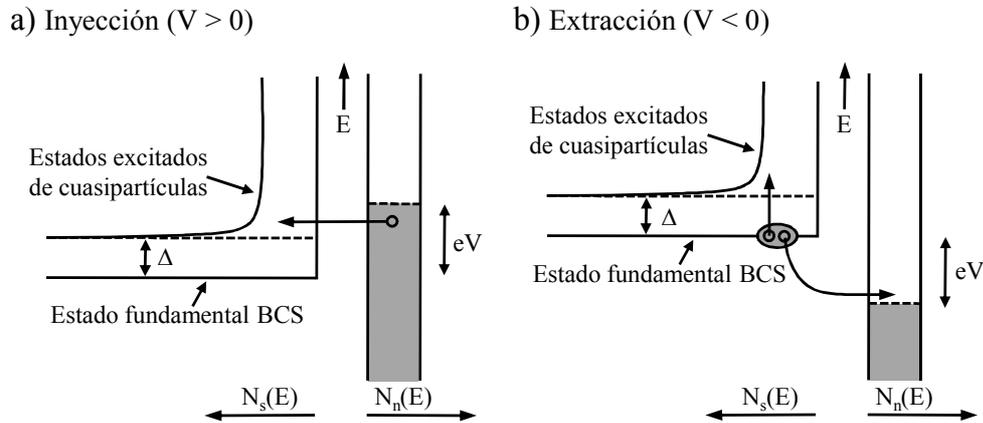


Figura 1.15: Representación esquemática del proceso túnel entre un metal normal y un superconductor, donde el voltaje (V) es aplicado al superconductor. En a) los electrones que ocupan estados en el metal son inyectados hacia los estados vacíos del superconductor. En b) los pares de Cooper del superconductor se rompen de forma que se extrae un electrón hacia el metal normal, mientras que el otro electrón del par es simultáneamente excitado hacia los estados vacíos del superconductor. En ambos casos el túnel es elástico, de forma que no circula corriente hasta que $|V| > \Delta$.

Mediante espectroscopía túnel también se obtuvo la primera evidencia experimental de la existencia de la superconductividad de dos bandas predicha por Suhl et al. [Suhl59] 20 años antes. En 1980, Binnig et al. fueron capaces de resolver, en sus medidas de espectroscopía túnel en SrTiO_3 dopado con Nb, dos picos de cuasipartículas bien definidos asociados a la presencia de dos gaps en distintas capas de su SF [Binnig80]. En este compuesto, el dopaje aumenta el número de portadores libres, llenando sus dos bandas de conducción semillenas y reduciendo el scattering interbanda. De esta forma, para ciertas concentraciones de Nb, las curvas de conductancia túnel muestran la presencia de dos gaps distintos con la misma T_c (ver figura 1.16). En el compuesto sin dopar, debido a que el scattering interbanda es mucho más importante, los dos gaps aparecen mezclados de forma que en las curvas de conductancia túnel en lugar de verse dos picos, aparece un único pico de cuasipartículas ensanchado.

También a principios de los 80's, Binnig y Rohrer inventaron el microscopio túnel de barrido, llamado STM por las siglas en inglés de Scanning Tunneling Microscope [Binnig]. De esta forma, se abrió un nuevo mundo de posibilidades para la espectroscopía túnel con importantes repercusiones en la rama de la ciencia dedicada al estudio de los materiales y, en particular, en la superconductividad. El STM permite obtener de forma directa propiedades fundamentales de los superconductores, como el gap, y además estudiar sus variaciones espaciales con una resolución que llega incluso a la escala atómica.

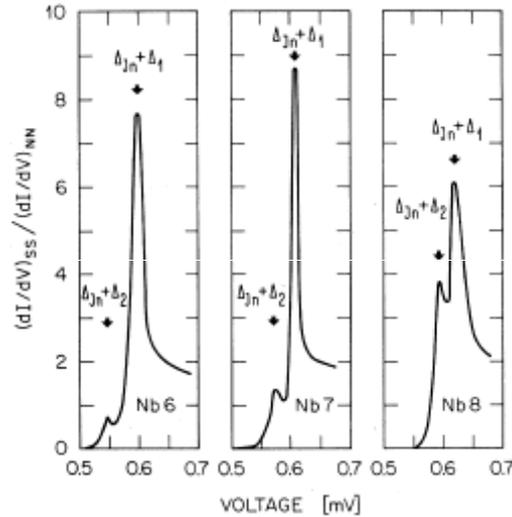


Figura 1.16: Curvas de conductancia túnel normalizadas para uniones entre Nb y SrTiO_3 dopado con Nb para tres concentraciones distintas de dopaje (la muestra Nb6 corresponde a una concentración de portadores cercana a $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Nb7 a $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y Nb8 a $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Puesto que se trata de una unión túnel entre dos superconductoras el pico de cuasipartículas aparece a la suma del gap del In Δ_{In} y del gap de SrTiO_3 dopado con Nb, Δ (esta afirmación será justificada en el capítulo 2). En las tres curvas se observan dos picos correspondientes a la suma de Δ_{In} con los dos gaps del SrTiO_3 dopado con Nb (Δ_1 y Δ_2), es decir a $\Delta_{In} + \Delta_1$ y $\Delta_{In} + \Delta_2$ [Binnig80].

Una bonita demostración de las posibilidades del STM como sonda del estado superconductor fue realizada por Hess et al. en 1989, cuando observó por primera vez la red de vórtices en el superconductor 2H-NbSe₂ (figura 1.17a), mostrando con gran detalle la estructura electrónica interna de sus núcleos [Hess89, Hess90]. Esto es posible puesto que, como he comentado antes, la densidad de estados en un vórtice varía espacialmente en un rango típico de distancias del orden de ξ , de forma que esta variación puede ser seguida con un STM a partir de la medida de los cambios de la conductancia túnel en función de la posición. En su experimento pionero, Hess observó que la variación espacial de la densidad de estados electrónica de los vórtices en 2H-NbSe₂ tiene una peculiar simetría hexagonal, que se refleja en las imágenes de espectroscopía tomadas a energías por debajo del valor de Δ . En particular, los mapas de conductancia a E_F muestran vórtices con forma de estrella de seis picos, evidenciando la existencia de una rica fenomenología asociada a las propiedades superconductoras intrínsecas de este material (figura 1.17b). Hasta ahora, no había evidencia experimental del origen microscópico de esta peculiar forma del núcleo del vórtice.

Hess observó además que en centro del vórtice en lugar de obtener una densidad de estados plana, asociada al estado normal, aparecía un pico centrado en E_F (ver figura 1.17c) que se desplaza a energías mayores conforme aumenta la distancia al núcleo. Este resultado, que ya había sido predicho teóricamente, se convirtió en la primera evidencia experimental de la formación de estados localizados en el núcleo de los vórtices. En 1964, Caroli, de Gennes y Matricon propusieron la existencia de estados localizados dentro de

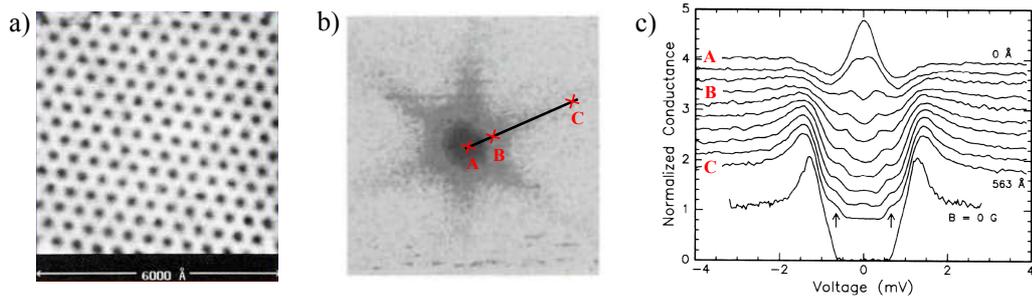


Figura 1.17: a) Primera imagen de espectroscopía túnel de la red de vórtices, tomada por Hess et al. en el superconductor 2H-NbSe₂ a 1T y 1.8K [Hess89]. b) Imagen de un vórtice aislado, a 0.03T y 0.3K, que muestra la peculiar simetría hexagonal de la variación espacial de la densidad de estados que tiene lugar en los vórtices de este superconductor [Hess90]. c) Curvas de conductancia túnel tomadas a lo largo de una línea que va desde fuera hacia el centro del vórtice mostrado en b) y que evidencian la variación espacial y en energía de los estados localizados [Hess90]. En b) y c) se marcan varios puntos de referencia. En el centro del vórtice (A) aparece el pico centrado en E_F debido a los estados localizados asociados a los niveles de menor energía. En esta tesis se han tomado curvas similares, como se detalla en el capítulo 3 y en el apéndice A.

los vórtices a energías por debajo del gap para el caso de superconductores isótropos en el límite limpio [Caroli64]. El núcleo de un vórtice rodeado de superconductor se comporta como un pozo de potencial para las cuasipartículas a energías por debajo de Δ . La forma de dicho pozo va a estar definida por el tamaño del gap y la manera en la que éste se cierra en el núcleo de los vórtices de acuerdo con la longitud de coherencia ξ (ver figura 1.18a). De esta forma, en el núcleo de los vórtices aparece un espectro discreto de estados a energías $E_\mu = \mu\Delta^2/E_F$, siendo $E_{1/2} = \frac{1}{2}\Delta^2/E_F$ la energía del estado fundamental. En la mayoría de superconductores, la separación de energía entre niveles (Δ^2/E_F) es muy pequeña de forma que, debido a los efectos de la temperatura finita o al posible scattering en impurezas, no ha sido posible resolver el espectro discreto (por ejemplo, en 2H-NbSe₂ $\Delta^2/E_F \sim 0.05$ K) [Fischer07]. El valor de la densidad de estados obtenida en los experimentos a cada energía y cada posición con respecto al centro del vórtice se puede ver como resultado de la combinación de distintos estados con diferente densidad de probabilidad. Esto se puede entender fácilmente a partir del diagrama representado en la figura 1.18b, donde se aproxima el vórtice por un pozo de potencial cuadrado de altura Δ y anchura 2ξ . En el centro del vórtice ($r = 0$) la densidad de probabilidad del estado fundamental es máxima dando lugar al pico en la densidad de estados que aparece en las curvas de espectroscopía túnel a E_F . A una mayor distancia del centro r , las curvas conductancia evidenciarán la presencia de estados localizados al valor de energía de los estados con mayor densidad de probabilidad en dicha posición.

Este experimento es representativo del potencial que tiene el STM para estudiar las propiedades del estado superconductor, con una simultánea resolución espacial y en energía inaccesibles para ninguna otra técnica.

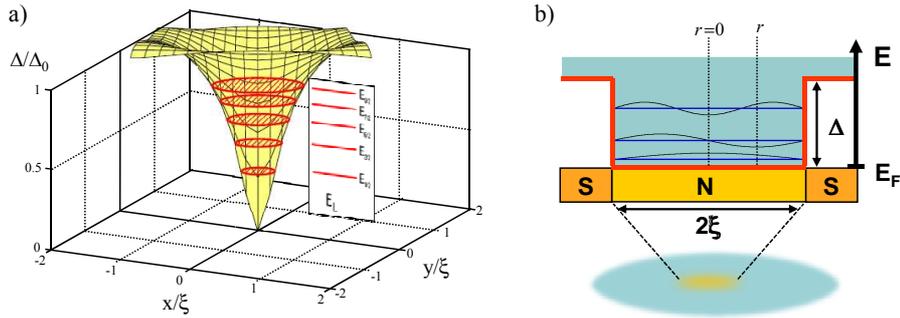


Figura 1.18: a) Variación espacial del gap en un vórtice situado en el centro de coordenadas. b) Ilustración esquemática de la aproximación de un vórtice (abajo, ver figura 3.12a) por un pozo de potencial cuadrado de altura Δ y anchura 2ξ . Aparecen estados discretos de energía (líneas azules) cuyas funciones de onda (líneas negras) tienen distinta densidad de probabilidad. La combinación entre ellos en cada posición con respecto al núcleo (como las dos marcadas por líneas punteadas) da lugar a los estados localizados observados en el experimento.

Objetivos de esta tesis

El objetivo principal de esta tesis ha sido caracterizar, de la forma más completa posible, la superconductividad a escala nanoscópica. El título de la tesis, “Orden y desorden en superconductividad”, si bien es muy general, tiene la virtud de que enfatiza las características de los sistemas estudiados que más influyen en sus propiedades superconductoras. Es bien conocido que en superconductividad aparecen muchos fenómenos interesantes relacionados con los diversos tipos de ordenamientos. Algunos casos que se tratan en esta tesis son, el comportamiento de superconductores con distinto ordenamiento atómico (cristalinos y amorfos), la coexistencia de superconductividad con otros órdenes electrónicos, como el de onda de densidad de carga, o diversos aspectos relacionados con el ordenamiento de los vórtices en superconductores de tipo II, como son los asociados al anclaje de vórtices en defectos o a la fusión de la red.

Con este fin, se han estudiado las propiedades superconductoras a escala local de dos sistemas cristalinos y un superconductor amorfo, mediante espectroscopía túnel de barrido a muy bajas temperaturas. Para ello se ha utilizado un STM instalado en un criostato de dilución, ambos descritos en el capítulo 2 junto con la metodología experimental.

Como ya se ha discutido, el STM es único para estudiar variaciones espaciales de la densidad de estados superconductoras que, como también hemos visto, de acuerdo con las distintas teorías, ocurren en distancias del rango de la longitud de coherencia. Uno de los objetivos de esta tesis ha sido investigar qué ocurre con la superconductividad en sistemas puros y ordenados a escala más pequeña, la escala del átomo. Para ello hemos elegido el superconductor 2H-NbSe₂ considerado, por muchos, superconductor referencia

en experimentos de espectroscopía túnel. Los resultados de este estudio se presentan en el capítulo 3.

Otro de los objetivos ha sido obtener información a escala local del comportamiento de los vórtices en superconductores de tipo II, en especial, la estructura electrónica de cada uno de los vórtices, y la dinámica de la red. Veremos que la variación espacial de la densidad de estados en la escala de ξ que tiene lugar en los vórtices refleja la naturaleza intrínseca de sus propiedades superconductoras. Un ejemplo claro de esto vuelve a ser, como se ha discutido antes, 2H-NbSe_2 y sus peculiares vórtices con forma de estrella de seis picos. Las interacciones entre los vórtices, y de éstos con el material superconductor subyacente, conducen a la presencia de diversos fenómenos que pueden ser observados y estudiados con mucho detalle, de forma directa y a escala local, mediante STM. Con estos objetivos en mente, hemos investigado la fase de vórtices de dos superconductores de tipo II bien distintos, cuyas propiedades no habían sido caracterizadas hasta ahora. Por un lado, el superconductor cristalino 2H-NbS_2 perteneciente a la misma familia que 2H-NbSe_2 . Puesto que se trata de superconductores con propiedades muy similares, un estudio comparativo de sus fases de vórtices revela importantes evidencias acerca del origen de la forma de estrella de los vórtices en 2H-NbSe_2 . Por otro lado, un superconductor amorfo cuyo principal componente metálico es W. Por sus características, la red de vórtices en este superconductor tiene un marcado carácter bidimensional y se pueden observar fenómenos de gran interés, entre los que destaca la fusión de la red de vórtices. Los resultados de este estudio se presentan en el capítulo 5. Previamente, en el capítulo 4 se detalla la caracterización de las propiedades de estos materiales en ausencia de campo magnético, discutiendo como influyen, en la densidad de estados superconductoras, sus diferentes ordenamientos atómicos.



Técnicas Experimentales

En cualquier ciencia experimental, el profundo control y conocimiento del sistema (resolución, limitaciones,...), los métodos empleados, las condiciones de medida, etc..., es una parte fundamental en el proceso de análisis e interpretación, que convierte una medida en un resultado.

Los experimentos que dan lugar a los resultados presentados en esta memoria, se realizaron mediante la combinación de dos técnicas, la criogenia de dilución de ^3He en ^4He y la microscopía de efecto túnel, de por sí muy potentes y versátiles, y cuyo funcionamiento está basado, en ambos casos y como describiré después, en distintos principios de la mecánica cuántica. En este capítulo, presento las posibilidades y ventajas que ofrecen por separado y cómo hemos usado la combinación de ambas para estudiar y caracterizar, a escala local y con gran resolución en energía, las propiedades electrónicas de diferentes materiales superconductores. Además de la descripción de estas técnicas, introduciré los métodos experimentales empleados con el fin de obtener las mejores condiciones para el posterior estudio espectroscópico.

Me gustaría remarcar que todos los experimentos presentados en esta memoria, han sido realizados en el LBTUAM y que todos los sistemas experimentales utilizados han sido total o parcialmente diseñados y construidos mediante la colaboración del LBTUAM con los talleres de la universidad (SEGAINVEX). Esto, junto con la experiencia existente en el laboratorio, facilita enormemente la tarea de conocer y controlar el sistema experimental así como la de superar las posibles dificultades.

2.1. Criogenia de dilución de ^3He en ^4He

El uso de técnicas criogénicas permite acceder a la región de bajas temperaturas necesaria para que fenómenos como la superconductividad aparezcan, además de crear un entorno de vacío criogénico imprescindible para el adecuado estudio espectroscópico. En concreto, la criogenia de dilución de ^3He en ^4He es una de las técnicas de enfriamiento más versátiles, ya que permite mantener de forma continua temperaturas en el rango del milikelvin con una gran capacidad de enfriamiento. Así, a temperaturas del orden de los mK se reduce enormemente la energía térmica ($k_B T$), obteniendo una resolución en energía de unos pocos μeV ($8.7 \mu\text{eV}$ a 100 mK). Esto es fundamental a la hora de resolver la densidad de estados electrónica de los materiales con precisión en el rango de unos pocos meV. En este rango, ocurren los fenómenos objeto de estudio en esta tesis.

Una de las características de ésta técnica es que su capacidad de enfriamiento o potencia frigorífica tiene una dependencia cuadrática con la temperatura en lugar de exponencial como ocurre por ejemplo en el enfriamiento por evaporación ^3He (ver figura 2.1). De esta manera, en un criostato de dilución, la potencia frigorífica se mantiene por encima de la de otras técnicas criogénicas a temperaturas por debajo de unos cientos de mK. Por otro lado, la presencia un campo magnético no afecta en modo alguno su funcionamiento, lo cual es de nuevo una ventaja con respecto a otras técnicas, como la desimanación adiabática nuclear [CMR]. En nuestro caso, esto es importante, ya que gran parte de los experimentos, sobre todo los concernientes a la fase de vórtices, son realizados bajo la acción de un campo magnético externo.

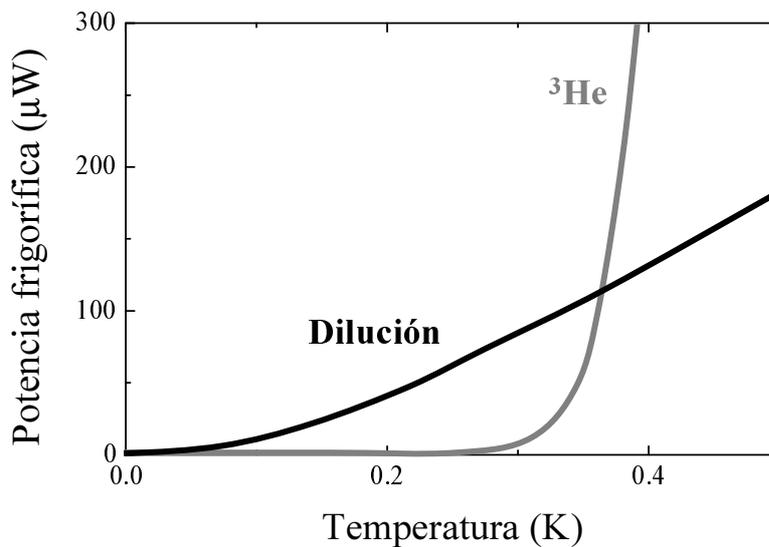


Figura 2.1: Potencia frigorífica de un criostato de dilución comparada con la de un criostato de ^3He .

El principio de funcionamiento de un criostato de dilución está basado, como discutiré a continuación, en el aprovechamiento del calor de dilución de ^3He en una mezcla de ^3He y ^4He y se explica gracias a las propiedades cuánticas de estas mezclas.

2.1.1. Principio de funcionamiento

Para describir el principio de operación de un criostato de dilución debemos en primer lugar repasar brevemente las propiedades de las mezclas de ^3He en ^4He [Lounasmaa]. La figura 2.2 muestra el diagrama de fases de estas mezclas en el plano (T,x) , siendo T la temperatura y x la fracción molar de ^3He en la mezcla. Por encima de la curva de coexistencia, el líquido es superfluido o normal dependiendo de si el punto (T,x) que lo caracteriza, se encuentra respectivamente, a la izquierda o a la derecha de la curva- λ . De acuerdo con este diagrama, cuando se alcanza la curva de coexistencia, la mezcla se separa espontáneamente en dos componentes, una fase rica en ^3He y otra fase rica en ^4He . Debido a su menor densidad, la fase rica en ^3He , o fase concentrada, flota sobre la fase rica en ^4He , o fase diluida.

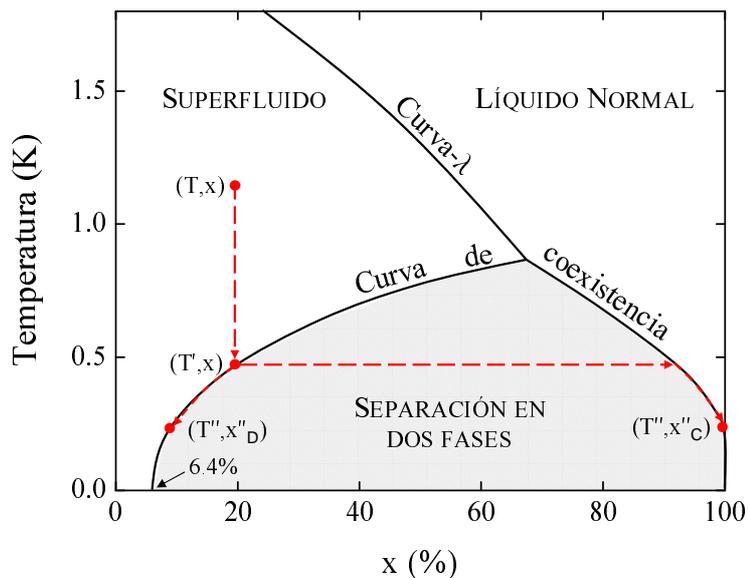


Figura 2.2: Diagrama de fases de una mezcla de $^3\text{He}/^4\text{He}$ donde x es la concentración de ^3He (en %).

A partir del diagrama de la figura 2.2, podemos seguir el proceso de separación de fases, empezando por ejemplo en el punto (T,x) de la fase superfluida y bajando la temperatura manteniendo x constante. Cuando se alcanza la curva de coexistencia en (T',x) , la mezcla comienza a separarse dando lugar a la fase diluida y la fase concentrada. Si se continúa bajando la temperatura desde T' a T'' , va aumentando la concentración de ^3He en la fase concentrada moviéndose por la parte izquierda de la curva de coexistencia hasta llegar a (T'',x''_C) . Mientras, la fase diluida se va haciendo

más rica en ^4He hasta alcanzar (T'', x_D'') por la parte derecha de la curva de coexistencia. Por tanto, la concentración de ^3He en cada fase depende de la temperatura llegando a ser prácticamente del 100 % por debajo de 0.1 K en la fase concentrada y variando ligeramente de un 7 % a un 6.4 % entre 0.1 K y 0 K en la fase diluida. El hecho de que la concentración en equilibrio de ^3He en la fase diluida sea finita en el cero absoluto de temperatura (6.4 %), es importante para la criogenia de dilución.

Las propiedades de las mezclas de ^3He y ^4He , entre las que se encuentran la ausencia de una separación de fases en ^3He y ^4He puros incluso al bajar la temperatura hasta 0K, se entienden cuando se explica el comportamiento de estas mezclas usando estadística cuántica. El ^4He líquido por debajo de 0.5K es superfluido y muy pocos fonones y rotones están excitados, comportándose como un líquido inerte. Por otro lado, el isótopo de ^3He , más ligero y con espín nuclear 1/2, obedece la estadística de Fermi-Dirac y se comporta, a efectos prácticos, como un líquido de Fermi. Su capacidad calorífica y su entropía, aproximadamente lineales con T cerca de 0 K, son apreciablemente mayores en todo el rango de temperaturas que las del ^4He . El comportamiento del ^3He en la fase diluida se puede aproximar por el de un gas ideal de Fermi-Dirac. Para ello, se usa un valor renormalizado de la masa de los átomos de ^3He que depende de la concentración de éste en la fase diluida. Dentro de este formalismo, voy a discutir a continuación el origen de la solubilidad finita del ^3He en ^4He líquido, que ocurre, como hemos visto, incluso en el cero absoluto de temperatura. En equilibrio, el potencial químico parcial del ^3He es igual en ambas fases, es decir,

$$\mu_{3C}(T, x_C) = \mu_{3D}(T, x_D) \quad (2.1)$$

con $\mu_{3C} = G_{3C} = H_{3C} - TS_{3C}$ y $\mu_{3D} = (\partial G_{3D}/\partial n_3)_{T,P,n_4}$ ¹, el potencial químico parcial del ^3He en la fase concentrada y diluida, respectivamente. El calor latente de vaporización del ^3He es $L_{3C}(0)/N_A$ ($= -\mu_{3C}(0)/N_A$), donde N_A es el número de Avogadro. En la fase diluida, $-\mu_{3D}(0, 0)/N_A$ es la energía de enlace de un átomo de ^3He en ^4He líquido a $T = 0$ K y $x_D = 0$. La dilución de átomos de ^3He en el ^4He superfluido se debe a que la energía de enlace de un átomo de ^3He en ^4He líquido es mayor que ésta en ^3He líquido ya que $\mu_{3D}(0, 0)$ es mayor que $\mu_{3C}(0)$. El origen microscópico de este hecho radica en que los átomos de ^3He reducen considerablemente su energía de punto de cero al estar rodeados de átomos (más pesados) de ^4He . Sin embargo, cuantos más átomos de ^3He se disuelvan en el superfluido, la energía relativa de enlace va ir disminuyendo, lo cual limita el proceso de dilución de átomos de ^3He de la fase concentrada a la diluida. Esto se puede entender, de forma cualitativa, si recordamos que los átomos de ^3He siguen la estadística de Fermi-Dirac. Al aumentar la concentración, la energía de Fermi aumenta por $k_B T_F(x_D)$, como se representa en la figura 2.3. Se tiene que $\mu_{3D}(0, x_D)/N_A = -\varepsilon_{3D}(0, x_D) + k_B T_F(x_D)$

¹Usamos magnitudes termodinámicas molares, y las representamos mediante letras mayúsculas pequeñas, es decir, entalpía molar H, entropía molar S o energía libre de Gibbs molar G, definiéndose por ejemplo ésta última en el caso de la fase diluida como $(\partial G_{3D}/\partial n_3)_{T,P,n_4}$ donde n_3 y n_4 son el número de moles de ^3He y ^4He , respectivamente.

donde $\varepsilon_{3D}(0, x_D)$ es la energía de enlace de un átomo de ^3He en el estado de menor energía traslacional dentro de la fase diluida para $T = 0\text{K}$ y $x = x_D$. De esta forma, imponiendo la condición de equilibrio dada por la expresión 2.1 se obtiene que la concentración de ^3He en la fase diluida a 0K viene determinada por la ecuación,

$$-L_{3C}(0)/N_A = -\varepsilon_{3D}(0, x_D) + k_B T_F(x_D) \quad (2.2)$$

Introduciendo los valores de la temperatura de Fermi obtenidos mediante medidas de calor específico, así como la energía de enlace (figura 2.3), encontramos que $x_D(0) = 6.4\%$. Por otro lado, para un átomo de ^4He la energía de enlace es mayor en ^4He líquido que ^3He líquido y por lo tanto, la concentración de ^4He en la fase concentrada de ^3He decae rápidamente a cero cuando la temperatura se aproxima a 0K , tal y como se observa en la figura 2.2.

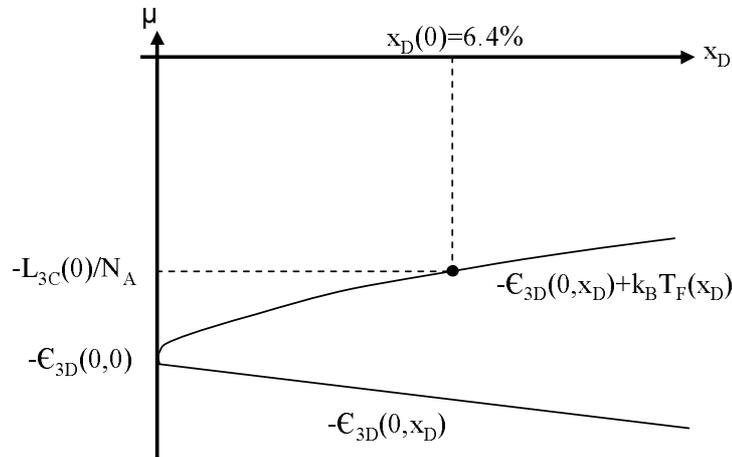


Figura 2.3: Determinación de la concentración en equilibrio de ^3He en la fase diluida a 0K .

El proceso de dilución de átomos de ^3He desde la fase concentrada a la fase diluida es, en muchos aspectos, análogo a una evaporación ordinaria, donde la fase concentrada corresponde al ^3He líquido y la fase diluida al ^3He vapor. Esto es así, ya que la entalpía parcial del ^3He en la fase diluida es igual a la entalpía del ^3He puro más el calor necesario para que se produzca la "evaporación" de los átomos de ^3He de la fase concentrada a la diluida. Por tanto, esta transferencia de calor que se produce en el proceso de dilución de átomos de ^3He en una mezcla de ^3He - ^4He es la base del enfriamiento efectivo que tiene lugar en un criostato de dilución.

Las principales partes de un criostato de dilución se muestran en la figura 2.4. La separación de fases tiene lugar en la cámara de mezclas, que es el punto más frío del criostato y al cual se ancla térmicamente el experimento. Cuando el criostato de dilución comienza a funcionar la mezcla que entra es pre-enfriada en un bote de ^4He líquido, llamado bote de 1K , sobre el que a su vez se bombea para conseguir temperaturas de

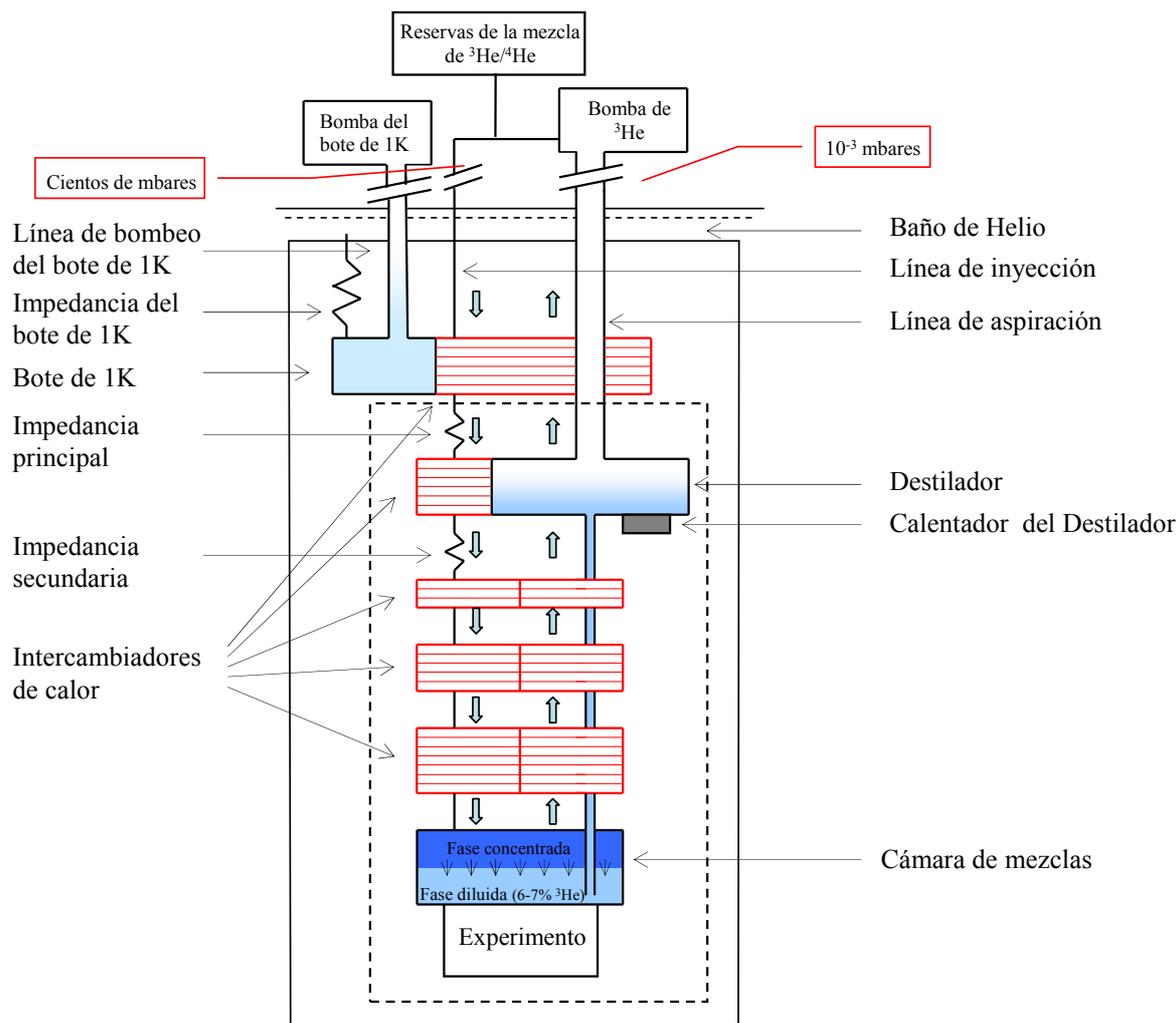


Figura 2.4: Diagrama esquemático de un criostato de dilución.

1.2K. En este punto, la presión del ^3He se mantiene lo suficientemente alta, por encima de la presión de vapor del ^3He a la temperatura del bote de 1K, mediante impedancias que limitan el flujo de forma que se produzca la condensación. El ^3He entra entonces en otra serie de intercambiadores de calor donde es enfriado por el ^3He que fluye hacia arriba en la fase diluida. Después de pasar por el intercambiador de calor más frío, el ^3He entra en la cámara de mezclas donde es diluido, es decir, pasa la frontera entre la fase concentrada y la fase diluida. Como hemos visto, el calor por segundo necesario para la dilución es el poder de enfriamiento de este criostato. La dilución continua de átomos de ^3He de la fase concentrada a la fase diluida se consigue gracias a un sistema de bombeo a temperatura ambiente que extrae el ^3He de la fase diluida en el destilador, que se encuentra a una temperatura de aproximadamente 0.7K, y crea un gradiente de presión osmótica entre éste y la cámara de mezclas. Debido a este gradiente de presión osmótica, los átomos de ^3He después de atravesar la frontera de fase en la cámara de mezclas se dirigen al destilador a través de la columna de fase superfluida. En su camino hacia arriba, el ^3He en fase diluida enfría el ^3He que fluye hacia abajo en la fase concentrada. El ^3He entra

entonces en el destilador y es bombeado de la superficie de líquido, donde a 0.7K evapora preferentemente. Esto es debido a que su presión de vapor a esta temperatura es 1000 veces mayor que la del ^4He , siendo el vapor en el destilador prácticamente ^3He puro. En determinadas ocasiones para mantener el flujo de ^3He es necesario aplicar calor al destilador mediante un calentador. Por otro lado, es importante que la concentración de ^3He y el volumen de la mezcla sean elegidos correctamente de forma que la frontera de fase se produzca dentro de la cámara de mezclas y la superficie de líquido llegue al destilador.

El criostato de dilución dispone de un sistema de manejo de gases externo, que permite tanto la circulación y manejo de la mezcla como las operaciones de bombeo. Además, este sistema contiene una serie de filtros de carbón activado y una trampa de nitrógeno líquido que purifican el ^3He antes de ser restituido en la fase concentrada.

2.1.2. Descripción del criostato

El criostato de dilución utilizado en las medidas de esta tesis fue parcialmente construido en el LBTUAM a partir del modelo Kelvinox 25 de la casa Oxford Instruments [OI]. En la figura 2.5 se muestran fotografías en las que son identificadas las principales partes del criostato. Se usan dos tipos de intercambiadores de calor, uno llamado continuo, y otro llamado discreto. El intercambiador continuo está diseñado para optimizar el intercambio de calor entre la temperatura del destilador y unos 100 mK. El intercambiador discreto está diseñado para conseguir la temperatura más baja posible, aumentando al máximo la superficie de contacto entre el concentrado y el diluido introduciendo en los canales de circulación sinterizado de plata. Este criostato alcanza una temperatura mínima de 30 mK y tiene potencia frigorífica de 20 μW a 0.1 K.

En el criostato hay diferentes termómetros calibrados de RuO_2 que permiten medir la temperatura en las distintas etapas de la dilución: bote de 1 K, destilador y cámara de mezclas. Además, otro termómetro de germanio más cercano al experimento permite comprobar si existe un gradiente de temperatura entre éste y la cámara de mezclas. Por otro lado, diferentes calentadores próximos al bote de 1 K, destilador y cámara de mezclas permiten variar su temperatura de forma controlada aplicando una pequeña potencia de calentamiento. Tanto la medida como el control de las diferentes temperaturas se consigue por medio de un puente de medida de resistencia y controlador de temperatura de Air Liquide (modelo TRMC2 [TRMC2]), diseñado para termometría en el rango del milikelvin (ver figura 2.6).

El criostato lleva incorporada una bobina superconductora de la casa Janis controlada por una fuente de corriente bipolar de 60 A de Lakeshore, que permite aplicar campos magnéticos de hasta 10 T (figura 2.6). La bobina dispone de una región de 1 cm^3 en la que el campo magnético es máximo. En esta región está situado el experimento, en nuestro

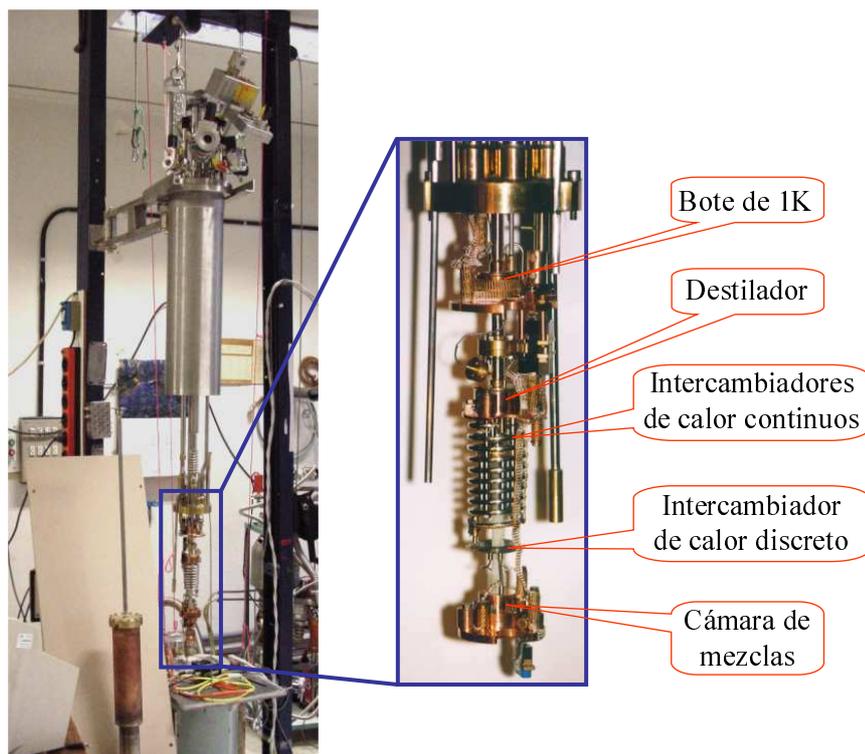


Figura 2.5: Fotografías del criostato de dilución. La imagen de la derecha es un zoom de la imagen de la izquierda en las que se identifican las principales partes del criostato.

caso el STM, y más concretamente el punto donde tiene lugar la unión túnel entre la punta y la muestra. Además, gracias a una bobina de compensación, a 16 cm por encima de la región donde se sitúa el experimento, se encuentra la región de “campo cero”, donde el campo magnético se reduce hasta, como máximo, algunas decenas de Gauss. La cámara de mezclas está situada en esta última región para minimizar el calentamiento por corrientes de Foucault. Otro termómetro de carbono tipo "Matshushita", está situado aquí, y proporciona una medida excelente de la temperatura, incluso bajo campo magnético. Ambas regiones se unen por una estructura de barras de cobre.

Como se discute en el siguiente epígrafe, el funcionamiento del STM está basado en la medida de la corriente túnel que circula entre una punta y una muestra separadas entre sí por una distancia del orden de unos pocos Ångström (Å). La alta resolución y sensibilidad del STM se debe al hecho de que la corriente túnel varía de forma exponencial con esta distancia, de forma que un cambio de 1Å en la separación entre punta y muestra produce, típicamente, un cambio de un orden de magnitud en la corriente túnel. Por esta razón, para ser capaces de medir las propiedades intrínsecas de un material, es crucial que la separación entre punta y muestra se mantenga lo más estable posible y por tanto que el sistema experimental esté perfectamente aislado de cualquier tipo de vibración mecánica. Esto es particularmente importante en sistemas experimentales que, como en el caso del criostato de dilución, llevan asociados sistemas de bombeo y evaporación de líquidos criogénicos. En nuestro caso, para conseguir aislar mecánicamente el experimento, por

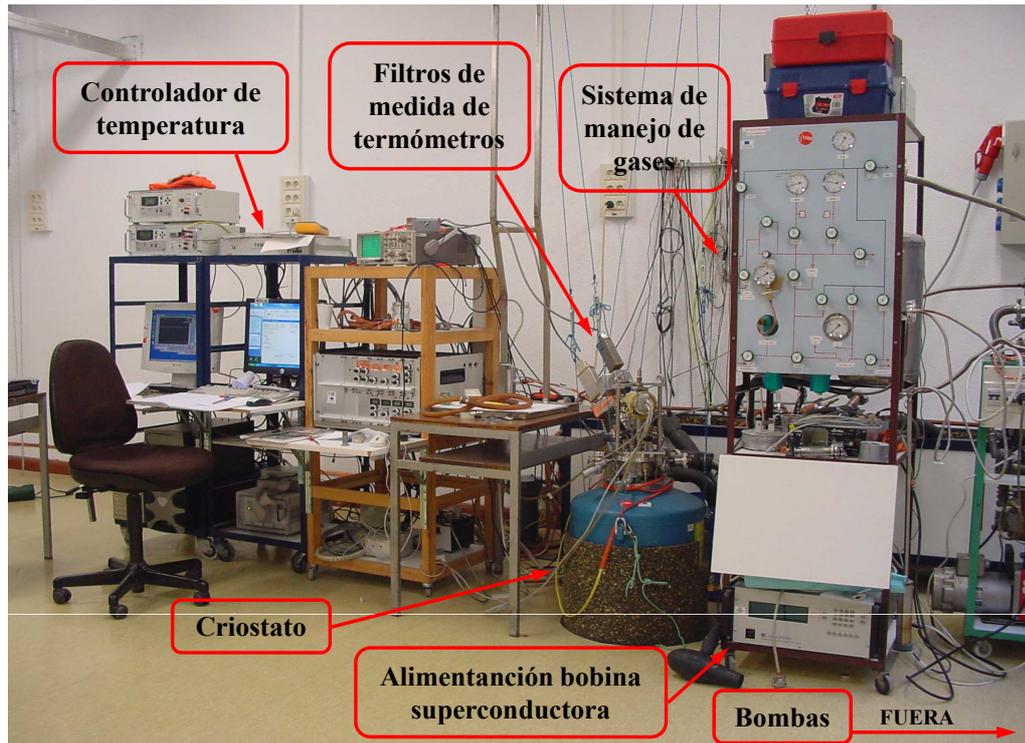


Figura 2.6: Sistema de experimental para el control de temperatura y campo magnético. Aparecen señalados el controlador de temperatura de Air Liquide (modelo TRMC2), filtros de medida de termómetros, el criostato, el sistema de manejo de gases, la fuente de corriente bipolar de alimentación de la bobina superconductora de Lakeshore, y una flecha indicando que las bombas están fuera en una caseta independiente a varios metros de distancia.

un lado, se cuelga el criostato del techo por medio de cuerdas que lo mantienen separado del suelo en todo momento (figura 2.6). Por otro lado, para desacoplar el criostato de las vibraciones mecánicas producidas por los diferentes sistemas de bombeo necesarios para el funcionamiento de la dilución, se hacen pasar los tubos de bombeo que unen las bombas con el criostato por cajas de arena que ayudan a amortiguar la vibración. Durante esta tesis se mejoró el sistema de aislamiento forrando el criostato con un material aislante acústico (COPOPREN) y todos los tubos de bombeo con coquillas de espuma que absorben parte de las vibraciones. Se logró un avance notable en la reducción del ruido mecánico sacando las bombas necesarias para el funcionamiento de la dilución a una caseta exterior, a varios metros la habitación del experimento (figura 2.6). Para ello, utilizamos tubos de unos 5 metros de longitud que unen las bombas con el criostato y que en su camino están sujetos de forma que se amortigua la vibración generada por éstas. Además, debido al aumento de distancia entre el criostato y las bombas fue necesario reajustar las cantidades de gases que componen la mezcla y unir en serie a la bomba rotatoria que permite la circulación de ^3He una bomba Roots, mejorando así la capacidad de bombeo y por tanto la de enfriar del criostato.

2.2. Microscopía de efecto túnel: STM

El microscopio de efecto túnel (STM, de las siglas en inglés de Scanning Tunneling Microscopy) fue inventado por G. Binnig y H. Rohrer en los laboratorios de IBM en 1981 [Binnig]. Tan sólo cinco años después, en 1986, estos científicos recibieron el premio Nobel de Física por este logro, lo cual es representativo de la repercusión que tuvo en su momento y del avance que ha supuesto después en la rama de la ciencia dedicada al estudio de los materiales. Su funcionamiento está basado, como se describe a continuación, en la combinación de dos efectos físicos conocidos con anterioridad, el efecto túnel y el efecto piezoeléctrico. El efecto túnel da su nombre a este tipo de microscopía, sin embargo, la combinación de ambos es fundamental para su funcionamiento y permite tanto obtener imágenes de la superficie de muestras conductoras (topografía), como sondear las propiedades electrónicas de las mismas a energías cercanas al nivel de Fermi (espectroscopía), con una resolución en el espacio real inaccesible hasta ese momento.

2.2.1. Principio de funcionamiento

Como acabo de comentar, el funcionamiento del STM está basado en la combinación del efecto túnel y el efecto piezoeléctrico, cuyos principios describiré a continuación. Como veremos, ambos permiten controlar y modificar el desplazamiento vertical y lateral de una punta con respecto a una muestra en la escala subnanométrica.

La teoría del túnel fue primero propuesta por Bardeen [Bardeen61] y más tarde aplicada al STM por Tersoff y Hamman [Tersoff83, Tersoff85] poco después de que éste fuera inventado por Binnig y Rohrer. Cuando la punta se aproxima lo suficientemente cerca a la muestra, se produce el solapamiento de las funciones de onda de ambos electrodos, de forma que los electrones pueden atravesar la barrera de vacío mediante túnel. Tersoff y Hamann asumieron que para distancias típicas entre punta y muestra de unos 10 Å, la interacción entre ambos electrodos es suficientemente débil y trataron este problema con teoría de perturbaciones de primer orden usando la aproximación del Hamiltoniano de transferencia propuesto por Bardeen en su modelo de túnel. Dentro de este formalismo y teniendo en cuenta que la energía es conservada en el proceso (túnel elástico), se obtienen las siguientes expresiones para la corriente túnel que circula de punta a muestra y viceversa,

$$\begin{aligned}
 I_{muestra \rightarrow punta} &= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 N_m(E_m) N_p(E_p) [f(E_m)(1 - f(E_p))] dE \\
 I_{punta \rightarrow muestra} &= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 N_m(E_m) N_p(E_p) [f(E_p)(1 - f(E_m))] dE
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

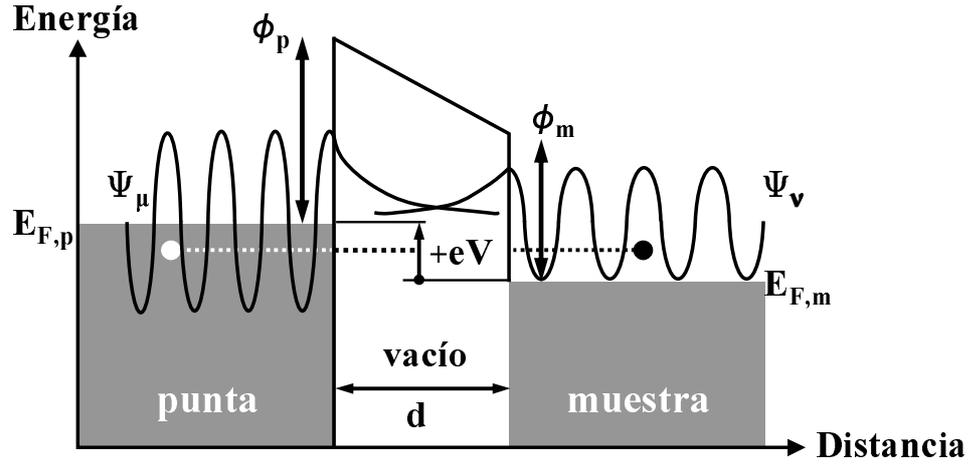


Figura 2.7: Representación esquemática del proceso túnel entre una punta y una muestra a través de una barrera de vacío de anchura d . En este caso un voltaje $+eV$ es aplicado a la muestra. En esta configuración los electrones hacen túnel desde los estados ocupados de la punta hasta los estados vacíos de la muestra.

donde e es la carga del electrón, \hbar la constante de Planck, $|M|$ el elemento de matriz túnel o probabilidad de transmisión, N la densidad de estados (de muestra m , o punta p) y $f(E, T) = [1 + \exp((E - E_F)/k_B T)]^{-1}$ la función de distribución de Fermi para una energía E y una temperatura T dadas, con E_F la energía de Fermi y k_B la constante de Boltzmann. De esta forma, la corriente túnel neta que circula entre ambos electrodos se puede expresar como,

$$\begin{aligned} I &= I_{muestra \rightarrow punta} - I_{punta \rightarrow muestra} \\ &= \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 N_m(E_m) N_p(E_p) [f(E_m)(1 - f(E_p)) - f(E_p)(1 - f(E_m))] dE \end{aligned} \quad (2.4)$$

Como ya he mencionado, se asume que el proceso túnel es elástico de forma que, E_m y E_p deben describir estados de igual energía. Sin embargo, cuando estas energías son escritas con respecto a las energías de Fermi de sus respectivos sistemas, cada una evaluada como 0 y separadas debido al voltaje V aplicado entre ambos electrodos, se obtiene que $E_m = E - eV$ y $E_p = E$ (ver figura 2.7). Entonces, la expresión para la corriente túnel dada en la ecuación 2.4, se convierte en

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 N_m(E - eV) N_p(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2.5)$$

De este modelo simple se obtiene que la corriente túnel depende de la convolución de las densidades de estados de punta y muestra. Por otro lado, el elemento de matriz túnel viene determinado, de acuerdo con Bardeen, por

$$M = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) dS \quad (2.6)$$

siendo Ψ_μ y Ψ_ν funciones de onda correspondientes a estados ocupados y vacíos de punta y muestra respectivamente, y donde se integra sobre cualquier superficie Σ contenida dentro de la barrera de vacío. Tomando el modelo más simple posible de una barrera de potencial unidimensional de anchura d , se obtiene que las funciones de onda decaen exponencialmente con la distancia dentro de la barrera,

$$\begin{cases} \Psi_\mu \propto e^{-\kappa z} \\ \Psi_\nu \propto e^{-\kappa(d-z)} \end{cases} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \approx 0.5\sqrt{\phi} \text{ \AA}^{-1}, \phi \text{ en eV} \quad (2.7)$$

siendo m la masa del electrón y ϕ el valor promedio de la función de trabajo de punta y muestra. Insertando estas funciones de onda dadas por las expresiones 2.7 en las ecuaciones 2.5 y 2.6, encontramos que

$$I \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.8)$$

Esta dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia es la esencia en la cual se fundamenta la resolución vertical de la microscopía túnel. En un metal típico, la función de trabajo es de unos pocos eV (por ejemplo en Au, $\phi = 5$ eV), de forma que a partir de la ecuación 2.8 se obtiene fácilmente que una variación de 1 \AA en la separación entre punta y muestra d , produce una variación en la corriente túnel de un orden de magnitud. Por tanto, la microscopía túnel está basada en la medida de la corriente túnel que actúa como señal de control y que para una diferencia de potencial constante aplicada entre punta y muestra depende, de forma exponencial, de la distancia entre ambas.

El efecto piezoeléctrico permite el desplazamiento de la punta con respecto a la muestra en la escala nanométrica. Este efecto está basado en la propiedad de ciertos materiales, los piezoeléctricos, de deformarse al ser sometidos a una diferencia de potencial. Se pueden obtener deformaciones en el rango de los nanómetros al aplicar diferencias de potencial en el rango de los voltios. Aunque no va a ser discutido aquí, en la práctica, pueden aparecer efectos de no linealidad, histéresis, “creep” y deriva térmica entre otros, que dependen del tipo material y del rango de voltaje empleados. Tan sólo apuntaremos que el “creep”, o efecto de relajación que aparece después de la deformación instantánea que sufre el piezoeléctrico como respuesta al voltaje aplicado, es despreciable a bajas temperaturas [Vieira86], así como los molestos artefactos debidos a la deriva térmica que se producen cuando hay gradientes de temperatura.

A lo largo de la historia del STM diferentes geometrías y configuraciones de materiales piezoeléctricos han permitido el desplazamiento lateral (piezos X e Y) y/o vertical (piezo Z) de la punta con respecto a la muestra. Uno de los más usuales, y el utilizado en nuestro caso, es el piezotubo mostrado de forma esquemática en la figura 2.8. En este caso, el piezoeléctrico tiene forma de tubo donde el electrodo de la cara exterior está dividido en cuatro secciones mientras que, el de la cara interior lo recubre completamente. Uno

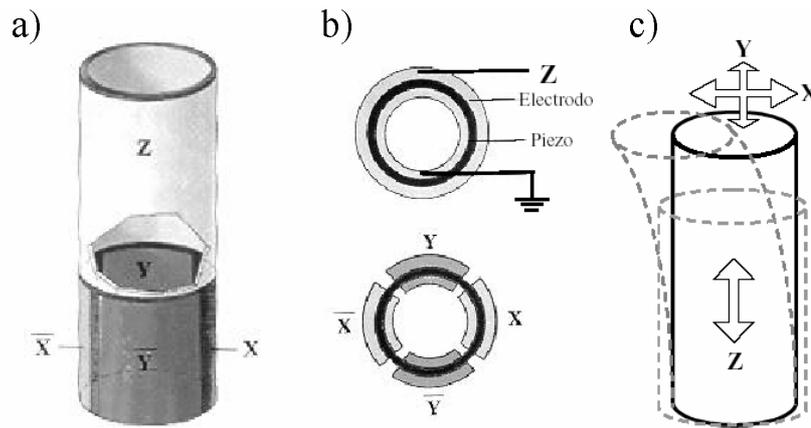


Figura 2.8: Sistema de desplazamiento piezoeléctrico. (a) Piezotubo para desplazamientos horizontales (X e Y), y vertical (Z). (b) Configuración de los electrodos para el desplazamiento vertical y horizontal. (c) Ilustración esquemática de los desplazamientos del piezotubo

de los extremos del piezotubo se fija al cuerpo del STM y al otro se une la punta o la muestra quedando libre para moverse. Aplicando diferencias de potencial entre diferentes electrodos se consigue que el piezotubo se flexione produciendo desplazamientos laterales y/o verticales de la punta con respecto a la muestra a escala nanométrica y de forma precisa y reproducible.

Combinando el efecto túnel y el efecto piezoeléctrico, es posible hacer imágenes de la superficie de una muestra con un rango de barrido que varía desde las decenas de μm hasta unos pocos nm, llegando incluso a obtenerse resolución atómica. Para ello, la punta se desplaza lateralmente sobre la superficie, al tiempo que se ajusta la distancia vertical entre punta y muestra mediante el piezo Z para mantener constante la corriente túnel. La señal empleada por el piezo Z para mantener constante la corriente túnel constituye en esencia la topografía de la superficie. Esto se consigue gracias a un sistema electrónico, la unidad de control, que compara en todo momento la corriente túnel medida con un valor de referencia y genera mediante un controlador PID (Proporcional-Integrador-Diferenciador), o sistema de realimentación, la señal necesaria que se ha de enviar al piezo Z para que esta corriente permanezca constante e igual a dicho valor referencia. Éste es el modo habitual de obtener imágenes de topografía y el utilizado en nuestro caso. Otra posibilidad consiste en cortar el sistema de realimentación, enviar una señal constante al piezo Z y registrar la corriente túnel durante el barrido de la punta sobre la muestra. Así, en este caso, la imagen de topografía viene dada por los cambios en la corriente túnel asociados a la variación de la distancia entre punta y muestra producidos por la corrugación de la superficie. Este modo de funcionamiento está restringido, sin embargo, a regiones muy planas donde las posibles estructuras en la superficie tengan una altura menor que la distancia entre punta y muestra.

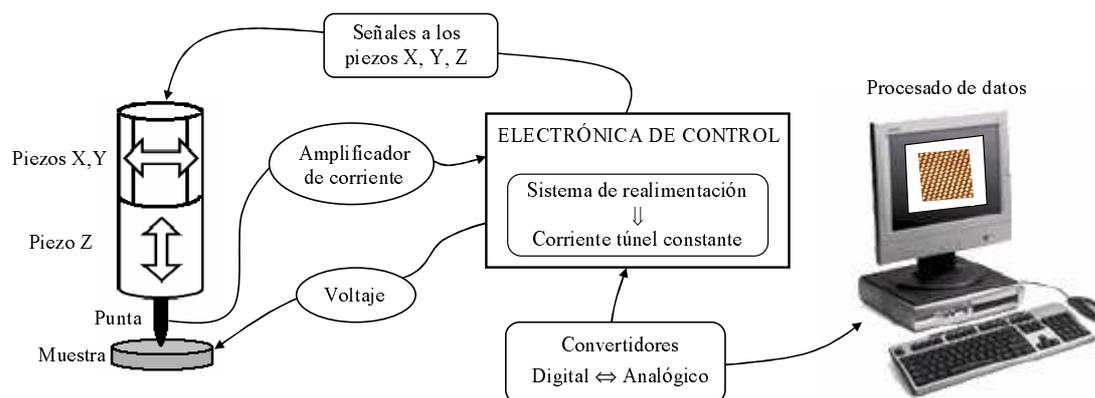


Figura 2.9: Representación esquemática de los elementos básicos de funcionamiento del microscopio túnel.

Por otro lado, además del controlador PID, una tarjeta de procesamiento de señales digitales dentro de un ordenador y convertidores analógico-digital (ADC) y digital-analógico (DAC) generan el conjunto de señales necesarias para el funcionamiento del microscopio, que son amplificadas convenientemente en la unidad de control (ver figura 2.9). Este conjunto de señales incluye las correspondientes al voltaje entre punta y muestra, al desplazamiento lateral de la punta (piezos X e Y) y el ajuste de la distancia vertical entre punta y muestra (piezo Z).

2.2.2. Descripción del STM y su electrónica de control

En este apartado me voy a centrar en la descripción del caso particular del STM y la electrónica de control utilizados en las medidas presentadas en esta tesis. Ambos, microscopio y electrónica de control, fueron diseñados y construidos gracias a la colaboración del LBTUAM con el SEGAINVEX.

2.2.2.1. Diseño del STM

Las principales piezas del microscopio utilizado en la medidas presentadas en esta tesis han sido fabricadas de titanio. Esto es, por un lado, debido a sus ventajosas propiedades mecánicas, ya que se trata de un material tan resistente como el acero, metal con el que compite en aplicaciones técnicas, pero un 45 % más ligero que éste. Además es paramagnético, con lo cual no interfiere en medidas realizadas en presencia de un campo magnético externo. Por otro lado, el titanio tiene una dilatación térmica muy similar a la de los materiales piezoeléctricos utilizados para el desplazamiento de la punta con respecto a la muestra. Por tanto, el uso de titanio reduce problemas que podrían aparecer si se usara otro material con una dilatación térmica muy diferente a la de los piezoeléctricos, y aporta al mismo tiempo gran estabilidad al cuerpo del microscopio, conformado en conjunto por los piezoeléctricos rígidamente unidos a las piezas de titanio.

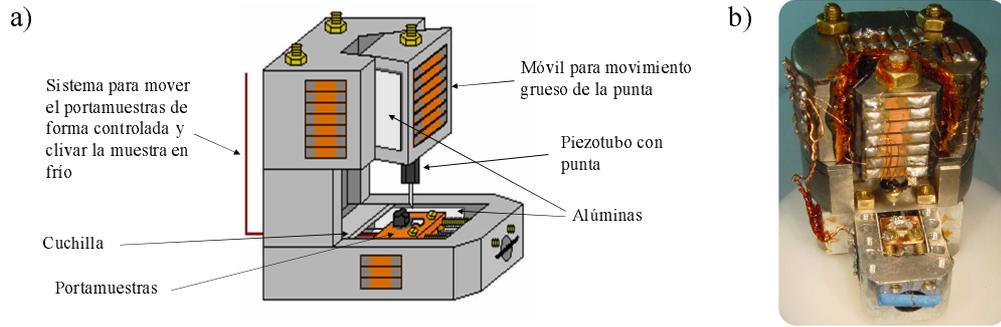


Figura 2.10: Microscopio de efecto túnel utilizado en las medidas de la tesis a) Diagrama esquemático y b) fotografía

En la figura 2.10 se muestra un esquema y una fotografía del STM utilizado. En este diseño del microscopio, la posición de la muestra está fija durante la medida y es la punta la que, montada sobre el piezotubo, realiza el movimiento fino en los tres ejes durante el barrido. La deformación del piezotubo en una determinada dirección depende de las dimensiones de éste, la diferencia de potencial aplicada entre sus electrodos V y el valor del coeficiente piezoeléctrico c_{PE} , de acuerdo con las siguientes expresiones [Chen92],

$$\Delta X[\text{Å}] = \Delta Y[\text{Å}] = \frac{0.9c_{PE}l^2V}{d_mt} \quad (2.9)$$

$$\Delta Z[\text{Å}] = \frac{c_{PE}lV}{t}$$

donde l es la longitud del piezotubo, t su espesor y d_m el promedio de los diámetros interno y externo. En nuestro caso, a 4.2 K, el rango máximo de barrido del piezotubo, con $t = 0.25$ mm, $l = 15$ mm y $d_m = 2.88$ mm, es de $2.2 \times 2.2 \mu\text{m}^2$ para el movimiento lateral y 250 nm para el desplazamiento vertical (para ello tenemos en cuenta que $c_{PE}(4.2 \text{ K}) = 0.31 \text{ Å/V}$).

El movimiento vertical grueso de la punta con respecto a la muestra se consigue gracias a que el piezotubo con la punta está montado en una pieza móvil de titanio. Esta pieza se mantiene unida al cuerpo del microscopio mediante un muelle de acero y puede desplazarse con respecto a él gracias a un conjunto de pilas piezoeléctricas (piezo Z') y alúminas, recubiertas de grafito para mejorar el deslizamiento. Las pilas piezoeléctricas están formadas por piezos con deformación de cizalla pegados entre sí con Stycast 2850FT. Aplicando señales de diente de sierra, se consigue un movimiento inercial del móvil, que nos permite desplazar verticalmente la punta con respecto a la muestra de forma controlada a escala macroscópica (hasta 10 mm).

El microscopio, además, dispone de un sistema de posicionamiento macroscópico que permite el desplazamiento lateral del portamuestras con respecto a la punta. Se puede acceder de forma reproducible y controlada a varias muestras montadas sobre el mismo portamuestras. Para ello, el portamuestras se atornilla en una pieza móvil (patín) que con

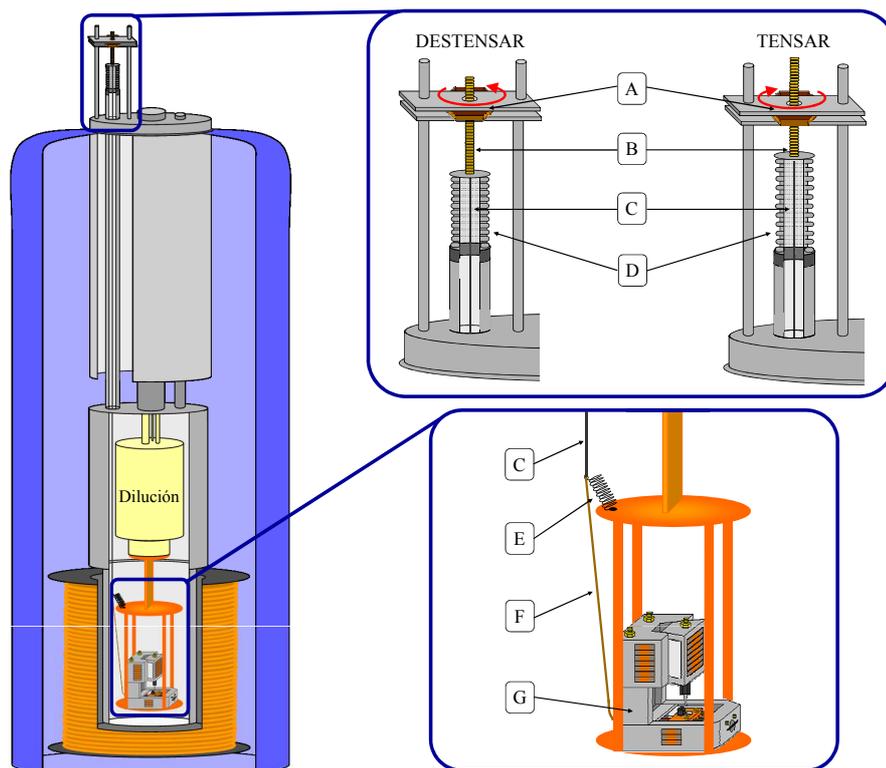


Figura 2.11: Ilustración esquemática del sistema de posicionamiento macroscópico. Las distintas partes señaladas son: A. tuerca para tensar, B. tornillo de expansión del fuelle, C. hilo de acero, D. fuelle metálico, E. muelle recuperador, F. hilo de Kevlar y G. STM sujeto a la estructura de cobre.

la ayuda de alúminas se desliza por un carril fresado en la pieza inferior del microscopio. El desplazamiento mecánico del portamuestras se consigue tensando y destensando, desde el exterior del criostato, un cable fino de acero que en la parte cercana al microscopio se une a un hilo de Kevlar atado al patín (ver figura 2.11). A su vez, el patín se mantiene unido al microscopio mediante muelles de acero que además ayudan a recuperar la posición cuando se destensa el hilo. El microscopio está apoyado en una estructura de cobre anclada térmicamente a la cámara de mezclas. Esto permite mantener el STM sujeto a dicha estructura con la ayuda de hilos de Kevlar, evitando así que se mueva en el proceso de tensar y destensar. Además, en la parte superior de la estructura de cobre, se coloca un muelle que ayuda a recuperar la posición del portamuestras en el proceso de destensar. Para desplazar el portamuestras desde el exterior, el cable de acero se suelda en el extremo final de un fuelle metálico que está unido por el otro extremo al criostato (figura 2.11). Al expandir y comprimir el fuelle, tensamos y destensamos, respectivamente, el cable de acero. Esto se consigue girando una rosca que nos permite desplazar un tornillo de métrica 6 soldado al fuelle (ver figura 2.11). Gracias a este sistema de posicionamiento podemos desplazar el portamuestras microscópicamente de forma controlada en pasos de varios cientos de nanómetros (ver figura 2.12). Además, este mismo sistema se utiliza para realizar desplazamientos macroscópicos del portamuestras,

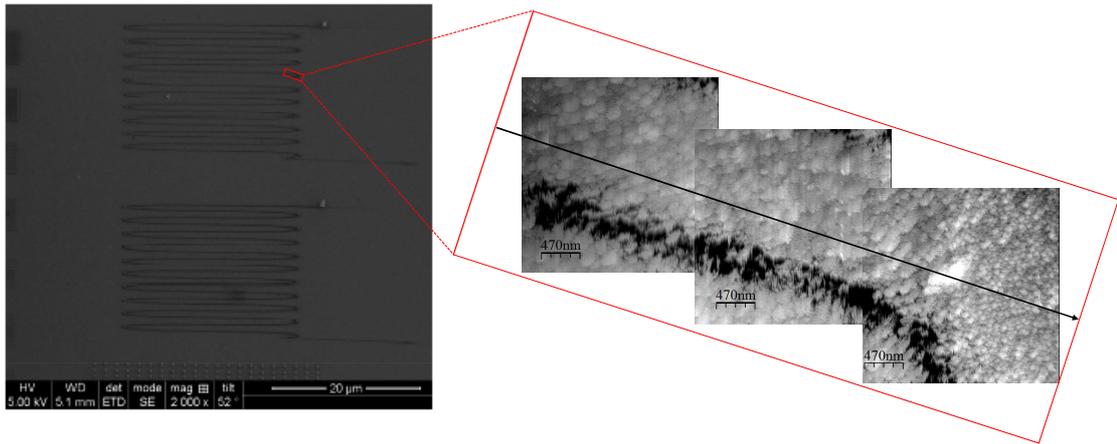


Figura 2.12: En la izquierda, muestra nanoestructurada en la que se han depositado líneas de un superconductor amorfo de W sobre una película de Au que permite calibrar la precisión del sistema de posicionamiento. En la derecha, imágenes de STM tomadas en la región marcada por el rectángulo rojo, en las que se puede observar que el desplazamiento del portamuestras con respecto a la punta es menor que el tamaño de la ventana de barrido. Esto demuestra que el sistema de posicionamiento permite realizar desplazamientos de forma controlada en el rango de los nm. La flecha indica la dirección de movimiento de la punta respecto a la muestra.

consiguiendo un recorrido máximo de unos 5 mm, que nos permite poder montar varias muestras a las que se tiene acceso de forma controlada.

Sistema de rotura de muestras en frío. El mismo mecanismo que usamos para el desplazamiento macroscópico de la punta con respecto a la muestra, se utiliza para la rotura de muestras en frío. Para ello, se coloca una cuchilla cerámica a lo largo del recorrido del patín justo a la altura a la que se quiere partir la muestra, de forma que ésta se rompe la primera vez que tensa el patín en frío (ver figura 2.13). Este sistema mecánico

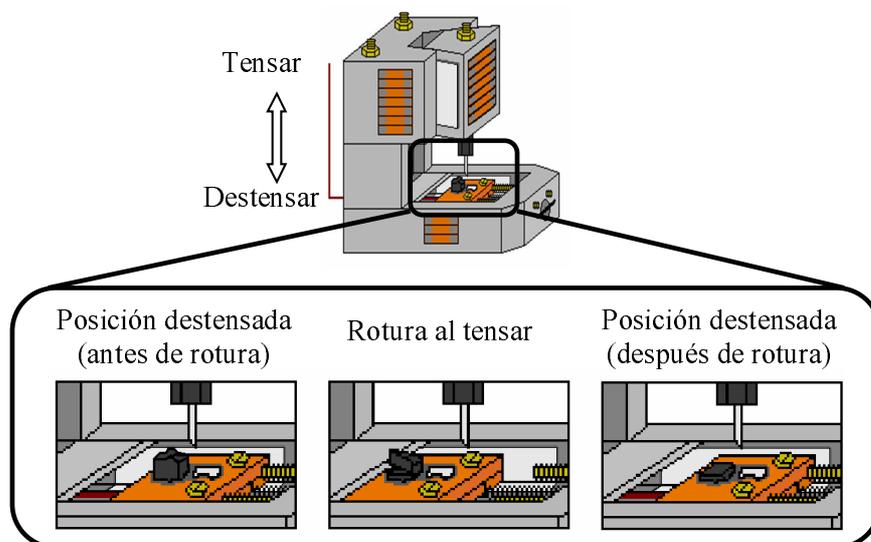


Figura 2.13: Ilustración esquemática del proceso de rotura en frío de muestras

de rotura de muestras se utiliza en el caso de monocristales con una cierta dureza y permite obtener superficies libres de óxidos y de cualquier otro tipo de contaminación. De esta forma, podemos tener acceso al estudio de las propiedades electrónicas intrínsecas de la muestra en cuestión, libre de artefactos producto de la contaminación.

Proceso de fabricación de puntas a bajas temperaturas. Al igual que la muestra, la punta es preparada para el estudio espectroscópico. Para ello, es sometida a un proceso de fabricación que se puede realizar en cualquier fase del experimento, a bajas temperaturas y por tanto en condiciones de vacío criogénico.

Como punta utilizamos un hilo conductor del material elegido con un diámetro de 0.5 mm, que se pega en un extremo con epoxy de plata a un tornillo de métrica 1 fijado en el piezotubo por medio de una rosca pegada a éste. El extremo libre del hilo, la punta, es afilado mecánicamente con una tijera justo unos minutos antes de hacer vacío. Como veremos, en la práctica totalidad de los experimentos presentados en esta memoria se ha utilizado como material para la punta Au.

En el laboratorio se desarrolló un método para preparar y obtener puntas afiladas atómicamente mediante las técnicas de control del STM, a bajas temperaturas y en condiciones de vacío criogénico [Rodrigo04b]. Para ello, en el portamuestras se monta, además de una muestra del material a estudiar, una muestra del mismo material de la punta. Para preparar la punta, una vez a baja temperatura y antes de empezar el estudio espectroscópico, se coloca ésta sobre la muestra del mismo material utilizando el sistema de posicionamiento. Al inicio del proceso de fabricación de la punta, se corta el sistema de realimentación y se lleva ésta hasta el contacto con la muestra de forma controlada aplicando a mano un voltaje sobre el piezo Z. Entonces, mediante un proceso de nanoindentaciones repetidas, en el cual la punta puede penetrar la muestra hasta unas micras, se consigue eliminar la posible capa de óxido alrededor del ápice de la punta. Además, al mismo tiempo, se aplican rampas en voltaje de pequeña amplitud sobre el piezo Z, que producen un continuo movimiento de la punta, acercándose y separándose a la muestra, de hasta unos 100 nm. Se crean cuellos conectores cuya longitud, ángulo de apertura y mínima sección recta se pueden modificar in-situ de forma controlada. La rotura de estos cuellos produce puntas con una esbeltez determinada por el proceso de fabricación del cuello (mostrado de forma esquemática en la figura 2.14).

En la parte final de este proceso, se forman contactos de tamaño atómico entre el ápice de la punta y la muestra, que producen los saltos observados en las curvas de conductancia túnel σ frente a la distancia (figura 2.15). En el régimen túnel, justo cuando se rompe el contacto de tamaño monoatómico (figura 2.14(f)) la conductancia tiene una dependencia exponencial con la distancia (ecuación 2.8), a partir de la cual obtenemos un valor de la función de trabajo de unos pocos eV (inset en figura 2.15). Esto demuestra que el ápice

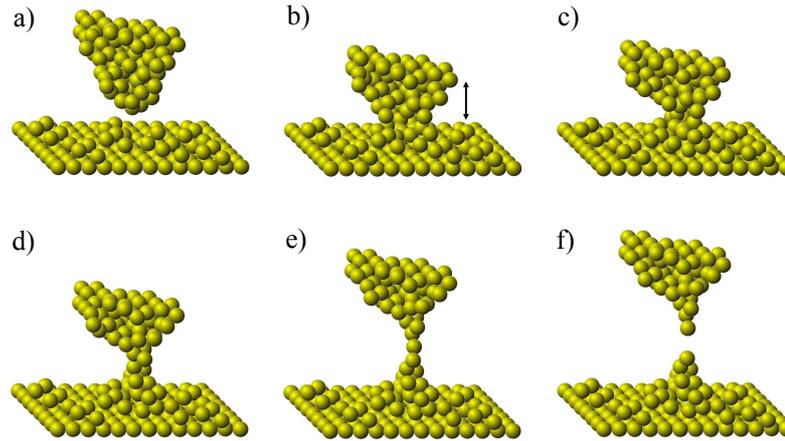


Figura 2.14: Representación esquemática del proceso de preparación de la punta: a) en régimen túnel, b-e) punta en contacto y ciclos de nanoindentación repetida y f) ruptura del nanocontacto.

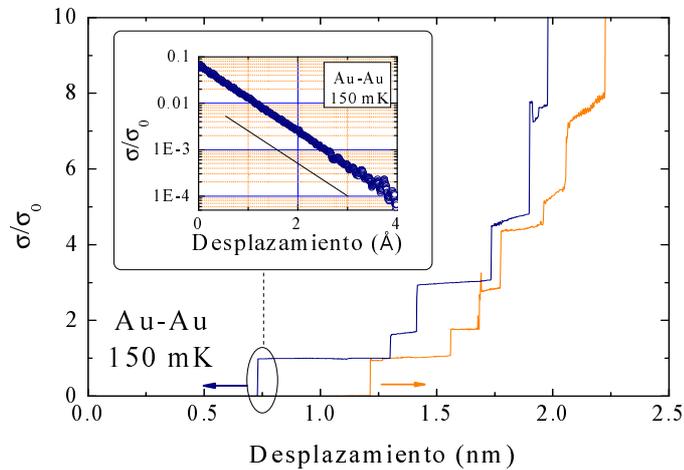


Figura 2.15: Curvas típicas de conductancia túnel en función de la distancia cerca del régimen del contacto atómico en uniones Au-Au. La conductancia está normalizada al valor del cuanto de conductancia $G_0 = h/2e$. En el inset se muestra la parte de la curva IZ tomada en régimen túnel, a partir de la cual obtenemos un valor de la función de trabajo de varios eV.

de la punta, formado por material extraído del volumen de la muestra, está libre de óxido y se puede usar para espectroscopía túnel.

Como he comentado, en la práctica totalidad de nuestras medidas, se ha utilizado Au como material para la punta porque se trata de un metal con unas propiedades mecánicas adecuadas que permiten obtener ápices atómicamente afilados y limpios a partir de este proceso fabricación a bajas temperaturas.

Sistema de control del STM

El STM necesita un conjunto de componentes electrónicos encargados de suministrar, amplificar, controlar y registrar las diferentes señales necesarias para su funcionamiento

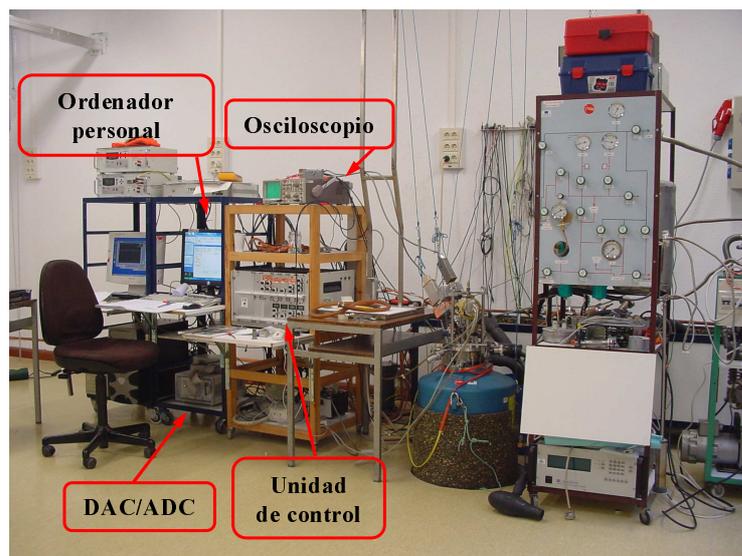


Figura 2.16: Sistema de control del STM: Unidad de control, ordenador personal, osciloscopio y convertidores DAC/ADC

(ver figura 2.16).

Todas estas señales pasan por la unidad de control que dispone de una tarjeta PID encargada de la realimentación de las señales de la corriente túnel y del piezo Z, tarjetas con amplificadores que permiten amplificar entre ± 130 V las señales que se envían a los distintos piezoeléctricos (X, Y, Z y Z') y dos tarjetas de voltaje bias que permiten mandar señales de bajo ruido entre ± 10 V. La corriente túnel es amplificada fuera de la unidad de control mediante un amplificador de corriente unido al criostato, con una ganancia que oscila entre 10^5 y 10^{10} V/A.

Un ordenador con una tarjeta de procesamiento de señales digitales PIO96, nos permite controlar y procesar mediante diferentes programas informáticos el conjunto de señales necesarias para el funcionamiento del STM. Es posible controlar automáticamente diferentes parámetros del experimento como son el tamaño del área de barrido, los tiempos empleados en la adquisición de una imagen o de una curva, el número de puntos tomados en cada línea del barrido o en cada curva, etc. La lectura o escritura de señales recibidas o enviadas por el ordenador desde o hacia la unidad de control se consigue por medio de convertidores analógico-digital (ADC) y digital-analógico (DAC).

2.3. Microscopía túnel a muy bajas temperaturas

2.3.1. STM como sonda espectroscópica

Como se vio en la sección anterior, la corriente túnel dada por la expresión 2.5, depende de la densidades de estados de punta y muestra, de la función de distribución de

Fermi y de la forma en la que estos dos electrodos se acoplan electrónicamente. En el caso de los superconductores estudiados en esta tesis, el rango de energía importante para la superconductividad es de unos pocos meV en torno al nivel de Fermi. Para este rango de energías, podemos asumir que la probabilidad de transmisión de la barrera $|M|^2$ es constante en función de la energía de forma que la ecuación 2.5 se puede escribir como,

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_m(E - eV)N_p(E)[f(E - eV) - f(E)]dE \quad (2.10)$$

En la práctica totalidad de las medidas presentadas en esta memoria, hemos utilizado una punta de un metal normal para estudiar una muestra superconductora. Para el caso de un metal normal, y en el rango de energías aquí considerado, podemos aproximar la densidad de estados de la punta N_p como constante e independiente de la energía. De esta forma la expresión 2.10 se reduce a,

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_m(E - eV)[f(E - eV) - f(E)]dE \quad (2.11)$$

La derivada de la corriente túnel con respecto al voltaje aplicado define la conductancia túnel $\sigma(V)$, que a partir de la ecuación 2.11 se puede expresar como,

$$\sigma(V) = \frac{dI(V)}{dV} \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_S(E) \frac{\partial f(E - eV)}{\partial V} dE \quad (2.12)$$

siendo N_S la densidad de estados superconductora de la muestra. De esta expresión se deduce que la conductancia túnel es proporcional a la convolución entre la densidad de estados superconductora de la muestra y la derivada de la función de Fermi. Por tanto, utilizando puntas normales obtenemos directamente en curvas de conductancia túnel información de la densidad de estados superconductora de la muestra.

Espectroscopía a muy bajas temperaturas

A partir de la expresión para la conductancia túnel dada por la ecuación 2.12 se deduce la importancia de realizar los experimentos de espectroscopía túnel a bajas temperaturas. La influencia de la temperatura en la medida de la densidad de estados superconductora dada por la expresión BCS ($N_S(E) = E/\sqrt{E^2 - \Delta^2}$) se muestra en la figura 2.17. La derivada de la función de Fermi $\partial f/\partial V$ tiene forma de campana con una anchura del orden de $k_B T$, de forma que, el efecto de la temperatura del experimento en las curvas de conductancia túnel medidas se traduce en un redondeo térmico de dichas curvas. Conforme baja la temperatura, $\partial f/\partial V$ se hace más picuda y para $T \rightarrow 0$ tiende hacia una función delta de Dirac $\delta(E - eV)$. De esta forma, y puesto que la conductancia túnel depende directamente de la convolución de $\partial f/\partial V$ con la densidad de estados considerada, las curvas de conductancia túnel medidas a bajas temperaturas son una

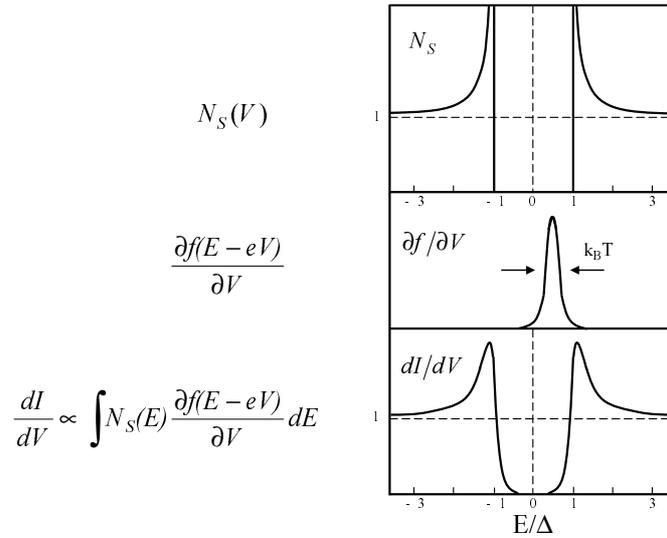


Figura 2.17: Curva de conductancia en uniones N-S que se obtiene de la convolución de la densidad de estados superconductor de la muestra y la derivada de la función de Fermi (con una anchura del orden de $k_B T$) [Mersevey94].

medida directa de la densidad de estados superconductor de la muestra.

$$\sigma(V) = \frac{dI(V)}{dV} \approx N_S(E = eV) \quad \text{para } T \rightarrow 0 \quad (2.13)$$

Por tanto, un STM a bajas temperaturas es una herramienta que permite medir de forma directa la densidad de estados superconductor local en un punto y sus variaciones espaciales con una resolución lateral en la escala nanométrica.

Aunque en el estudio espectroscópico de los superconductores presentados en esta memoria hemos utilizado esencialmente punta normal, ocasionalmente hemos usado punta superconductor. A partir de la ecuación 2.9 y usando la expresión BCS para las densidades de estados superconductoras de punta y muestra, se deduce fácilmente que en uniones superconductor-superconductor (S-S) a muy baja temperatura, la corriente túnel es estrictamente 0 para $|V| < \Delta_1 + \Delta_2$ y presenta un salto en $|V| = \Delta_1 + \Delta_2$. La derivada de esta curva IV medida a bajas temperaturas tiene por tanto una divergencia a $|V| = \Delta_1 + \Delta_2$ cuya anchura, teóricamente cero, va a venir dada por la resolución en energía del sistema experimental. Las aplicaciones y posibilidades de la punta superconductor son numerosas, y muchas de ellas han sido desarrolladas durante la tesis de Vanesa Crespo en el LBTUAM [VCrespoTesis]. La punta superconductor consigue realzar detalles en la densidad de estados difíciles de resolver con punta normal y estudiar fenómenos como el efecto Josephson y su variación espacial [Crespo08]. Además, el hecho de que la densidad de estados de la punta se vea afectada por variaciones locales del campo magnético de la muestra, como las que ocurren en el estado de vórtices, la convierte en una sonda del campo magnético a escala nanométrica [Guillamon07] (ver apéndice A).

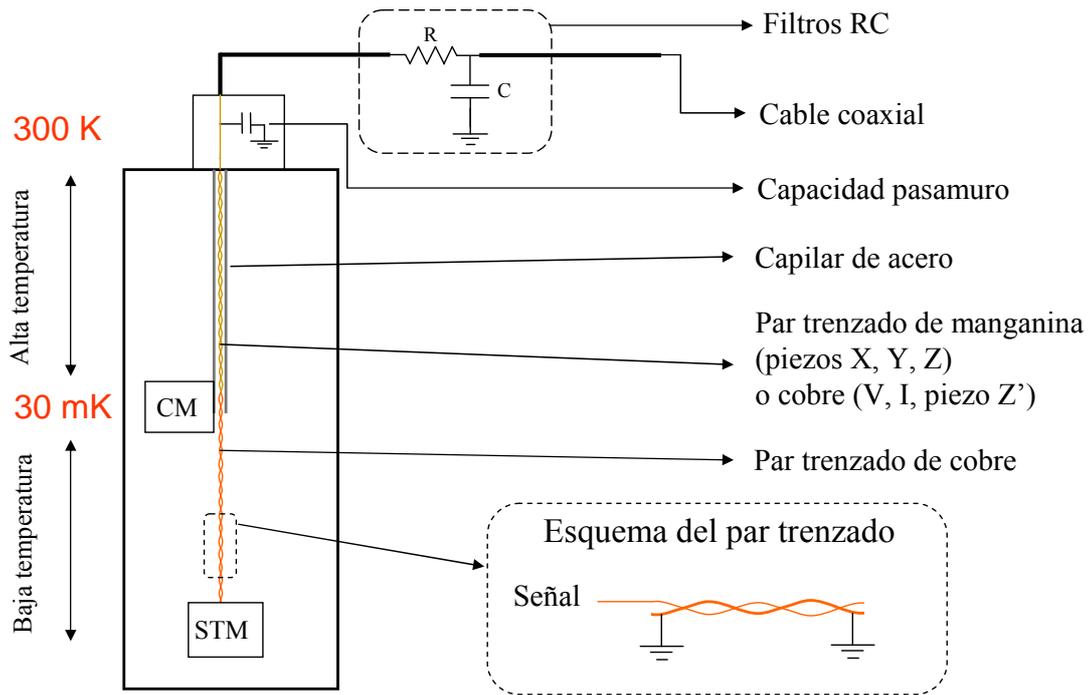


Figura 2.18: Diagrama esquemático de los diferentes filtros utilizados en las distintas partes del criostato: desde el exterior a la cámara de mezclas (CM) y desde ésta al STM (ver el texto).

2.3.2. Resolución en energía. Medidas en sistema referencia: Al

Para comprobar, tanto la resolución en energía del sistema experimental como la temperatura real del punto en el que se produce la unión túnel, hemos medido curvas IV en aluminio, Al, en estado superconductor. La principal razón por la cual se eligió este material como sistema referencia es su bien conocido comportamiento, siendo de hecho el superconductor que mejor se ajusta a la teoría BCS, con un acoplamiento electron-fonón débil y con una temperatura crítica de 1.2 K accesible para la criogenia de dilución. Por ello, es fácil ajustar el experimento a la teoría y comprobar así el correcto funcionamiento y resolución espectroscópica del STM [Suderow01, Rodrigo04].

2.3.2.1. Ruido eléctrico

Además de una adecuada termalización del experimento, como veremos, es necesario minimizar el ruido eléctrico para optimizar la resolución espectroscópica del STM. Para ello, los cables deben estar adecuadamente filtrados y apantallados eléctricamente reduciendo así el ruido inducido por otras señales y por el ambiente. Un filtrado defectuoso puede producir en las curvas de conductancia túnel un efecto de redondeo o una molesta modulación de alta frecuencia que impiden ver detalles de la densidad de estados superconductor.

El cableado interno del criostato está formado por pares trenzados que van desde el microscopio hasta un conector en el exterior (a temperatura ambiente) en el que además se filtran utilizando capacidades pasamuro (ver figura 2.18). Estos pares están formados por un hilo que transmite la señal trenzado con otro unido a tierra, de forma que se consigue reducir la interferencia eléctrica provocada por otros cables cercanos. La resistencia de los hilos ($\sim 200\Omega$) combinada con su capacidad con respecto a tierra (~ 700 pF) hace de estos pares trenzados filtros RC en forma de línea continua, para la señal de alta frecuencia. Además para un mayor apantallamiento todos los pares van por el interior de capilares de acero unidos a tierra (ver figura 2.18). En un primer tramo desde el conector exterior hasta la cámara de mezclas, los hilos que conforman los pares trenzados son de dos tipos, cobre o manganina. En principio se utiliza manganina porque su conductividad térmica es mucho menor que la del cobre, reduciendo así el contacto térmico entre la parte superior del criostato que se encuentra a temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$) y la cámara de mezclas a 30 mK. Además, los cables de manganina tienen una mayor resistencia por unidad de longitud que los de cobre, produciendo un mayor filtrado de la señal. Así, todas las señales en la parte de alta temperatura son transmitidas por cables de manganina a excepción de las señales de corriente, voltaje y piezo Z' . Como discutiré con más detalle en el siguiente epígrafe, en el tramo inferior desde la cámara de mezclas al microscopio todos los hilos son de cobre, mejorando así los contactos térmicos en la región de más baja temperatura. Por otro lado, para evitar que se induzca ruido en las señales de corriente y voltaje, los hilos de éstas se mantienen lo más alejado posible de las señales enviadas a los piezos (de alto voltaje), utilizando para ellos capilares y conectores independientes. Además, utilizamos filtros RC paso bajo para las señales a los piezos. Las frecuencias de corte son de 10 kHz para los piezos X e Y, 1 kHz para el piezo Z y 50 kHz para el piezo Z' .

Verificación del ruido eléctrico. Para verificar la resolución en energía del sistema experimental, se midieron curvas IV en uniones superconductor-superconductor (S-S), usando para ello punta y muestra de Al. Como vimos, en uniones S-S a muy baja temperatura, la corriente túnel es estrictamente 0 para $|V| < 2\Delta$ y presenta un salto en $|V| = 2\Delta$ que da lugar a una divergencia en las curvas de conductancia. Cuando la temperatura es más elevada, aparece una contribución térmica en la corriente túnel causada por el ensanchamiento de la función de Fermi, siendo entonces la corriente distinta de cero dentro del gap y desapareciendo exponencialmente conforme va disminuyendo la temperatura. El hecho de que esta contribución varíe exponencialmente con la temperatura hace complicado detectar cambios en la corriente dentro de la resolución en corriente del sistema experimental (de 1 pA) por debajo de un cierto valor de temperatura. De esta manera, por debajo de 250 mK se obtiene siempre la misma curva. Como comenté antes, la anchura de la divergencia que aparece en las curvas de conductancia túnel medidas a baja temperatura en $|V| = 2\Delta$, va a venir dada por la resolución en energía del sistema experimental. Esto es así puesto que para el caso del

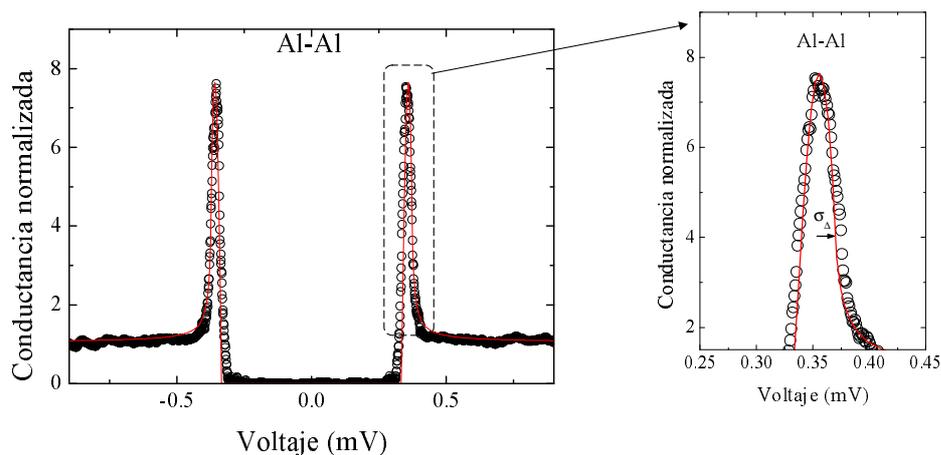


Figura 2.19: Curva de conductancia túnel normalizada a altos voltajes y medida con una punta de Al sobre una muestra de Al. La línea roja es el ajuste usando la teoría BCS con $\Delta = 0.18$ meV. A partir del ajuste se obtiene un valor de $15 \mu\text{V}$ para la resolución en energía del sistema experimental.

Al otros efectos de ensanchamiento de este pico debidos a la presencia de anisotropía o de acoplo fuerte pueden ser despreciados [Wolf]. Para ajustar la anchura finita de este pico producida por el ruido en voltaje, hemos utilizado una distribución gaussiana para el valor del gap superconductor [Rodrigo04]. Así, la anchura de la distribución σ_{Δ} es una medida directa de la resolución en energía del sistema experimental. De esta forma, utilizando como parámetros de ajuste $\Delta = 0.18$ meV y $T = 30$ mK (temperatura base del sistema experimental) se consiguió reproducir la curva experimental para una resolución en energía de $\sigma_{\Delta} = 15 \mu\text{V}$ (figura 2.19).

2.3.2.2. Anclaje térmico

Por otro lado, y como se ha discutido en el epígrafe anterior para obtener información directa de la densidad de estados superconductor es necesario medir en condiciones de muy baja temperatura. Para ello, el experimento debe estar adecuadamente termalizado al punto más frío del criostato, que en nuestro caso es la cámara de mezclas a 30 mK. En la figura 2.20 muestro un diagrama esquemático de como está termalizado el experimento. Por un lado, esto se consigue apoyando el microscopio sobre una estructura de cobre fijada a la cámara de mezclas. Además, se termalizan adecuadamente todos los hilos conductores que van desde temperatura ambiente hasta el microscopio (incluidos los que llegan a punta y muestra), en las diferentes etapas térmicas del criostato de dilución (bote de 1K, destilador y cámara de mezclas). Para conseguir un contacto térmico apropiado, estos hilos están enrollados, a lo largo de una parte considerable de su longitud y con la ayuda de barniz, a distintas piezas de cobre fijadas en las diferentes etapas (ver figura 2.20).

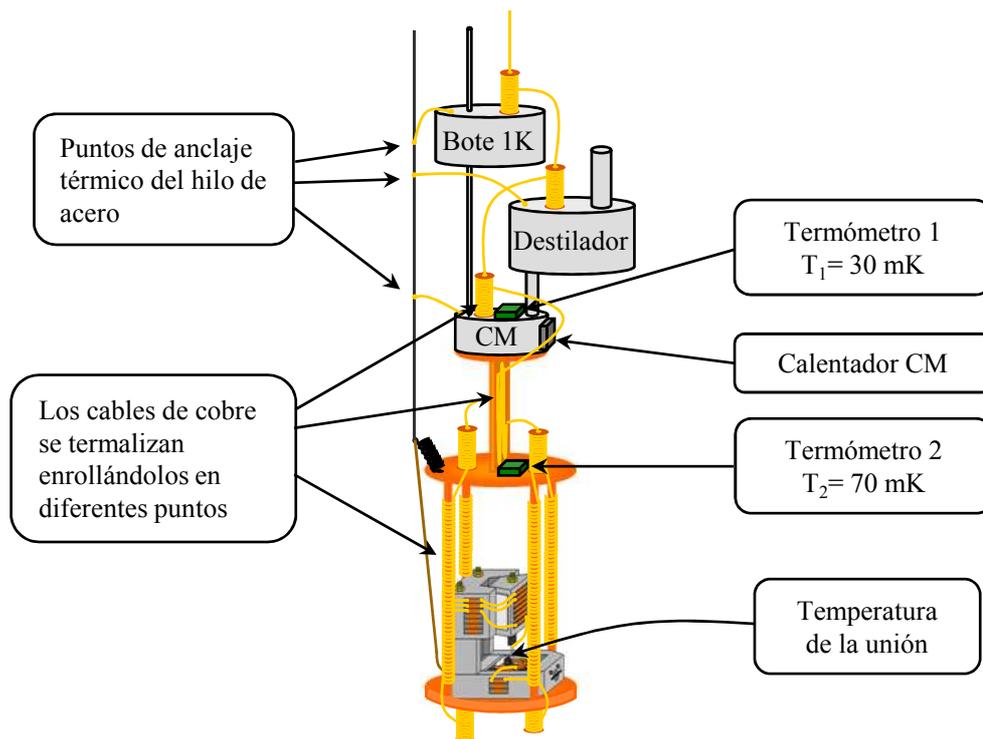


Figura 2.20: Diagrama esquemático del anclaje térmico de los diferentes cables en el criostato de dilución. El termómetro 1 (RuO_2 y Matshushita), junto a la cámara de mezclas, mide una temperatura de 30 mK mientras que el termómetro 2 (germanio), registra una temperatura de 70 mK.

Al inicio de esta tesis, cambiamos el cableado entre la cámara de mezclas y el microscópico, aumentando así la longitud de los hilos conductores en contacto con la estructura de cobre térmicamente anclada a la cámara de mezclas y mejorando por tanto el contacto térmico entre ambos.

Hay tres termómetros que controlan la temperatura en la parte más fría del criostato. Los dos primeros, un termómetro de RuO_2 y una resistencia de carbono *Matshushita*, se encuentran térmicamente anclados a la cámara de mezclas. El termómetro Matshushita es muy sensible, y por lo tanto mucho más preciso, por debajo de 1K que el termómetro de RuO_2 . Por encima de 1K es preferible usar el termómetro de RuO_2 . Ambos tienen una gran sensibilidad al campo magnético, sobre todo el termómetro Matshushita, por lo que se sitúan en la región de “campo cero” de la bobina descrita anteriormente. Ambos termómetros han sido calibrados, en colaboración con J. P. Brison en Grenoble, por comparación con un termómetro CMN, por “puntos fijos” calibrados en el NBS (ver referencia [HDL] para más información) y de presión de vapor de ^3He . La temperatura registrada en este punto es de 30 mK. Por otro lado, hay un tercer termómetro más cercano al microscopio que se encuentra sobre la estructura de cobre en la que se apoya el STM (ver figura 2.20). Este termómetro de germanio, llamado termómetro 2, registra una temperatura mínima de 70 mK, de forma que el lugar donde se produce la unión túnel se puede enfriar como máximo a este valor de temperatura. Por tanto, es evidente

que nuevas mejoras han de ser introducidas en los contactos térmicos, los cuales van siendo cada vez más complicados conforme baja la temperatura. Notemos que hemos comprobado, sin embargo, que para temperaturas mayores que 100 mK, la temperatura extraída de la conductancia túnel de la unión, tal como se describe a continuación, es idéntica a la temperatura mostrada por los demás termómetros mencionados (Ge, Matshushita y RuO₂). La precisión con la que se puede realizar esta afirmación viene limitada por el ruido en la medida túnel, que es, típicamente de algunos %.

En efecto, para obtener la temperatura real a la que se realiza el experimento, medimos curvas IV en uniones N-S, utilizando para ello una punta de Al y una muestra de Au. Las curvas de conductancia túnel medidas en este caso se pueden ajustar a partir de la expresión convencional de la teoría BCS, usando la resolución en energía obtenida previamente y un valor del gap superconductor² para el Al de $\Delta = 0.2$ mV. A las temperaturas más bajas encontramos para la temperatura de la unión $T=100$ mK (figura 2.21).

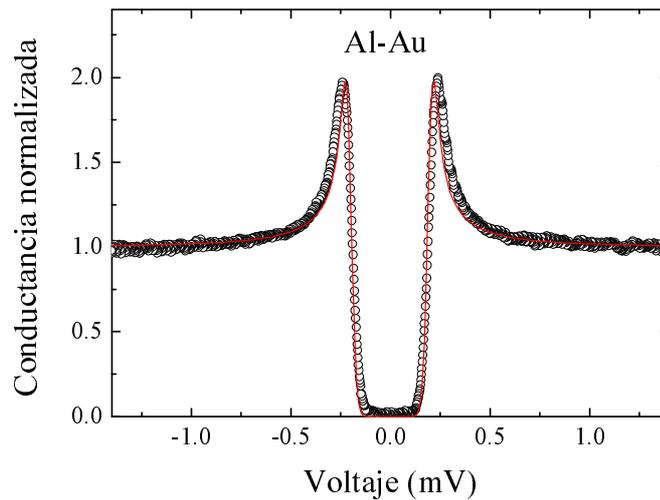


Figura 2.21: Curva de conductancia túnel normalizada a altos voltajes y medida con una punta de Al sobre una muestra de Au. La línea roja es el ajuste usando la teoría BCS con $\Delta = 0.2$ meV. A partir del ajuste se obtiene un valor de 100 mK para la temperatura mínima experimental en el lugar donde se produce la unión túnel.

2.3.3. Adquisición simultánea de imágenes de topografía y espectroscopía

Como ya hemos visto, con el microscopio de efecto túnel podemos medir localmente las propiedades superconductoras de una muestra y como se discute en este epígrafe, esto se puede hacer de forma simultánea a la adquisición de una imagen de topografía, obteniendo así imágenes de espectroscopía túnel asociadas a dicha topografía. Para ello,

²Tal y como se recoge en la literatura, en el caso de Al hay una ligera dispersión para el valor del gap superconductor, con $\Delta = 0.175-0.2$ meV [Rodrigo04, Rodrigo04b, Guillamon07].

la punta se mueve sobre la superficie de la muestra manteniendo constante la corriente túnel mediante el sistema de realimentación, exactamente como en el proceso típico de adquisición de una imagen de topografía. Sin embargo, en esta ocasión la punta se para en cada punto de la imagen, se apaga entonces el sistema de realimentación y se toma una curva IV (ver figura 2.22a). A continuación, una vez tomada la curva se vuelve a encender el control y la punta se mueve manteniendo la corriente constante hasta el siguiente punto, y así consecutivamente durante toda la imagen. Se puede asociar a cada punto de la imagen de topografía una curva de conductancia túnel frente voltaje, obtenida a partir de la derivada numérica de la correspondiente curva IV. Por tanto, podemos construir imágenes de espectroscopía túnel a un determinado voltaje a partir de la representación del valor de la conductancia túnel a ese voltaje en función de la posición (ver figura 2.22b).

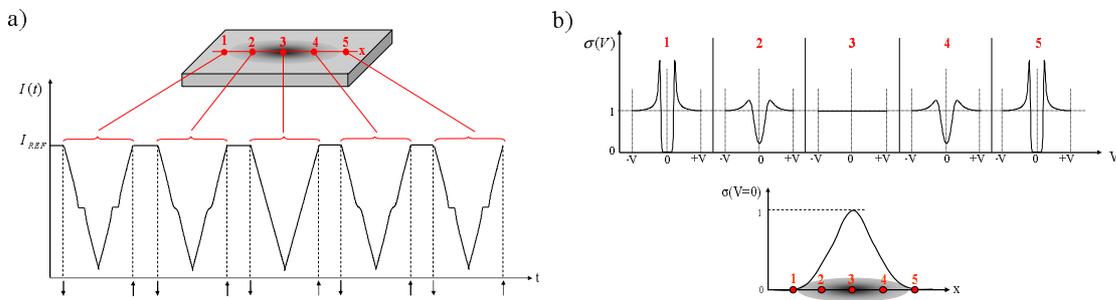


Figura 2.22: Representación esquemática de la adquisición simultánea de curvas de espectroscopía túnel y topografía. Para ello utilizo como ejemplo una región, representada esquemáticamente en a), donde hay una zona en la que desaparece gradualmente la superconductividad (negro) rodeada de superconductor (blanco). a) Corriente túnel I , medida en función del tiempo t , durante el barrido en el eje x representado en el esquema de la parte superior. En cada punto, de 1 a 5, se miden dos curvas IV haciendo una rampa desde voltajes positivos a negativos y otra a la inversa. Las flechas en el eje de tiempo indican cuando se enciende \uparrow y se apaga \downarrow el control. b) Curvas de conductancia túnel $\sigma(V)$ obtenidas a partir del promedio de la derivada de las dos curvas IV tomadas en cada punto de 1 a 5. En la parte inferior representamos la variación de $\sigma(0)$ en función de la posición a lo largo de la trayectoria marcada en a).

Con este modo de funcionamiento del STM, podemos estudiar a partir de las imágenes de espectroscopía túnel, variaciones espaciales de la densidad de estados superconductoras como las que ocurren por ejemplo en el estado mixto en un superconductor de tipo II. En este caso, la densidad de estados cambia a escala de la longitud de coherencia reflejando la presencia de un gap fuera de vórtice (estado superconductor) y siendo plana dentro del vórtice (estado normal). De esta forma, vamos a poder observar la red de vórtices en imágenes de espectroscopía túnel construidas a un voltaje por debajo del valor del gap superconductor. De hecho, para obtener el mejor contraste en las imágenes de espectroscopía túnel, es importante seleccionar el valor de voltaje donde las variaciones en la conductancia túnel son máximas. En el caso de los vórtices, el voltaje al cual se construye la imagen se selecciona normalmente cerca del nivel de Fermi o en la posición de los picos de cuasipartículas. En la figura 2.23 presentamos una imagen de espectroscopía

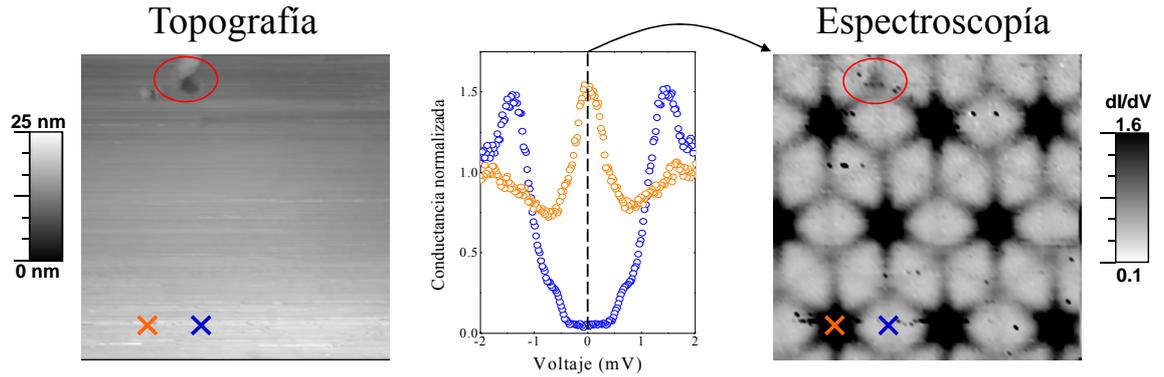


Figura 2.23: Imágenes de topografía y espectroscopia medidas de forma simultánea en NbSe_2 a 100 mK y 0.15T. En la imagen de espectroscopia se muestra la red de vórtice en este material obtenida a partir de las variaciones espaciales de la conductancia túnel a 0 mV. Las curvas azul y naranja están asociadas a las posiciones marcadas por puntos de los mismos colores mostrados en ambas imágenes. Las elipses rojas en ambas imágenes marcan un defecto en la superficie que se se refleja en la medida de espectroscopia.

de la red de vórtices en NbSe_2 construida a partir las curvas de conductancia túnel a voltaje cero medidas en cada punto de la imagen de topografía asociada. El contraste en la imagen de espectroscopia viene dado por los cambios entre las curvas de conductancia medidas fuera y dentro del vórtice. Vemos además que para el caso de NbSe_2 la densidad de estados dentro del vórtice en lugar de ser plana muestra una forma peculiar, debido a estados localizados, que se discutirá en los capítulos 3 y 5 y en el apéndice A. Es fácil comprobar la correspondencia entre ambas imágenes ya que el defecto que aparece en la parte superior de la imagen de topografía se ve reflejado también en la imagen de espectroscopia.

Cada una de estas medidas comprende dos imágenes, una con la punta haciendo el barrido en un sentido (ida) y la otra volviendo en el sentido opuesto (vuelta). Además, se miden dos curvas IV en cada punto, una haciendo una rampa desde voltajes positivos a negativos y otra haciéndolo a la inversa (figura 2.22a). Estas medidas suelen tener entre 64 y 256 puntos por línea de barrido y entre 32 y 512 puntos en cada curva IV. Cada una de estas imágenes de espectroscopia lleva asociada cientos de miles de curvas de conductancia. El tiempo de adquisición de una medida simultánea de topografía y espectroscopia puede variar, en nuestro caso, desde unos pocos minutos hasta unas 30 horas, que es el tiempo máximo que puede trabajar de forma continua el criostato de dilución sin transferir helio. Este tiempo de medida va a venir determinado por el número de puntos que se tomen tanto en cada línea de barrido de la imagen como en cada curva IV. La elección del número de puntos va a depender, a su vez, de cual sea el objetivo y el detalle con el que se quiera realizar la medida. Así por ejemplo, en el estudio de procesos de dinámica lo que nos interesa es conocer la posición de los vórtices lo más rápido posible y no tanto estudiar el detalle de la densidad de estados superconductor. Encontramos un compromiso entre la rapidez con la que se toma la imagen y la calidad espectroscópica de las curvas. Así, conseguimos hacer una medida completa en unos 8

minutos tomando 64 puntos en cada línea del barrido y 32 puntos en cada curva IV. Por otro lado, en el estudio de la variación de la densidad de estados superconductor a escala atómica, nos interesa obtener la máxima información y con máxima precisión a cerca de los detalles de ésta. Por esta razón, tomamos el máximo número de puntos tanto en la imagen como en las curvas que podamos en un tiempo de medida máximo de hasta unas 30 h.

La construcción de imágenes de espectroscopía y el análisis de las curvas de conductancia obtenidas en los experimentos se ha realizado gracias al desarrollo de un programa de tratamiento de datos. Este programa permite extraer la densidad de estados superconductor de las curvas de conductancia túnel obtenidas experimentalmente y realizar ajustes de dicha densidad de estados a la teoría BCS, para poder obtener tanto la distribución de gaps como su evolución con la temperatura. También, permite construir mapas de conductancia a partir de las curvas IV medidas en función de la posición, variando diferentes parámetros como el voltaje al que se construye la imagen, el número de puntos usado en la derivada para obtener las curvas de conductancia, etc..., que ayudan a extraer la máxima información de las medidas realizadas.

3

Densidad de estados superconductor a escala atómica

3.1. Introducción

El siglo XX ha sido, sin duda, el de la revolución de la idea de átomo y el del inicio de la conquista del nanomundo. Con el desarrollo de la mecánica cuántica, en la primera mitad de siglo, se establecieron las bases teóricas que han permitido después comprender el comportamiento de la materia en la nanoescala. La nanociencia tuvo su origen simbólico en la célebre charla de Richard Feynman “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, en diciembre de 1959 [Feynman59]. Feynman se adelantó a su época prediciendo que, de acuerdo con las leyes de la física conocidas en aquel momento, los átomos podrían ser estudiados y manipulados individualmente si se dispusiera de las herramientas adecuadas para ello. Esto llegó tan sólo 20 años después, cuando a principios de los 80, Rohrer y Binnig inventaron el STM [Binnig], que se convirtió en la primera de un grupo de herramientas, los microscopios de proximidad, que abrieron las puertas de la investigación científica en la escala del átomo. Este hecho marcó el verdadero origen de la nanociencia y, por primera vez, se pudo observar y manipular átomos individualmente y de forma controlada. Desde entonces, se ha sido posible estudiar cómo se comportan diversos fenómenos físicos a escala atómica.

En nuestro caso, la herramienta de estudio es el STM y el fenómeno físico la superconductividad. Como discutí en el capítulo anterior, un STM a bajas temperaturas permite obtener tanto la densidad de estados superconductora, $N_S(E)$, como sus variaciones espaciales a escala local, de forma simultánea a la adquisición de la topografía y con una resolución lateral por debajo de las distancias interatómicas. Esta capacidad, que ninguna otra técnica posee, convierte al STM en una herramienta única para acceder al estudio de la superconductividad a escala atómica. Hasta ahora, la mayoría de publicaciones de STM/S en superconductores tratan la dependencia en temperatura y/o campo magnético de $N_S(E)$ y sus variaciones espaciales en la escala de la longitud de coherencia ξ , como las que ocurren en el estado de vórtices. El estudio de las propiedades superconductoras a escala atómica, ha recibido mucha menos atención, quedando relegado a un segundo plano. Tan sólo, hay unos pocos trabajos relativamente recientes y con una característica común, la presencia de impurezas y/o inhomogeneidades en el superconductor. Esto se debe en gran medida a que, en principio y en sistemas puros, ha persistido la creencia, comúnmente aceptada, de que $N_S(E)$ es homogénea en un rango de distancias por debajo de ξ que, en el caso de superconductores convencionales, es varios ordenes de magnitud mayor que las distancias interatómicas [Yazdani97, Hoffman02].

Antes de seguir discutiendo sobre lo que ya se ha hecho y sobre lo que se espera encontrar cuando se estudia la superconductividad a escala atómica, voy a volver al STM y a su capacidad como sonda espectroscópica. El STM permite obtener $N_S(E)$ a partir de la medida de la conductancia túnel, que viene dada por,

$$\sigma(V) = \frac{dI(V)}{dV} \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_S(E) \frac{\partial f(E - eV)}{\partial V} dE \quad (3.1)$$

En la práctica, esta expresión explica correctamente la mayoría de experimentos de espectroscopía túnel en superconductores. Sin embargo, se obtiene asumiendo que la probabilidad de transmisión de la barrera $|M|^2$ no varía ni con la energía, ni con el momento de los electrones implicados en el proceso túnel (ver sección 2.3.1). Esto es consistente con el hecho de que, generalmente, la dependencia en energía de las curvas de conductancia túnel no cambia con la distancia entre punta y muestra ¹, indicando la ausencia, o en cualquier caso poca influencia, de la interacción efectiva entre ambos electrodos [Fischer07]. No obstante, una interpretación más rigurosa ha de tener en cuenta que $|M|^2$ depende tanto de la geometría de la unión, como de la naturaleza de los orbitales electrónicos de los metales implicados (ecuación 2.6). Un ejemplo de esto, es la evidente diferencia que se observa cuando se comparan resultados de espectroscopía túnel obtenidos con STM y uniones planas. En uniones planas, debido a que el valor de $|M|^2$ decae exponencialmente con la distancia entre electrodos (ecuación 2.8), predomina el túnel de cuasipartículas con valores grandes del momento en la dirección z (k_z) y pequeños

¹Esta afirmación es válida para el rango de distancias entre punta y muestra no cercanas al contacto, donde se observan variaciones significativas de la conductancia túnel en función de la separación entre punta y muestra debidas a la aparición de procesos de reflexiones de Andreev.

en la dirección del plano (k_{\parallel}). De esta forma, se produce una selección en el espacio de momentos de las cuasipartículas que participan en el proceso túnel y sólo una parte de la superficie de Fermi (SF) se representa en las curvas de conductancia. Por otro lado, en un STM, la unión túnel tiene lugar en un área muy pequeña, de dimensión lateral un átomo. Ello produce, en virtud del principio de incertidumbre, una indeterminación grande de k_{\parallel} , que complica más la estimación de $|M|^2$ que el caso de las uniones planas. Por tanto, en la punta, el túnel de cuasipartículas se produce en todas las direcciones y la contribución del momento lateral puede llegar a ser muy importante. Como consecuencia, en las medidas de STM todas las partes de SF contribuyen a la conductancia túnel, con un peso que está modulado por detalles en el acoplamiento entre los orbitales de la punta y la muestra.

Toda esta discusión pierde su importancia en el caso de superconductores isótropos, en los que el gap tiene el mismo valor para cualquier \mathbf{k} en el espacio recíproco, siendo uniforme en toda la SF. En estas circunstancias, los aspectos de la conductancia túnel relacionados con la superconductividad no dependen ni de la dirección túnel, ni de la posición de la punta sobre la superficie, ni de la superficie elegida. Por tanto, la medida del gap es independiente de la configuración del experimento y las curvas de espectroscopía túnel se interpretan directamente a partir de la ecuación 3.1. La situación es diferente cuando existe cierta anisotropía en las propiedades superconductoras. En este caso, un cambio en la orientación relativa entre punta y muestra da lugar a diferentes curvas de conductancia, que reflejan un cambio en el peso relativo con el que las distintas partes de la SF contribuyen al proceso túnel. Por ello, estructuras más o menos bruscas en la superficie de un superconductor anisótropo, que conduzcan a cambios en la orientación de la punta con respecto a la muestra, pueden originar variaciones espaciales de $N_S(E)$ en un rango de distancias por encima de ξ . Un ejemplo de esto, son las distintas curvas de conductancia túnel obtenidas en la superficie del superconductor multibanda MgB_2 , correspondientes a diferentes contribuciones relativas de los dos gaps que se abren en su SF [Martinez03].

Ahora, nos podemos preguntar cómo se comporta $N_S(E)$ en una pequeña región a escala atómica, donde los cambios en la orientación relativa entre punta y muestra son despreciables. Como he comentado antes, el estudio de las propiedades superconductoras a escala atómica ha dado lugar a, si bien no muchas, sí relevantes publicaciones. La observación de variaciones espaciales de $N_S(E)$ en el rango de distancias por debajo de ξ , se ha asociado bien a factores extrínsecos de las muestras como la presencia de impurezas o defectos, o bien a variaciones en el estado de pseudogap, que aparece en superconductores de alta temperatura crítica (HT_c) por encima de T_c . Dada la relevancia de los experimentos, tanto por los resultados obtenidos como por avance que ha significado en el desarrollo del STM como sonda del estado superconductor, conviene hacer una pequeña revisión, que me permite, además, distinguir nuestro estudio de éstos realizados anteriormente.

Siguiendo un orden cronológico, en los primeros estudios a escala atómica, se investigó el efecto local de la presencia de impurezas, magnéticas y no magnéticas, en las propiedades superconductoras. Ya en medidas macroscópicas se había observado que ciertos parámetros superconductores, como T_c , cambian su valor debido a la presencia de impurezas magnéticas en superconductores convencionales y tanto magnéticas como no magnéticas en HT_c y otros superconductores no convencionales [Abrikosov61, G89]. Sin embargo, estos experimentos no aportan información directa acerca del mecanismo microscópico que conduce a ello, y en este sentido, los estudios a escala atómica han arrojado mucha luz. En 1997, Yazdani et al. [Yazdani97] estudiaron, por primera vez con STM, los efectos que produce, a escala local, la presencia de impurezas aisladas en la superficie de un superconductor convencional. En este experimento pionero, se observa que la conductancia túnel obtenida en una película de Nb no se ve afectada en la proximidad de impurezas no magnéticas de Ag, sin embargo, sí sufre modificaciones sobre impurezas magnéticas tanto de Mn y como de Gd. Las curvas de conductancia túnel medidas sobre la impureza magnética revelan la presencia de excitaciones dentro del gap superconductor, que se extienden espacialmente tan sólo unas distancias atómicas y que son localmente asimétricas en energía (ver figura 3.1).

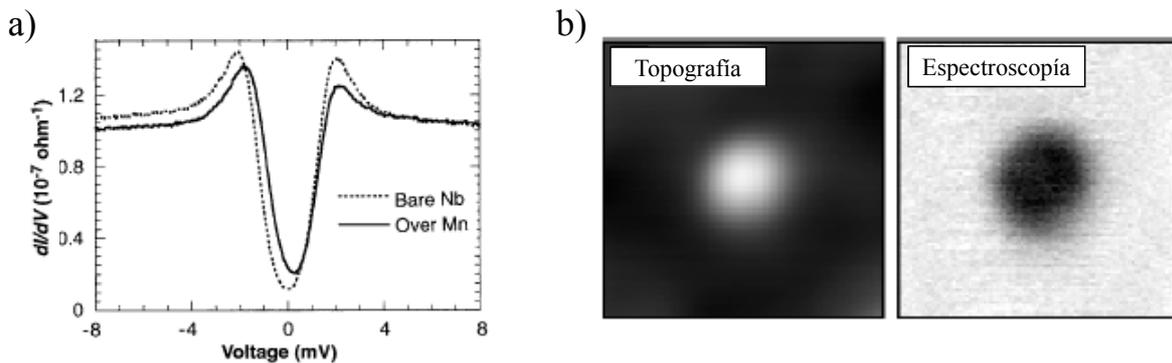


Figura 3.1: a) Curvas de conductancia túnel medidas sobre una impureza de Mn (línea continua) y sobre Nb a 16\AA de la impureza (línea punteada). En b) se muestran imágenes simultáneas de topografía y espectroscopia a $eV = \Delta_{Nb}$, en una región de $32 \times 32 \text{\AA}^2$ centrada en una impureza de Mn [Yazdani97].

Poco después, dos publicaciones sucesivas del grupo de J. C. Davis, mostraron, en relación con el trabajo de Yazdani, que la presencia de impurezas no magnéticas sí produce variaciones en el espectro superconductor de los HT_c [Hudson99, Pan00]. En dichos trabajos, se estudian las variaciones espaciales de $N_S(E)$ a escala atómica que aparecen en $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) al introducir impurezas de Zn. Las curvas de conductancia medidas sobre el centro de la impureza muestran un pico a energía ligeramente inferior al nivel de Fermi, que se extiende espacialmente en una región de unos 30\AA a su alrededor. La forma en la que desaparece radialmente dicho pico tiene una simetría de orden cuatro, alineada con las direcciones de los nodos del gap (ver figura 3.2). Este resultado, que había sido predicho teóricamente con anterioridad

para superconductores de onda d [Balatsky06], ayudó a clarificar algunos aspectos de la compleja naturaleza del parámetro de orden superconductor en los HT_c .

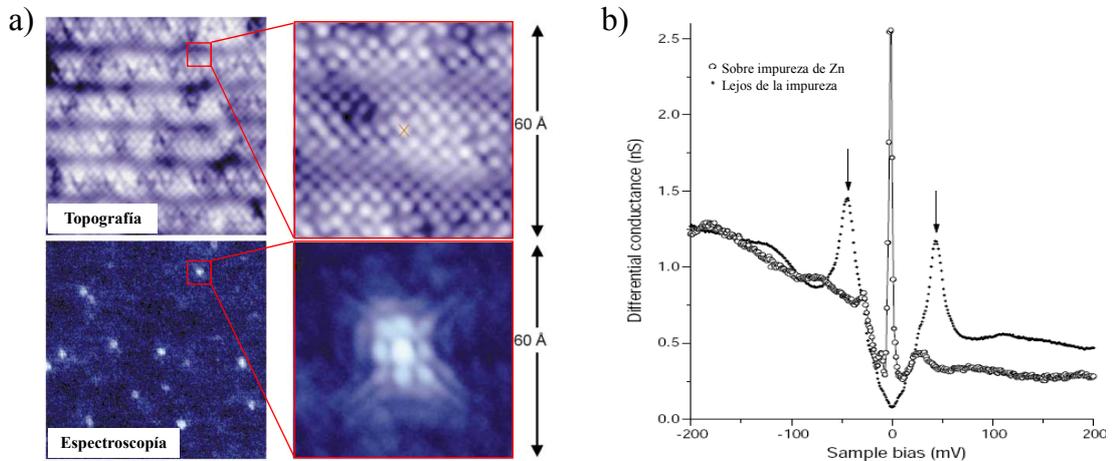


Figura 3.2: a) Imágenes simultáneas de topografía y espectroscopía a 0 mV y 4.2K en $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ dopado con Zn a dos escalas diferentes (izquierda, en una región de $500 \times 500 \text{ \AA}^2$, y derecha, en una zona más pequeña centrada en una impureza). En la imagen de espectroscopía de la derecha, se observa una modulación de orden cuatro en $N_S(E)$, asociada con la existencia de nodos en la distribución de valores del gap de onda d en el espacio recíproco presente en los HT_c . En b) se muestran dos curvas de conductancia tomadas sobre la impureza de Zn (círculos abiertos) y lejos de la impureza (círculos cerrados). Se observa la aparición de una resonancia a -1.5 meV sobre la impureza [Pan00].

También en los HT_c , se han medido otro tipo de modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica, de menor magnitud que las anteriores, y caracterizadas por tener periodicidad espacial incommensurada con la red cristalina, con un periodo que oscila entre cuatro y cinco veces el parámetro de red [Hoffman02, McElroy03, Hoffman02a]. Este tipo de modulaciones periódicas se pueden clasificar en dos grupos en función de su comportamiento dispersivo², o no, con la energía.

Dentro del primer grupo, mapas de conductancia a escala atómica, obtenidos para diferentes energías en Bi2212, han mostrado la presencia de pequeñas variaciones periódicas de $N_S(E)$, que dan lugar a picos bien definidos en sus correspondientes transformadas de Fourier (FFT; ver figura 3.3). Un análisis detallado de las FFT, muestra que los picos asociados a las modulaciones aparecen en direcciones de alta simetría y su posición varía con la energía en el espacio recíproco [Hoffman02, McElroy03]. El origen de estas modulaciones dispersivas es debido a fenómenos de interferencia producidos por el scattering de cuasipartículas en defectos tales como impurezas, que para una energía dada llevan asociados vectores del espacio recíproco que conectan zonas paralelas de la superficie de Fermi (SF) con idéntico valor del gap. Así, a partir de un estudio detallado de la dependencia en energía y momento de estas modulaciones, es posible obtener tanto

²Las modulaciones dispersivas son aquellas cuyo vector de onda depende de la energía.

la estructura de bandas en torno a SF como la dependencia angular del gap en el espacio recíproco. Los resultados obtenidos muestran un excelente acuerdo cualitativo y cuantitativo con medidas previas de fotoemisión resulta en ángulo (ARPES) [Ding96], demostrando que el STM, además de resolución espacial, puede tener resolución en el espacio de momentos [Hoffman02, McElroy03].

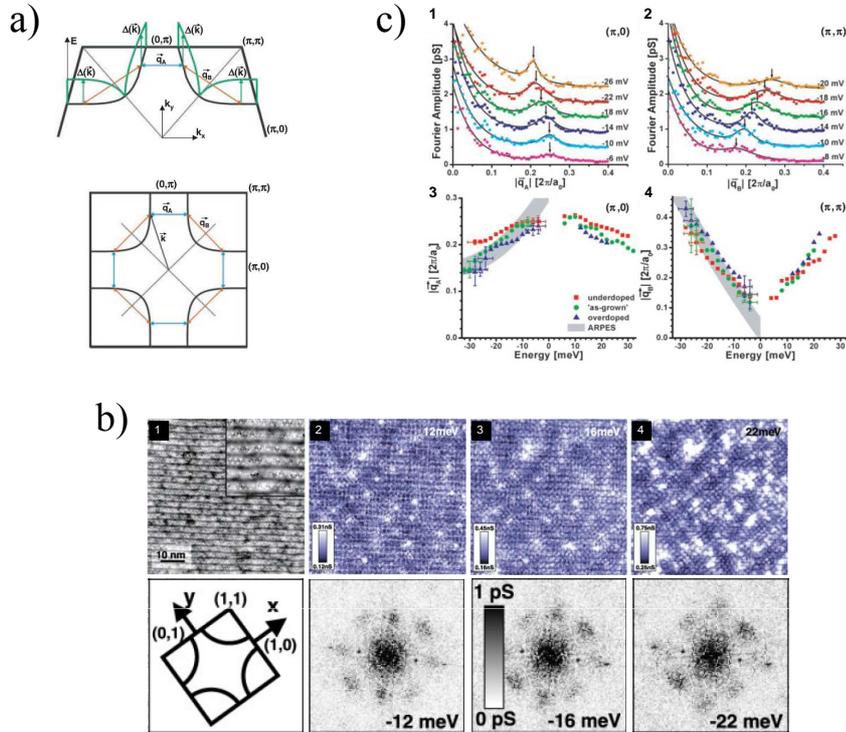


Figura 3.3: a) Distribución de gaps (arriba) y superficie de Fermi (abajo) de Bi2212. b) Arriba, imagen de topografía (1) y mapas de conductancia a diferentes valores de energía (2-4); y debajo, esquema de la orientación en el espacio recíproco y transformadas de Fourier (FFT) de los mapas de conductancia mostrados arriba. Se observa la aparición de modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica producidas por scattering en impurezas, cuya periodicidad varía con la energía. En c) se representa la posición del pico que aparece en las FFT (1 y 2) y el valor de los vectores asociados en el espacio recíproco (3 y 4) en función de la energía para dos direcciones distintas [Hoffman02].

El segundo grupo de modulaciones periódicas de $N_S(E)$ a escala atómica, se caracteriza, como he comentado antes, por tener un comportamiento no dispersivo con la energía. Este tipo de variaciones han sido observadas tanto en el estado de pseudogap [Vershinin04, Gomes07] como en el núcleo de vórtices de Bi2212 [Hoffman02a]. En el estado pseudogap, las modulaciones han sido asociadas a variaciones locales de T_c , revelando nueva información acerca de la forma en la que se abre el gap en los HT_c (figura 3.4a) [Gomes07]. En el núcleo de los vórtices, la variación de $N_S(E)$ se ha relacionado con la posible aparición de estados localizados (figura 3.4b) [Hoffman02a]. No obstante, también se ha discutido la posibilidad de que ambas modulaciones tengan un origen común, puesto que el tipo de curva de conductancia observado en el estado

pseudogap es similar al presente en el núcleo de los vórtices, asociado al estado normal en superconductores convencionales.

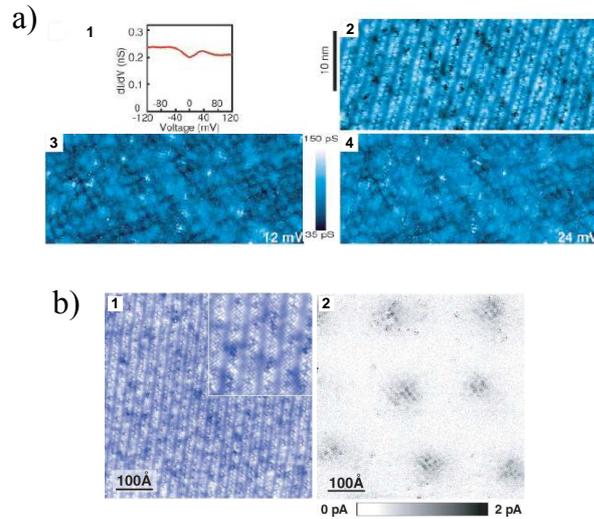


Figura 3.4: Variaciones espaciales periódicas a escala atómica en Bi2212 en dos situaciones distintas a) y b). En a), en el estado pseudogap, en la región mostrada en la imagen de topografía 2, donde 1 es el tipo de curva de conductancia túnel asociada a dicho estado. En 3 y 4 se muestran mapas de conductancia en dicha región a valores distintos de energía demostrando que no hay dispersión [Vershinin04]. En b), en el estado de vórtices, donde en la imagen de espectroscopía 2, tomada en la región mostrada en 1, se observa una modulación de $N_S(E)$ en el centro de los vórtices [Hoffman02a].

A partir de esta revisión, se extrae que las variaciones locales de las propiedades superconductoras observadas hasta ahora en la escala del átomo, están vinculadas bien a la presencia de inhomogeneidades o impurezas en el estado superconductor, o bien a variaciones relacionadas con la fase normal (pseudogap) de los HT_c . Sin embargo, hasta el presente, no se ha estudiado el comportamiento de $N_S(E)$ a escala atómica en un sistema puro y con una espectroscopía en el estado normal que se considere homogénea en función de la posición en las energías relevantes para el gap superconductor. Este experimento establece un punto de referencia que se ha de tener en cuenta tanto en el análisis como la interpretación de resultados en sistemas más complicados, en los que efectos extrínsecos o fenomenologías complejas asociadas a la naturaleza de sus propiedades superconductoras añaden dificultad adicional. La ausencia de este experimento referencia se debe a que como comenté al inicio, no se espera encontrar variaciones espaciales de $N_S(E)$ en sistemas puros a escalas de longitud por debajo de ξ . Además, en cualquier caso, se trataría de variaciones muy pequeñas que requieren, para su estudio, de una resolución espacial y en energía no siempre accesibles.

En este capítulo, voy a presentar la primera caracterización de las propiedades a escala atómica del superconductor $2H-NbSe_2$. Como se justificará en detalle más adelante, la elección de este material se debe a que es sencillo encontrar grandes regiones

atómicamente planas libres de defectos y porque se trata de un superconductor muy estudiado previamente por STM. Como se discutirá, aparecen sutiles pero relevantes modulaciones superconductoras, observadas por primera vez en un sistema puro, que pueden ser detectadas gracias a la gran resolución espacial y en energía de la espectroscopía túnel de barrido a temperaturas en el rango del mK.

3.2. Propiedades superconductoras de 2H-NbSe₂

2H-NbSe₂ pertenece a la familia de los 2H-dicalcogenuros de metales de transición. Dentro de esta familia de superconductores, este compuesto se destaca por ser su miembro más estudiado tanto experimental como teóricamente. Ello se debe, en parte, a que tiene una temperatura crítica relativamente alta ($T_c = 7.2$ K) y, por tanto, accesible para muchas técnicas. Pero sobre todo, a la disponibilidad de muestras de gran calidad. Así, es relativamente fácil crecer cristales con un tamaño de varios mm³ que, además, tienen una superficie caracterizada por la presencia de grandes regiones atómicamente planas. Esto es fundamental para técnicas microscópicas que, como el STM/S, basan gran parte de su éxito en la calidad de la superficie de las muestras estudiadas. Por todo ello, 2H-NbSe₂ se ha convertido en un superconductor referencia para el estudio de las propiedades superconductoras a escala local mediante STM/S, siendo pionero en muchos experimentos de espectroscopía túnel. Así, por ejemplo, como se discutió en el capítulo 1 este material es el primer superconductor donde la red de vórtices y la presencia de estados localizados en sus núcleos, fueron observados con STM/S [Hess89, Hess90]. A la calidad de su superficie, se une el hecho de que presenta una rica fenomenología asociada a sus propiedades electrónicas, entre las que se encuentran sus propiedades superconductoras. Así, 2H-NbSe₂ se caracteriza por la presencia de superconductividad multibanda que, además, coexiste en la región de bajas temperaturas con un orden de densidad de carga (CDW, Charge Density Wave). La interacción entre ambos órdenes electrónicos, así como la naturaleza de la superconductividad multibanda, han sido otros de los temas más discutidos en la literatura acerca de este superconductor [Boaknin03, Rodrigo04c].

Antes de presentar las medidas realizadas en nuestro estudio de las propiedades superconductoras de 2H-NbSe₂ a escala atómica, y con el fin exponer de forma clara la interpretación de los resultados obtenidos, revisaré las principales características de su estructura cristalina y electrónica, así como las propiedades más relevantes asociadas a su estado superconductor. En esta revisión, y puesto que éste no es el único dicalcogenuro estudiado en la tesis, describiré en un primer momento aquellos aspectos comunes a todos los miembros de la familia, particularizando, después, en el caso concreto de 2H-NbSe₂.

3.2.1. Estructura cristalina de los dicalcogenuros

Los compuestos de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición están caracterizados por la fórmula química MX_2 , donde M es un metal de transición y X un elemento calcógeno. Su estructura cristalina está formada por bloques compuestos por una capa atómica del metal de transición entre dos capas atómicas del elemento calcógeno (X-M-X). Estos cristales adoptan distintas configuraciones, llamadas politipos, que se definen en función del número de bloques necesarios para completar una celda unidad y de la simetría de la red dentro de cada capa atómica (trigonal T, hexagonal H o romboédrica R) [Friend87]. Así, por ejemplo, los dicalcogenuros formados por metales de transición del grupo V, con $M = \text{Ta, Nb}$ y $X = \text{Se, S}$, adoptan entre otros el politipo 2H. Es precisamente esta subfamilia en la que nosotros hemos centrado nuestro estudio, de forma que, desde ahora y por razones prácticas, omito el prefijo 2H, quedando implícito que todos los dicalcogenuros discutidos en esta tesis pertenecen a dicho politipo. La estructura cristalina de TaSe₂, TaS₂, NbSe₂ y NbS₂, se muestra en la figura 3.5, donde a y c son, respectivamente, los parámetros de red en el plano y entre planos. Los bloques X-M-X se mantienen débilmente enlazados entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, lo cual confiere a estos cristales un pronunciado carácter bidimensional. Por ello, es sencillo exfoliar su superficie quitando mediante una simple cinta adhesiva las últimas capas atómicas superficiales. De esta forma, se obtienen superficies con grandes regiones atómicamente planas, cuya última capa está formada por átomos del elemento calcógeno. Así, por ejemplo, en NbSe₂ la última capa superficial está formada por átomos de Se.

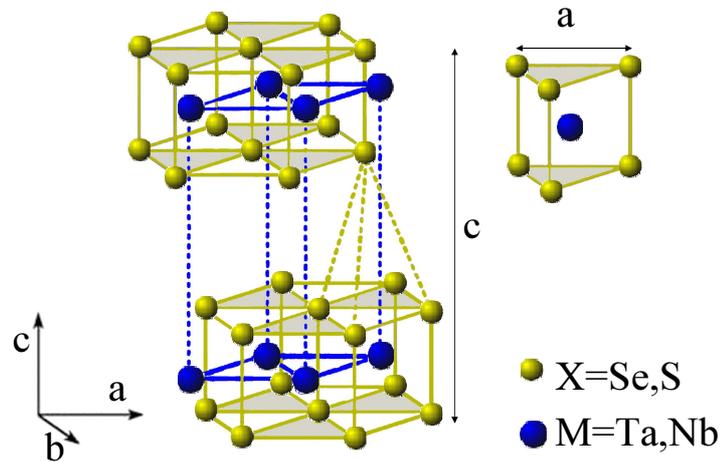


Figura 3.5: Estructura cristalina de los 2H-dicalcogenuros, donde X es elemento calcógeno (Se, S) y M es el metal de transición (Ta, Nb). a y c son respectivamente los parámetros de red en el plano y entre planos.

3.2.2. Propiedades electrónicas de los dicalcogenuros

Como se observa en la figura 3.6, la superficie de Fermi (SF) refleja el carácter bidimensional de su estructura cristalina, conduciendo a propiedades electrónicas altamente anisótropas. La parte común de la SF en los cuatro compuestos consiste en dos capas cilíndricas concéntricas centradas en los puntos Γ y K [Corcoran94]. Estas capas, derivadas de las bandas d del metal de transición, tienen una pequeña dispersión en el eje c , aunque, esencialmente, conservan un marcado carácter bidimensional.

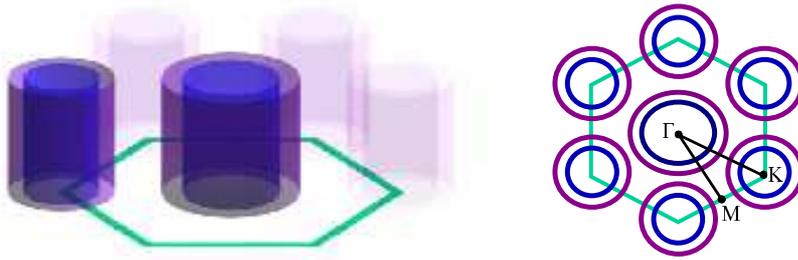


Figura 3.6: Capas de la SF en la familia de los dicalcogenuros de metales de transición representada en la primera zona de Brillouin (ZB). La SF está formada por dos capas cilíndricas concéntricas, centradas en los puntos Γ y K del espacio recíproco y derivadas de las bandas d del elemento de transición.

En el caso de NbSe_2 , la SF ha sido bien estudiada tanto experimental como teóricamente [Corcoran94, Johannes06, Yokoya01]. Los cálculos realizados dentro de la aproximación de densidad local muestran que hay tres bandas cruzando el nivel de Fermi que dan lugar a las tres capas en la SF representadas en la figura 3.7 [Johannes06]. La primera banda deriva de los orbitales 4p del Se y da lugar a una pequeña capa en la SF tipo pancake centrada alrededor del punto Γ . Esta banda contribuye tan sólo un 5 % a la densidad de estados total y es la responsable de más de tres cuartas partes de la corriente en la dirección perpendicular al plano (eje c), y del relativo carácter tridimensional. Las otras dos bandas derivan de los orbitales enlazantes y antienlazantes 4d del Nb y dan lugar a dos capas cilíndricas concéntricas, centradas en los puntos Γ y K , que como comenté antes, son características en la SF de los dicalcogenuros. Estas SF tienen una pequeña dispersión en el eje c , siendo ésta un poco mayor para la capa de la SF derivada de los orbitales enlazantes 4d del Nb.

3.2.2.1. Onda de densidad de carga

Una propiedad electrónica característica de esta familia de superconductores es la aparición de un orden de densidad de carga (CDW) en todos sus compuestos a excepción de NbS_2 . Las temperaturas por debajo de las cuales se establece la CDW (T_{CDW}) en TaSe_2 , TaS_2 y NbSe_2 son respectivamente 90K, 78K y 33K. La transición ha sido observada en distintas medidas macroscópicas como resistividad, capacidad calorífica [Harper77] o difracción de neutrones [Moncton75].

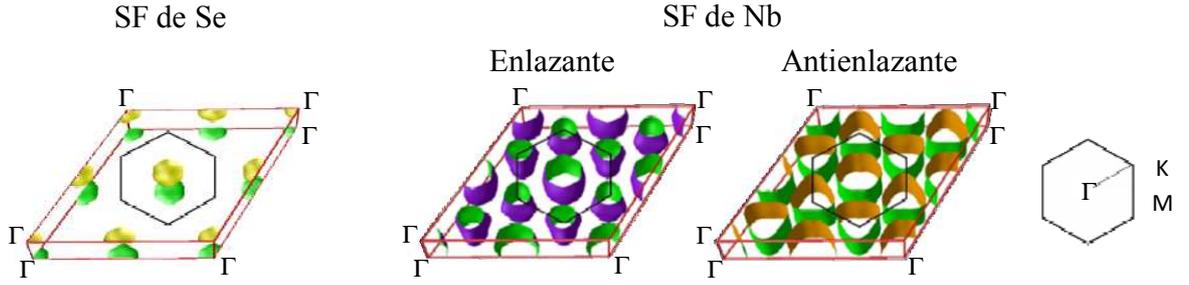


Figura 3.7: Representación de las tres capas de la SF de $NbSe_2$ en la ZB extendida, indicando con un hexágono, en el centro de cada una, la primera ZB. En la izquierda, la SF derivada de las bandas 4p del Se y en la derecha, las dos SF derivadas de las bandas 4d enlazantes y antienlazantes del Nb [Johannes06].

En la actualidad, existe una gran controversia en torno al mecanismo que da lugar a la formación de la CDW en estos materiales. La interpretación más comentada en la literatura asocia esta transición a la existencia de encaje entre zonas planas paralelas de la SF [Wilson74]. En general, la presencia de encaje se relaciona con la aparición de distorsiones periódicas de la red, habitualmente en sistemas de baja dimensionalidad, que conduce a la apertura de un gap en torno a E_F reduciendo la energía electrónica del sistema y compensando la ganancia de energía debida a la distorsión. El mecanismo que conduce a ello se entiende de forma sencilla describiendo el modelo unidimensional propuesto por Peierls [Peierls55]. En la figura 3.8, se muestra una representación esquemática de su argumento. Una cadena unidimensional formada de átomos equiespaciados una distancia a , tiene una relación de dispersión como la mostrada en la figura 3.8a. En caso de que la banda esté semillena, los electrones ocupan los estados marcados por la línea negra gruesa. La SF está formada por dos puntos que definen el momento de Fermi k_F en la mitad de la ZB. La energía electrónica del sistema se puede reducir si el borde de la ZB coincide con el vector de Fermi. Esto puede ocurrir, como se muestra en la figura 3.8b, si cada átomo se desplaza ligeramente de su posición de equilibrio, de forma que se doble el periodo de la cadena ($2a$). Se abre entonces un gap en la SF, que disminuye la energía de los estados ocupados e incrementa la energía de los estados vacíos, reduciendo por tanto la energía total del sistema. En general, la magnitud de la distorsión sufrida por la red atómica es muy pequeña (unos pocos % de a) y, por tanto, es muy difícil observarla directamente mediante STM. Sin embargo, la modulación de la carga, que aparece en la transición, tiene un periodo de varias distancias atómicas de forma que, como se discutirá en los siguientes epígrafes, puede ser resuelta en imágenes de topografía a escala atómica.

Por otro lado, algunos autores sugieren que la CDW también podría ser inducida por la presencia de singularidades de van Hove³, que se encuentran a unos pocos $k_B T_{CDW}$ de E_F [Rice75]. No obstante, las últimas teorías al respecto apuntan a una inestabilidad

³Las singularidades de van Hove son puntos en la estructura de bandas con una alta densidad de estados en los que la velocidad de grupo se hace cero [Kittel]

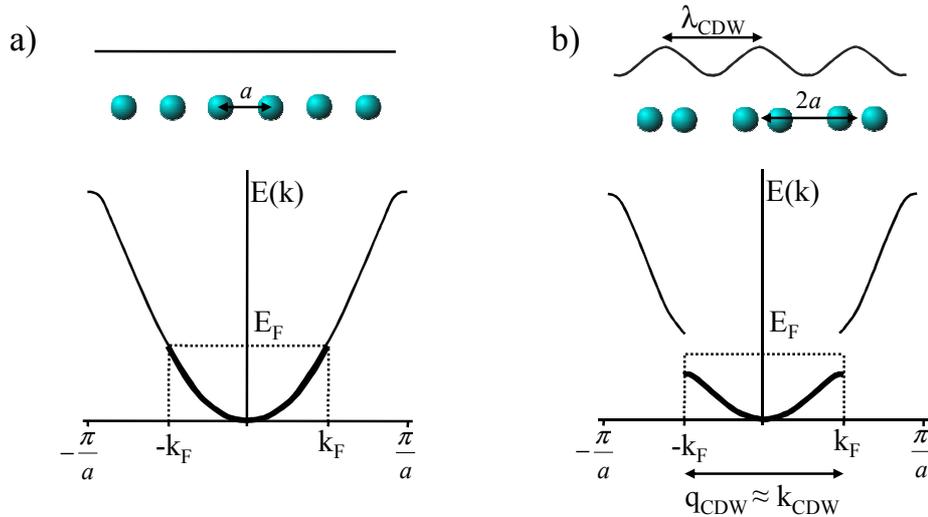


Figura 3.8: Representación esquemática de la transición de CDW en un sistema unidimensional con una banda semillena. a) Antes de la transición los átomos en la red están equiespaciados una distancia a y hay una densidad de carga uniforme (como se representa con la línea recta sobre la red). b) Cuando tiene lugar una distorsión periódica de la red, se induce una modulación de la carga con vector de onda $q_{CDW} \approx 2k_F$. Entonces, se abre un gap en la SF reduciendo la energía de los estados electrónicos ocupados (línea gruesa sobre la relación de dispersión).

debida a interacciones electrón-ion, o posibles efectos de campo local [Johannes06]. La controversia existente acerca del origen de la CDW en estos compuestos hace de éste un tema sujeto a debate.

3.2.3. Propiedades superconductoras de $NbSe_2$

Los cuatro compuestos, $TaSe_2$, TaS_2 , $NbSe_2$ y NbS_2 , se caracterizan por presentar superconductividad a bajas temperaturas, con valores de T_c iguales a 0.2 K, 0.8 K, 7.2 K y 6 K, respectivamente [Motizuki86]. Además, como ya he comentado, en $TaSe_2$, TaS_2 y $NbSe_2$ aparece un orden de densidad de carga (CDW) que, en los tres casos, coexiste con la superconductividad en la región de bajas temperaturas [Wilson75]. NbS_2 es el único compuesto de la familia en el cual medidas macroscópicas no han mostrado presencia de CDW. Por ello, y como discutiré en detalle en el capítulo 5, la familia de los dicalcogenuros es un sistema único para estudiar la interacción entre superconductividad y CDW.

$NbSe_2$ es el compuesto de los cuatro en el que la superconductividad ha sido más ampliamente caracterizada y el único, hasta nuestro estudio de NbS_2 (capítulo 4), en el que las propiedades superconductoras se han estudiado a escala local. En los siguientes apartados, revisaré las principales propiedades del estado superconductor de este material, caracterizado por la presencia de superconductividad multibanda, cuya conexión con la anisotropía presente en su SF es un tema cargado de controversia en la actualidad.

3.2.3.1. Estudio mediante otras técnicas

Medidas macroscópicas de calor específico y conductividad térmica han mostrado un comportamiento que no se ajusta a las predicciones de la teoría BCS para el caso de un superconductor isótropo [Garoche76, Kobayashi77, Boaknin03]. Estos experimentos evidencian la existencia de una cierta anisotropía en las propiedades superconductoras, indicando la presencia de al menos dos valores distintos del gap en la SF. Por otro lado, se han realizado medidas de ARPES y de Haas-van Alphen (dHvA) que dan información, resuelta en el espacio de momentos, acerca de la distribución de valores del gap en la SF. En experimentos de ARPES [Yokoya01], se han obtenido valores del gap en torno a 1 meV en las capas de la SF derivadas del Nb, mientras que la capa de la SF derivada del Se no muestra presencia alguna de superconductividad (ver figura 3.9). Estas medidas, aunque tienen gran resolución en el espacio de momentos, fueron realizadas a 5.3 K, muy cerca de T_c , y por tanto lejos del estado fundamental. En contraposición, medidas de dHvA, en la fase de vórtices a muy bajas temperaturas, evidencian la presencia de un gap en torno a 0.6 meV asociado a la SF de Se [Corcoran94]. Esto último está en acuerdo con resultados obtenidos en medidas recientes de longitud de penetración, que ponen de manifiesto la existencia de un gap relativamente grande en las bandas de Se a bajas temperaturas [Fletcher07]. Como se puede observar, la forma en la que los diferentes gaps se abren en la SF de este superconductor son objeto de intenso debate. No obstante, a pesar de las diferencias existentes, todos los resultados experimentales apuntan hacia la presencia de superconductividad anisótropa multibanda en NbSe₂.

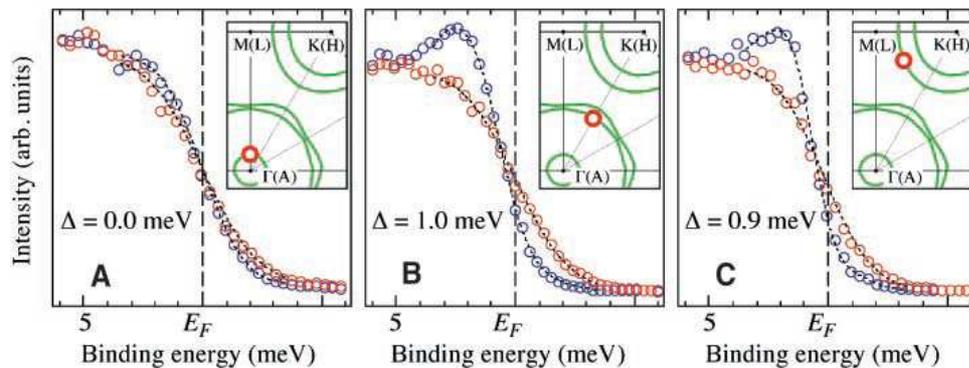


Figura 3.9: Distribución de valores del gap superconductor en la SF de NbSe₂ obtenida en medidas de ARPES a 5.3 K [Yokoya01].

3.2.3.2. Estudio mediante STM/S

Densidad de estados

Las medidas de STM/S también ponen de manifiesto el carácter anisótropo de sus propiedades superconductoras. Hess fue el primero que mostró, a partir de la medida de curvas de conductancia túnel a bajas temperaturas, que $N_S(E)$ en NbSe₂ no se ajusta a lo esperado dentro de la teoría BCS para el caso de un único gap isótropo [Hess89].

La figura 3.10 muestra una curva de conductancia túnel obtenida a 100 mK en nuestro caso⁴, que reproduce los resultados previos de Hess. Como se puede observar, $N_S(E)$ presenta picos de cuasipartículas redondeados, en lugar de divergencias, a una energía en torno al valor del gap esperado por la teoría BCS para $T_c = 7.2$ K ($\Delta_0 = 1.76 k_B T_c = 1.1$ meV). Además, aparece un ligero cambio de pendiente, o pequeña inflexión, en torno a 0.75 meV. Todo ello, evidencia la presencia de una distribución de gaps relativamente ancha en la SF de NbSe₂, con valores del gap entre 0.6 y 1.4 meV.

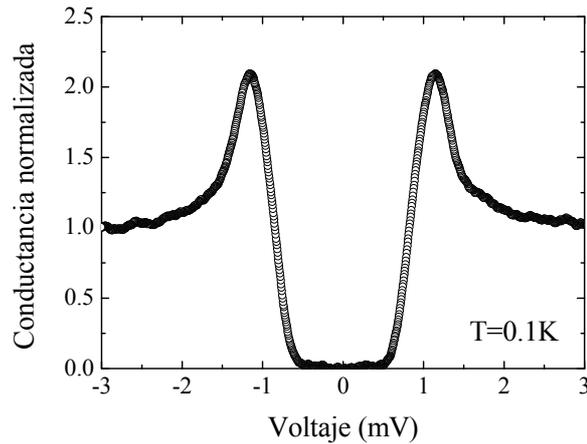


Figura 3.10: Densidad de estados superconductor obtenida en NbSe₂ a 100 mK. Esta curva evidencia la presencia de una distribución de gaps con valores entre 0.6 y 1.4 meV.

En medidas de STM/S, también se ha estudiado la dependencia con la temperatura de la distribución de gaps [Rodrigo04c]. Como se muestra en la figura 3.11, la contribución de los gaps más pequeños, importante a bajas temperaturas, desaparece por encima de 5K, dando lugar a un contribución normal (sin gap) a la $N(E)$ total. Ello indica que, cerca de T_c , no se abre un gap en todas las partes de la SF que contribuyen al túnel. Este resultado podría ser la razón por la cual, en medidas de dHvA y longitud de penetración a muy bajas temperaturas, se observa un gap relativamente grande en la SF de Se, que no aparece en medidas de ARPES realizadas mucho más cerca de T_c (5.3 K).

Red de vórtices

Como he comentado en varias ocasiones, NbSe₂ es el primer superconductor en el que se ha estudiado la red de vórtices a escala local con STM/S. En sus experimentos, Hess mostró que la red tiene simetría hexagonal. Además, en el centro de los vórtices aparece un pico en $N(E)$ al nivel de Fermi, debido a la localización de estados electrónicos en su núcleo [Hess89]. La dependencia espacial y en energía de $N_S(E)$ en los vórtices se caracteriza por tener una fuerte simetría hexagonal. Imágenes de espectroscopía túnel, obtenidas a diferentes valores de energía, muestran que, a 0 meV, los vórtices tienen una forma peculiar de estrella de seis picos (rayos). Los rayos se desdoblan al aumentar la

⁴Como vimos en la sección 2.3 del capítulo anterior, a 100 mK ($\approx 0.15 T_c$) las curvas de conductancia túnel son una medida directa de $N_S(E)$.

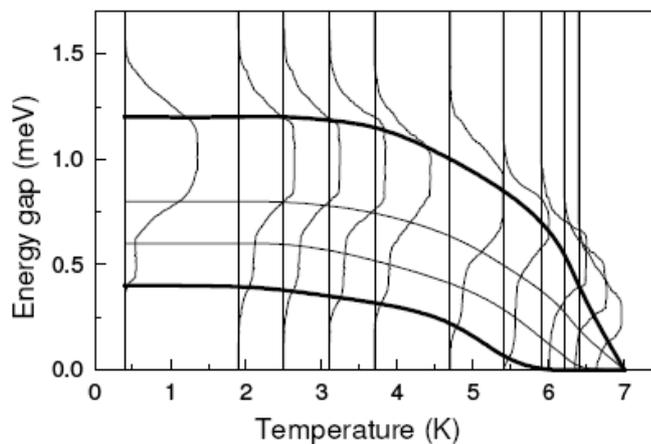


Figura 3.11: Dependencia con la temperatura de la distribución de valores del gap superconductor en NbSe_2 obtenida mediante espectroscopía túnel usando punta superconductora de Pb [Rodrigo04c].

energía hasta que, alrededor de 0.5 meV, giran 30° con respecto a la disposición inicial a 0 meV (figura 3.12a) [Hess90, Hess91]. Esta fuerte simetría hexagonal también aparece en la evolución de $N_S(E)$ a lo largo de una línea que va desde el centro del vórtice hacia su exterior siguiendo dos direcciones diferentes, la dirección del rayo y la dirección entre rayos (figura 3.12b). En ambos casos, se observa que el estado localizado que aparece en el nivel de Fermi, en el centro de los vórtices, se desplaza hacia valores mayores de energía conforme nos alejamos del él. Sin embargo, la forma en la que se desdobra el estado localizado es distinta en cada dirección, siendo estas diferencias las responsables de la fuerte simetría hexagonal que aparece en las imágenes de espectroscopía. La compleja estructura interna de $N_S(E)$ en los vórtices de NbSe_2 es de nuevo un reflejo de la anisotropía presente en sus propiedades superconductoras a campo cero, y su origen microscópico será discutido posteriormente.

En esta tesis hemos caracterizado la fase de vórtices en NbSe_2 tanto con punta normal de Au como con punta superconductora de Al, la cual es sensible a variaciones locales del campo magnético. Este estudio, además de una descripción más detallada de la estructura interna de los vórtices en este superconductor, se presenta en el apéndice ??.

3.3. Espectroscopía túnel local en NbSe_2 a escala atómica

3.3.1. Resolución atómica en NbSe_2

La superficie de NbSe_2 se caracteriza por la presencia de grandes regiones atómicamente planas libres de defectos. En la figura 4.6, se muestra una imagen de topografía con resolución atómica obtenida, en una de estas zonas, a 100 mK. Los átomos que se observan en la capa superficial son los Se ya que, como comenté antes, al exfoliar

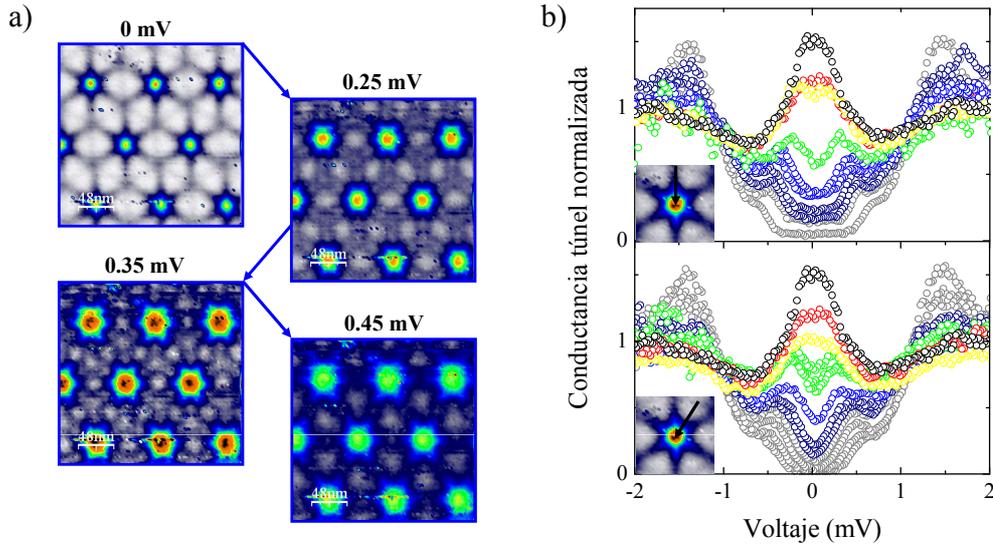


Figura 3.12: a) Imágenes de espectroscopía túnel de la red de vórtices en NbSe_2 obtenidas a 0.1 K y 0.15 T, para distintos valores de la energía. Se observa como al aumentar el voltaje los rayos se desdoblán (0.25 y 0.35 mV) y la estrella gira 30° (0.45 mV). b) Curvas de conductancia túnel obtenidas a 0.1K y 0.03T a lo largo de una línea de 60 nm desde el núcleo del vórtice hacia el exterior, siguiendo la dirección del rayo (arriba) y entre rayos (abajo). La escala de color es la misma en a) y b).

la superficie se quitan bloques completos de Se-Nb-Se, rompiéndose la muestra por el plano que se encuentra entre ellos. La imagen de topografía de la figura 4.6 muestra la simetría hexagonal de la red atómica superficial formada por los Se, tal y como se espera en acuerdo con la estructura cristalina de este material (figura 3.5). Por otro lado, la CDW produce una modulación bidimensional de la carga, que aparece en las imágenes de topografía superpuesta a la modulación debida a la red atómica, siendo su longitud de onda $\lambda_{CDW} \sim 3a$, con a el parámetro de red. Tanto la imagen de topografía en el espacio real como su transformada de Fourier (FFT) evidencian la presencia de las modulaciones debidas a la red atómica y a la CDW (figura 4.6).

3.3.2. Metodología experimental

Para estudiar como se comporta $N_S(E)$ a escala atómica utilizamos el modo de adquisición simultánea de topografía y espectroscopía. En este modo, como describí en el capítulo 2, durante la toma de datos, al mismo tiempo que se realiza una imagen de topografía manteniendo la corriente constante, se mide una curva $I(V)$ en cada punto, cuya derivada, $\sigma(V)$, nos permite estudiar como varía $N_S(E)$ a escala local y relacionar estas variaciones con la correspondiente imagen de topografía. Centramos nuestro estudio en una zona pequeña, de aproximadamente 10×10 filas atómicas, situada en una region grande y libre de defectos como la mostrada en la figura 4.6.

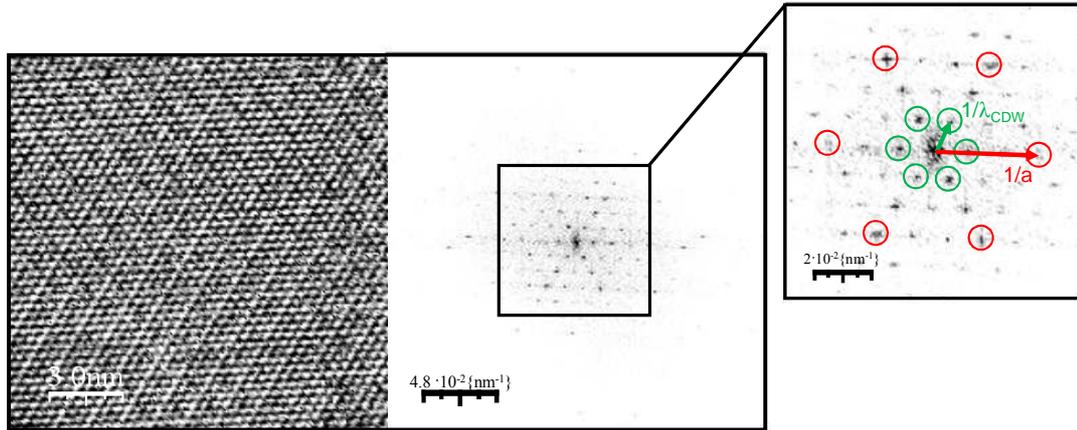


Figura 3.13: Imagen de topografía con resolución atómica obtenida a 100 mK (izquierda) y su FFT (derecha). Ambas muestran la presencia de modulaciones debidas tanto a la red atómica superficial como a la CDW con periodos a y λ_{CDW} , respectivamente, donde a es el parámetro de red y $\lambda_{CDW} \approx 3a$, la longitud de onda de la CDW.

Antes de discutir los resultados obtenidos, conviene recordar brevemente algunos detalles técnicos importantes que ayudan a comprender el cómo y el porqué de nuestro método de medida. Como comenté en el capítulo 2, nuestro sistema experimental permite realizar medidas de forma continua, en condiciones estables de temperatura y campo magnético, durante un tiempo máximo de unas treinta horas. Nuestro objetivo, en este caso, es detectar variaciones muy pequeñas en $N_S(E)$ en función de la posición a escala atómica. Ello requiere de gran resolución espectroscópica y espacial. En condiciones óptimas de temperatura y filtrado de la señal, una adecuada resolución espectroscópica (número de puntos en las curvas,...), implica un tiempo de adquisición por curva $I(V)$ de unos segundos. Esto limita el número total posible de curvas y por tanto el número de puntos en la imagen. Para tener una resolución espacial adecuada es crucial tomar el mayor número posible de curvas por átomo. Ello conduce, teniendo en cuenta la limitación en el número total de puntos de la imagen, a disminuir el tamaño de la región donde se realiza el estudio espectroscópico. Sin embargo, al reducir demasiado el número de átomos que aparece en la imagen, desaparecen en la FFT los seis picos de Bragg debidos a la periodicidad atómica. Como veremos más adelante, la amplitud de estos picos es un parámetro esencial en nuestro análisis. Por tanto, se selecciona un tamaño de la región a estudiar que alcanza un compromiso entre la adecuada resolución espectroscópica y espacial por un lado, y la necesaria aparición de los picos de Bragg en la FFT por otro. En nuestro caso, esto se consigue en zonas que contienen aproximadamente 10×10 filas atómicas, quedando así justificado el tamaño de la region escogido que mencioné al principio. De esta forma, se miden más de un centenar de curvas sobre cada grupo de tres átomos, con una precisión espectroscópica que permite detectar variaciones en $N_S(E)$ por debajo del 10 % de su valor. Nótese que este estudio es posible también gracias a que la adecuada estabilidad mecánica del sistema experimental permite que la punta se mantenga estable durante más de 30 horas sobre una pequeña región de varios Å^2 .

Además, todas las medidas se han realizado a 0.1 K, donde la resolución en energía del sistema experimental está por debajo de $15 \mu\text{V}$, es decir, dos ordenes de magnitud menor que el tamaño del gap (1.2 meV).

3.3.3. Medidas sin campo magnético

3.3.3.1. Modulación intrínseca de la densidad de estados superconductora

En la figura 3.14a, se muestra la imagen de topografía de la pequeña región donde se realizó el estudio espectroscópico a escala atómica (izquierda) y su FFT (derecha). Los seis picos de Bragg, que aparecen en la FFT, reflejan la simetría hexagonal de la red. Sin embargo, nótese que, debido al reducido tamaño de la imagen, en la FFT prácticamente no se observan los picos debidos a la CDW, que sí aparecen en la FFT de imágenes tomadas en regiones de mayor tamaño (figura 4.6). A partir de las curvas de conductancia túnel, $\sigma(V)$, medidas de forma simultánea a la topografía en cada punto de la imagen, se construye una serie de imágenes de espectroscopía para todo el rango de voltajes. Un primer análisis del estudio espectroscópico pone de manifiesto la presencia de variaciones espaciales de $N_S(E)$ a escala atómica. No obstante, estas modulaciones no aparecen en todas las imágenes de espectroscopía, sólo en aquellas obtenidas para ciertos valores del voltaje, que, en cualquier caso, está por debajo del valor al cual desaparece el pico de cuasipartículas. En la figura 3.14b, se muestra una imagen de espectroscopía obtenida a un voltaje por debajo del valor del gap (izquierda) y su FFT (derecha). Ambas evidencian la presencia de variaciones periódicas de $N_S(E)$ a escala local. A partir de la comparación directa de las imágenes de topografía y espectroscopía, se observa que la modulación superconductora está conmensurada con la red atómica, siendo $N_S(E)$ ligeramente mayor sobre los átomos de Se. Esto se confirma cuando se comparan las FFT de ambas imágenes. Como se puede observar, los picos de Bragg que aparecen en la FFT de la imagen de espectroscopía están exactamente en la misma posición que los picos que se observan en la FFT de la imagen de topografía debidos a la periodicidad atómica.

Un análisis más detallado de la correlación entre la imagen de topografía y espectroscopía, nos lleva a asociar un tipo de curva $\sigma(V)$ diferente en función de la posición de la punta sobre un átomo de Se o sobre los huecos que hay entre ellos. En la figura 3.15a, se muestra el tipo de curva obtenida en cada una de las dos posiciones. Como se puede observar, las diferencias son muy pequeñas, en ningún caso superiores al 10%. No obstante, revelan una significativa variación de la distribución de gaps representada en $N_S(E)$. Como vimos, en NbSe_2 , $N_S(E)$ evidencia la presencia de una distribución de gaps entre 0.6 y 1.4 meV , con un pico de cuasipartículas redondeado y una pequeña inflexión en torno a $\pm 0.75 \text{ mV}$ (V_1). Cuando comparamos las curvas medidas en ambas posiciones, se observa que la pequeña inflexión que aparece a $\pm V_1$ está ligeramente más

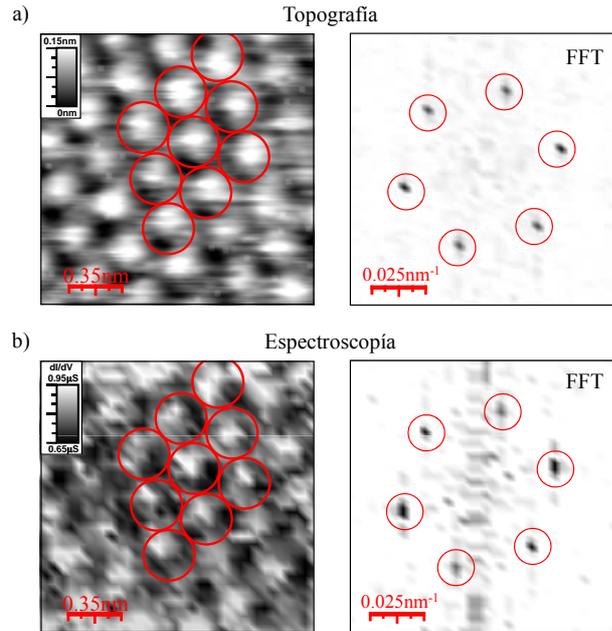


Figura 3.14: a) Izquierda, imagen de topografía con resolución atómica a 100 mK en la se observa la red hexagonal de átomos de Se y derecha, su transformada de Fourier (FFT) que en la que aparecen seis picos originados por la periodicidad atómica. b) Izquierda, imagen de espectroscopía construida a 0.75 mV y medida de forma simultánea a la topografía mostrada a) y derecha, su FFT. En a) y b), los círculos rojos marcan la posición de los átomos de Se en el espacio real (izquierda) y en el espacio recíproco (derecha).

pronunciada en las curvas obtenidas sobre los átomos de Se que en las medidas sobre los huecos. Las imágenes de espectroscopía construidas a este voltaje ($\pm V_1$) y mostradas en los paneles de la figura 3.15a, evidencian la modulación de $N_S(E)$ conmensurada con la red atómica comentada anteriormente. De hecho, cuando se comparan estas imágenes con las obtenidas a otros voltajes, se observa de forma clara, a simple vista, que presentan el mayor contraste de la serie. Por otro lado, en la derivada de las curvas de conductancia túnel, $d\sigma/dV$, se consigue resaltar, mediante la aparición de picos, las peculiaridades que se encuentran en $N_S(E)$. En la figura 3.15b se muestra $d\sigma/dV$ en ambas posiciones. Como se puede observar, aparecen dos máximos (mínimos) a los voltajes positivos (negativos) correspondientes a la posición del pico de cuasipartículas ($\pm V_2 = \pm 1.2$ mV) y de la pequeña inflexión ($\pm V_1 = \pm 0.75$ mV). De nuevo, las imágenes de espectroscopía construidas a partir de $d\sigma/dV$, a voltajes por debajo del valor del gap, reflejan pequeños cambios en función de la posición conmensurados con la red atómica. En los paneles de la figura 3.15b, se muestran las imágenes obtenidas a $\pm V_1$. Como antes, estas imágenes presentan el mayor contraste de la serie, confirmando que la pequeña inflexión que aparece en $\sigma(V)$ a $\pm V_1$ está mejor definida sobre los Se. Por tanto, podemos afirmar que la modulación de $N_S(E)$ observada a escala atómica en $NbSe_2$ aparece sólo para ciertos valores del voltaje, haciéndose máxima en torno a $\pm V_1$ y desapareciendo a voltajes por encima de la posición del pico de cuasipartículas.

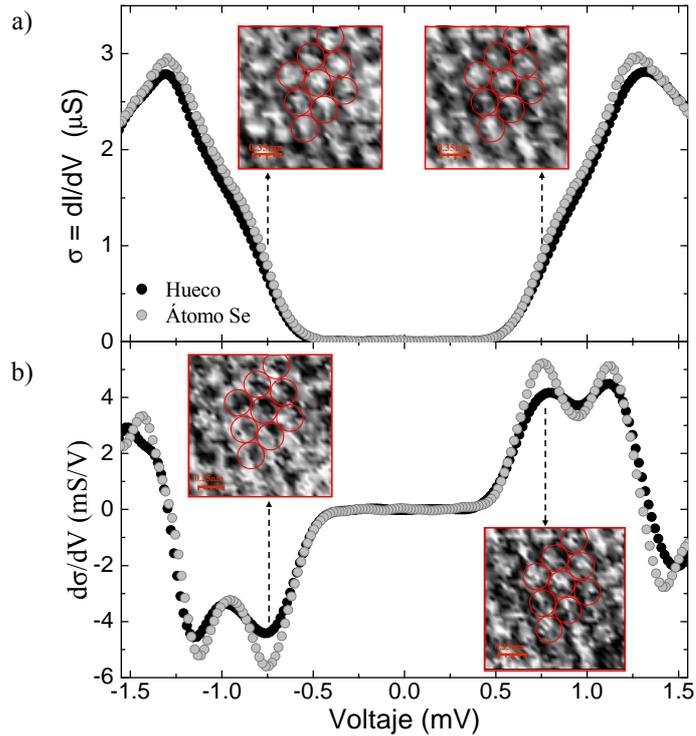


Figura 3.15: a) Curvas de conductancia túnel $\sigma(V)$ obtenidas cuando la punta está sobre un átomo de Se o sobre los huecos que hay entre ellos. En los paneles, se muestran las imágenes de espectroscopía construidas a partir de $\sigma(V)$ a ± 0.75 mV (V_1). Ambas imágenes presentan variaciones de σ conmensuradas con la red atómica de $0.3 \mu\text{S}$. b) Derivada de $\sigma(V)$ en ambas posiciones. En los paneles, se muestran las imágenes de espectroscopía construidas a partir de $d\sigma(V)/dV$ a $-V_1$ y $+V_1$, donde las curvas presentan un mínimo y un máximo, respectivamente. Noté que ello da lugar a un contraste inverso en ambas imágenes con una amplitud de 2 mS/V . Los círculos rojos en a) y b) marcan las posiciones en las que se observan los átomos de Se en la asociada imagen de topografía.

3.3.3.2. Dependencia en energía

Para caracterizar la dependencia con la energía de la amplitud de las modulaciones de $N_S(E)$ observadas a escala atómica, estudiamos las FFT de las imágenes de espectroscopía obtenidas en todo el rango de voltajes. Como se mencionó en el epígrafe anterior, las FFT de las imágenes obtenidas a ciertos voltajes muestran seis picos de Bragg, que reflejan la presencia de modulaciones periódicas de $N_S(E)$ con simetría hexagonal. La altura de estos picos es directamente proporcional a la amplitud de las modulaciones observadas en el espacio real. Por tanto, esta cantidad nos permite cuantificar la magnitud de las variaciones superconductoras a escala atómica y estudiar su comportamiento con la energía. En la figura 3.16, se muestra la amplitud de los picos, que aparecen en las FFT, en función del voltaje al que ha sido obtenidas las correspondientes imágenes de espectroscopía. Como vemos, hay un máximo en V_1 y una pequeña inflexión en V_2 . Esto confirma que las modulaciones a escala atómica observadas en el espacio real son máximas al voltaje al cual aparece la pequeña inflexión en $N_S(E)$

(V_1). Además, hay un incremento local de la amplitud de dichas modulaciones a la energía del pico de cuasipartículas (V_2). Por tanto, podemos distinguir dos valores de energía, correspondientes a V_1 y V_2 , que están representados en la distribución de gaps y que se diferencian del resto por originar modulaciones de $N_S(E)$ en el espacio real con simetría hexagonal.

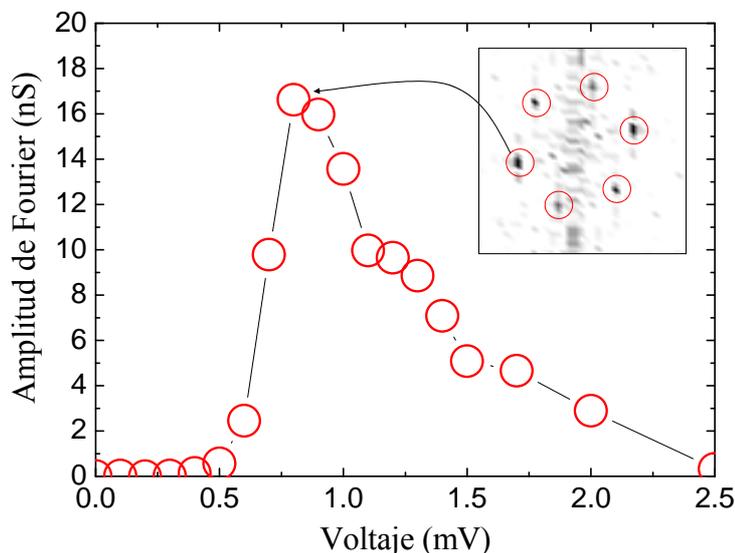


Figura 3.16: Dependencia con la energía de la amplitud de los picos de Bragg que se observan en la FFT de las imágenes de espectroscopía, como la mostrada en el inset para V_1 . Como vemos, las modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica aparecen por encima de 0.5 mV, se hacen máximas a V_1 y presentan un pequeño máximo local a V_2 .

Por otro lado, aparecen dos rasgos remarcables que permiten identificar la naturaleza de las modulaciones estudiadas. En primer lugar, la amplitud de los picos de Bragg en las FFT desaparece a voltajes por encima de la posición del pico de cuasipartículas. Esto es una fuerte evidencia de que las modulaciones observadas a escala atómica son intrínsecas del estado superconductor. En segundo lugar, la posición de los picos en las FFT no cambia en función de la energía a la que ha sido construida la imagen asociada de espectroscopía. Además, como comenté antes, dicha posición coincide exactamente con la posición a la que se observan los picos en la FFT de la correspondiente topografía. El comportamiento no dispersivo con la energía diferencia las modulaciones estudiadas aquí de aquellas obtenidas en los HTc. Si recordamos, las variaciones periódicas de $N_S(E)$ observadas a escala atómica en los HTc tienen un comportamiento dispersivo con la energía, cuyo origen se debe al scattering producido en impurezas [Hoffman02, McElroy03]. Por tanto, a pesar de que un estudio de la dependencia con la energía de dichas modulaciones dispersivas, permite obtener información sobre las propiedades superconductoras de estos materiales, la necesaria presencia de impurezas introduce factores externos que origina cierta incertidumbre en la determinación de sus propiedades electrónicas intrínsecas. En los trabajos anteriormente mencionados, se asume tácitamente que las impurezas no producen cambios significativos en el gap superconductor ni en la SF. Esto parece un punto de partida razonable, pero sería

deseable no tener que usar las impurezas o defectos para generar las variaciones en la conductancia túnel local, que permiten desarrollar los métodos para estudiar las propiedades superconductoras de la muestra. En nuestro caso, sin embargo, podemos afirmar que las variaciones espaciales de $N_S(E)$ obtenidas a escala atómica son exclusivas del estado superconductor e intrínsecas de NbSe₂. Este resultado, desconocido hasta ahora, puede parecer sorprendente en un primer momento, sobre todo, si se tiene en cuenta que el rango de distancias característico de las modulaciones superconductoras está muy por debajo del valor de la longitud de coherencia ξ , que en NbSe₂ es del orden de 10 nm. De lo expuesto, es fácil deducir que estas modulaciones están relacionadas con las variaciones en la superficie de Fermi del gap superconductor. Antes de discutir esto con mayor detalle, veamos los resultados bajo campo magnético.

3.3.4. Medidas con campo magnético

3.3.4.1. Modulación intrínseca de la densidad de estados superconductor a

Debido a la presencia de vórtices, en el estado mixto aparecen variaciones espaciales de $N_S(E)$ en la escala de ξ . Como comenté antes, en NbSe₂, el gap se cierra de forma peculiar en los vórtices, dando lugar a imágenes de espectroscopía que reflejan la compleja dependencia espacial y en energía de $N_S(E)$, caracterizada por una fuerte simetría hexagonal. Además, en el centro del vórtice, $N_S(E)$ muestra la presencia de un estado localizado en el nivel de Fermi, que se desplaza a energías mayores al alejarse de núcleo distancias del orden de ξ .

Como hemos visto, sin campo magnético aplicado, $N_S(E)$ en NbSe₂ presenta una reveladora modulación conmensurada con la red atómica subyacente. Ahora, voy a discutir qué ocurre a escala atómica dentro de un vórtice, donde $N_S(E)$, junto con los estados localizados, ya varían espacialmente en un rango de distancias del orden de ξ . En la figura 3.17, se muestra de forma ilustrativa el experimento. En ella se representan dos imágenes de espectroscopía que reflejan la variación espacial de $\sigma(V)$ a 0 mV en dos regiones de tamaño bien diferente. Por un lado, en la escala de la longitud de coherencia, $N_S(E)$ varía de acuerdo con la característica simetría hexagonal ya mencionada, que se refleja en la singular forma de estrella del vórtice. Haciendo un zoom, nos centramos en una región pequeña situada cerca del núcleo de dicho vórtice, donde se realiza un estudio espectroscópico similar al discutido en las medidas sin campo magnético. Tal y como ocurre a campo cero, se observa una modulación periódica de $N_S(E)$ a escala atómica que, en esta ocasión, está, además, superpuesta a la variación debida a la presencia del vórtice. De hecho, si nos fijamos en la imagen a escala atómica, se observa un cambio gradual en la escala de color de la figura, pasando de más azul en la esquina inferior derecha a más verde en la esquina superior izquierda. Este cambio refleja la variación de $N_S(E)$ asociada al cambio de la distancia con respecto al centro del vórtice dentro de la

región pequeña. Nótese, además, que la dirección de los rayos de la estrella coincide con los ejes de alta simetría de la red atómica y por tanto, con las direcciones principales de la modulación de $N_S(E)$.

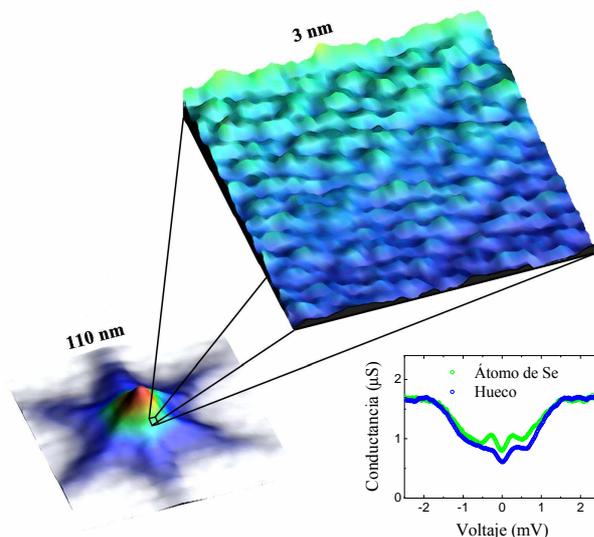


Figura 3.17: Imágenes de espectroscopía túnel tomadas a 100 mK y 0.03 T. Ambas reflejan los cambios espaciales de σ a 0 mV en un vórtice aislado y en la pequeña región marcada por el cuadrado rojo situada a unos 15 nm del centro del vórtice. Como ocurría a campo cero, $N_S(E)$ presenta una modulación conmensurada con la red atómica. En el inset, se muestra $\sigma(V)$ obtenida cuando la punta está sobre un átomo de Se o sobre un hueco.

Por otro lado, de nuevo, una correlación entre las imágenes de topografía y espectroscopía adquiridas de forma simultánea, nos permite asociar un tipo de curva diferente en función de la posición de la punta sobre un átomo de Se o sobre un hueco. En el inset de la figura 3.17, se muestran las curvas de conductancia túnel obtenidas en cada caso. Éste, es el tipo de curva característica de una región situada a una distancia del centro del vórtice de aproximadamente 1.5ξ . Como vemos, el estado localizado que aparece a 0 mV en el núcleo ya se ha desplazado a energías mayores en esta región. Como ocurre a campo cero, ambas curvas son muy parecidas, no obstante, aparecen pequeñas diferencias significativas. Imágenes de espectroscopía construidas en todo el rango de voltajes muestran variaciones de $N_S(E)$ a escala atómica, de nuevo, conmensuradas con la red y sólo para voltajes por debajo de la posición del pico de cuasipartículas. A pesar de que el comportamiento general de los resultados obtenidos bajo campo magnético es similar al observado en las medidas sin campo, como se verá a continuación, la dependencia con la energía de la amplitud de las modulaciones superconductoras es bien distinta en ambos casos.

3.3.4.2. Dependencia en energía

En la figura 3.18, se muestran imágenes de espectroscopía en las que se representa la variación espacial de $N_S(E)$, para distintos voltajes, en el vórtice y en la pequeña región a escala atómica cercana a su núcleo. A diferencia de lo que ocurre a campo cero, dentro del vórtice, sí se observan variaciones de $N_S(E)$ a escala atómica a 0 mV. Como mencioné antes, en esta imagen se aprecia de forma clara, que las modulaciones a escala atómica están superpuestas a la variación debida a la proximidad con el centro del vórtice. Además, si nos fijamos, se intuye de forma sutil la presencia de la CDW, que se confirma con la aparición de pequeños picos en su correspondiente FFT. A 0.3 mV (V_1^*), el contraste producido por las modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica aumenta, mientras que la variación de fondo debida a la proximidad al centro del vórtice es menos evidente. Ello se debe a que para voltajes mayores que 0 mV las variaciones espaciales de $\sigma(V)$ dentro del vórtice son más suaves. Por encima de V_1^* , el contraste en las imágenes comienza a disminuir hasta que casi desaparece a 0.8 mV. Sin embargo, alrededor de 1.2 mV (V_2), las modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica vuelven a aparecer de forma clara en la imagen de espectroscopía. Por encima de V_2 , de nuevo, el contraste empieza a disminuir hasta que, finalmente, desaparece por completo a voltajes por encima del pico de cuasipartículas.

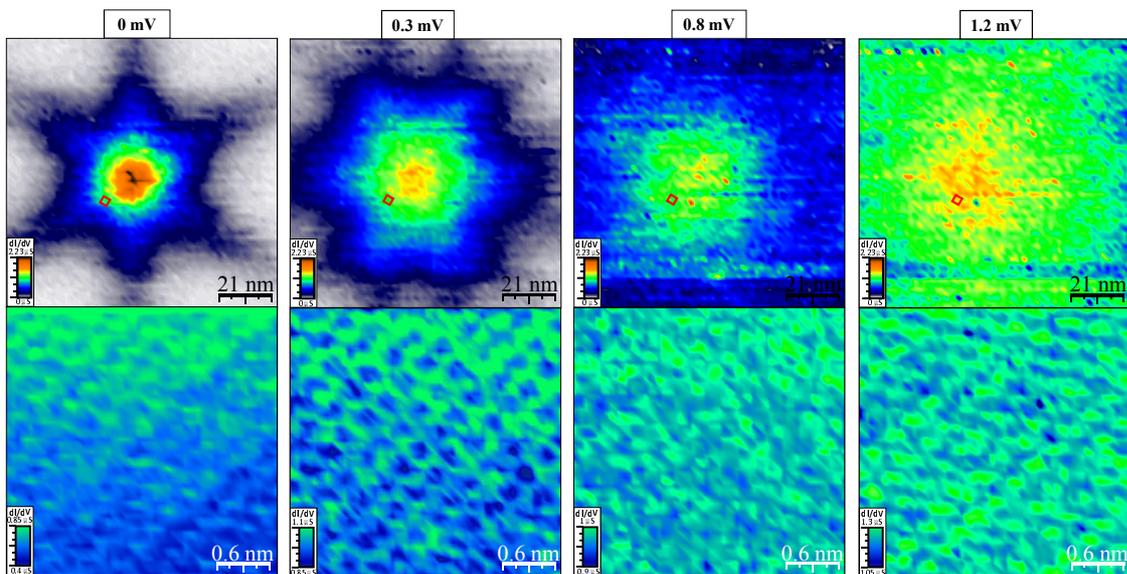


Figura 3.18: Imágenes de espectroscopía del vórtice aislado y en la pequeña región cercana a su núcleo obtenidas a partir de los cambios espaciales de $\sigma(V)$ a cuatro voltajes distintos: 0 mV, 0.3 mV, 0.8 mV y 1.2 mV. Por un lado, se observa la característica dependencia tanto espacial como en energía de $N_S(E)$ en el vórtice. Como se discute en el texto, en la pequeña región marcada con el cuadrado rojo, se observa una modulación de $N_S(E)$ a escala atómica, cuya amplitud varía en función del voltaje, siendo mayor a 0,3 mV (V_1^*) y 1.2 mV (V_2), y desapareciendo casi por completo a 0.8 mV. A diferencia de lo que ocurre a campo cero, en el centro del vórtice sí se observa una modulación de $N_S(E)$ a escala atómica.

De nuevo, analizamos la amplitud de los picos de Bragg, que aparecen en las FFT de las imágenes de espectroscopía, en función del voltaje. En la figura 3.19, se representa dicha dependencia con la energía. Como ya evidenciaban las imágenes de espectroscopía, se observa que la amplitud de la modulación superconductor se hace máxima en V_1^* y V_2 . Al igual que en el caso las medidas a campo cero, se distinguen dos valores de energía, correspondientes a V_1^* y V_2 , a los cuales aparecen variaciones periódicas de $N_S(E)$ con simetría hexagonal en el espacio real. Sin embargo, cuando se comparan estos resultados con los obtenidos a campo cero, se observa que la dependencia con la energía de las modulaciones superconductoras es sustancialmente distinta. Mientras que el aumento de contraste que aparece en V_2 es común de ambas medidas, el máximo obtenido en V_1 en los resultados sin campo se desplaza hacia voltajes más bajos (V_1^*) en el centro del vórtice. No obstante, en ambos casos, las modulaciones superconductoras están commensuradas con la red atómica, tienen un comportamiento no dispersivo con la energía y desaparecen por completo a energías por encima del valor del gap. Como discutí antes, todo ello es una fuerte evidencia de que las variaciones espaciales de $N_S(E)$ que observamos a escala atómica, son un reflejo de las propiedades superconductoras intrínsecas de NbSe₂.

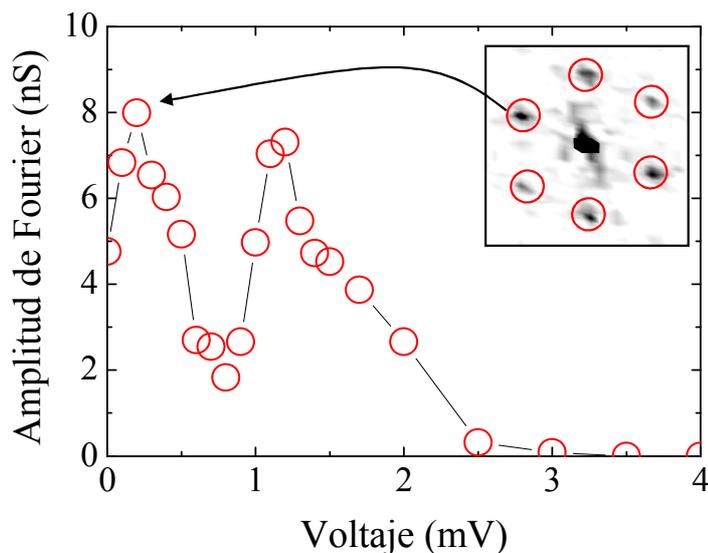


Figura 3.19: Dependencia con la energía de la amplitud de los picos de Bragg que aparecen en la FFT de las correspondientes imágenes de espectroscopía, como la que se muestra en el inset para 0.3 mV. Aparecen dos máximos en $V_1^* = \pm 0.3$ mV y $V_2 = \pm 1.2$ mV

3.3.5. Discusión de los resultados y comparación con otras técnicas

De lo expuesto hasta ahora, parece claro que la dependencia en energía de las modulaciones superconductoras observadas en nuestros experimentos, demuestra que éstas están exclusivamente asociadas a las propiedades intrínsecas del estado superconductor de NbSe₂. En este punto, voy a retomar la discusión planteada al inicio del capítulo acerca del STM como sonda del estado superconductor (sección

3.1). Si recordamos, a diferencia de lo que ocurre en uniones planas, en un STM todas las partes de la SF participan en el proceso túnel. Por ello, en el caso de superconductores anisótropos, como son los superconductores multibanda o aquellos con una distribución de valores del gap en el espacio recíproco, las curvas de conductancia túnel reflejan la contribución relativa de todos los valores del gap que se abren en la SF. Un ejemplo claro de ello es precisamente NbSe₂. Como observó por primera vez Hess en medidas de STM hace 20 años [Hess89], $N_S(E)$ en este superconductor pone de manifiesto la presencia de una distribución de gaps en el espacio recíproco. La anisotropía de sus propiedades superconductoras ha sido también evidenciada en otras medidas macroscópicas como calor específico, ARPES, dHvA o de longitud de penetración [Boaknin03, Yokoya01, Corcoran94, Fletcher07]. Dentro de este contexto, es razonable pensar que modulaciones más o menos complejas de la distribución de gaps en el espacio recíproco, se pueden reflejar en variaciones de $N_S(E)$ en el espacio real. De hecho, este resultado ha sido confirmado teóricamente mediante un modelo realizado por el profesor F. Guinea del Instituto de Ciencias de los Materiales de Madrid (ICMM) [Guillamon08]. Aunque la descripción del modelo se desarrolla con más detalle en el apéndice ??, en líneas generales y partiendo de un cálculo sencillo de la estructura de bandas y la SF de NbSe₂, se demuestra que es suficiente con considerar la existencia de una dependencia angular de la distribución de gaps en el espacio recíproco para obtener, en el espacio real, variaciones de $N_S(E)$ a escala atómica. Esta propuesta es una primera aproximación, que da lugar a resultados cualitativamente consistentes con el experimento. Queda mucho camino por recorrer para entender cuantitativamente los experimentos, pero estos cálculos demuestran que, teniendo en cuenta parámetros realistas, posiblemente se pueda usar esta técnica para obtener resultados cuantitativos precisos sobre la forma del gap en la superficie de Fermi de NbSe₂ y de otros compuestos. Como se discute en el apéndice ??, los cálculos muestran que $N_S(E)$, obtenida localmente con la punta del STM, presenta variaciones espaciales en un rango de distancias del orden del parámetro de red atómico y sólo, a energías por debajo del gap superconductor. Por tanto, las variaciones de $N_S(E)$ con simetría hexagonal observadas en las imágenes de espectroscopía reflejan una modulación hexagonal de la distribución de gaps en el espacio recíproco.

En concreto, si nos fijamos en los resultados obtenidos en las medidas sin campo magnético, como vimos, se demuestra que la amplitud de las modulaciones superconductoras presenta máximos en $V_1 = \pm 0.75$ mV y $V_2 = \pm 1.2$ mV. Ello indica que las componentes de la distribución de gaps correspondientes a 0.75 meV y 1.2 meV están moduladas en la SF de NbSe₂ con simetría hexagonal. Este resultado es directamente comparable con medidas de ARPES en las que, como ya mencioné, se obtiene, de forma directa y con gran resolución en el espacio de momentos, la distribución de gaps en la SF [Yokoya01, Kiss07]. En la figura 3.20, se muestran los resultados obtenidos por ambas técnicas. Como vemos, la distribución de gaps medida en los experimentos de ARPES presenta valores del gap similares a los obtenidos en nuestros experimentos

de STM/S (0.75 meV y 1.2 meV). Además, estos gaps están modulados en la SF con simetría hexagonal en concordancia con nuestros resultados. A pesar de la similitud, tanto cualitativa como cuantitativa, de los resultados obtenidos por ambas técnicas, nótese la diferencia en la temperatura a la que han sido realizados ambos experimentos. Mientras nuestras medidas, a 0.1 K, reflejan la distribución de gaps en el estado fundamental, los resultados de ARPES obtenidos muy cerca de T_c (a 5.3 K con $T_c=7.2$ K), podrían estar influenciados por el efecto de la temperatura. Así, por ejemplo, en ciertas partes de SF podrían estar ausentes valores del gap que, todavía, a esa temperatura no se han abierto, o en cualquier caso, que todavía no se han desarrollado hasta alcanzar su valor a temperatura cero [Rodrigo04c]. Ello explicaría porque, en medidas de ARPES, se observan valores del gap por debajo de 0.5 meV que están completamente ausentes en $N_S(E)$ obtenida en experimentos de STM/S a bajas temperaturas. Además, como ya mencioné, la temperatura del experimento podría ser la razón por la cual, en medidas ARPES no se observa un gap en la SF derivada de las bandas de Se, que sí se ha obtenido en experimentos de dHvA [Corcoran94] y de longitud de penetración [Fletcher07] a bajas temperaturas. De esta forma, podemos afirmar que nuestros resultados son la primera evidencia experimental de la simetría hexagonal de la distribución de gaps en la SF de NbSe_2 a muy bajas temperaturas, y por tanto, exenta de efectos de redondeo térmico.

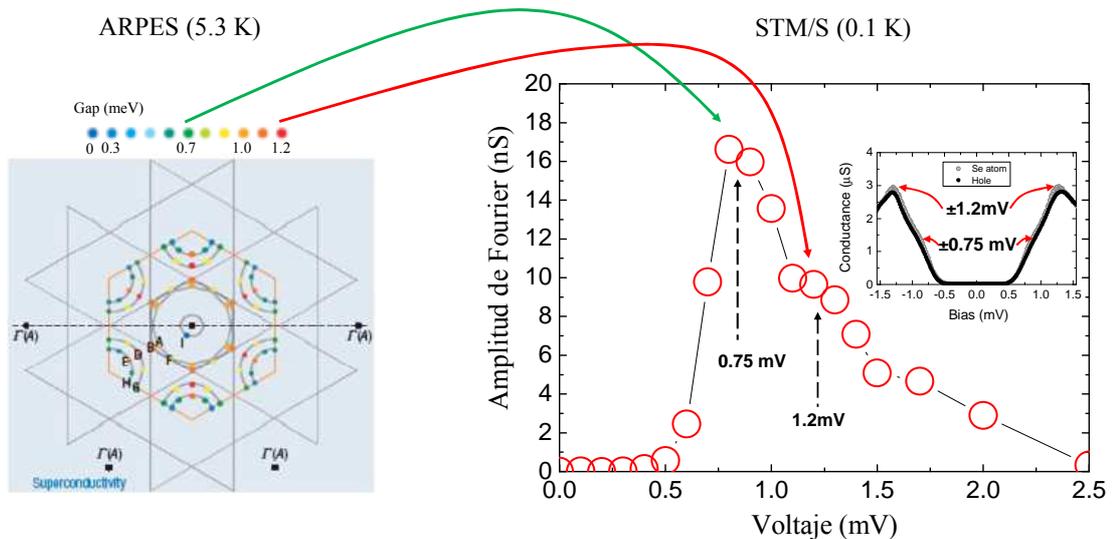


Figura 3.20: Comparación de los resultados obtenidos en medidas de ARPES (5.3 K) [Kiss07] y de STM/S (0.1 K) [Guillamon08]. Se obtienen valores similares de las componentes del gap, 0.75 y 1.2 meV, moduladas en la SF con simetría hexagonal.

La combinación de nuestros resultados con el desarrollo de un modelo teórico microscópico, más sofisticado que el presentado aquí y que permita obtener las variaciones de $N_S(E)$ a escala atómica teniendo en cuenta tanto la interacción entre punta y muestra como el conjunto de las propiedades de la SF de NbSe_2 , podría ayudar a extraer información de la estructura del gap en el espacio recíproco. Siguiendo con la comparación, la ventaja fundamental de la espectroscopía túnel sobre otras técnicas

como ARPES es, además de la temperatura a la que se puede realizar el experimento, el hecho de que se trata de una medida local. Esto es particularmente importante en los experimentos realizados bajo campo magnético. Así, a diferencia de ARPES, con STM/S es posible estudiar la distribución de gaps en el espacio recíproco de forma local en distintas posiciones con respecto a un vórtice. Por tanto, se puede obtener información acerca de la forma en la que se cierra el gap en el vórtice que, como ya he comentado, es especialmente peculiar en NbSe₂.

Del mismo modo que ocurre a campo cero, en nuestras medidas bajo campo magnético, las modulaciones de $N_S(E)$ observadas a escala atómica en una región pequeña próxima al núcleo de un vórtice, reflejan la estructura local de la distribución de gaps en el espacio recíproco. Si recordamos, en este caso (epígrafe 3.3.4), las imágenes de espectroscopía evidencian modulaciones superconductoras con simetría hexagonal que se hacen máximas a $V_1^* = \pm 0.3$ mV y $V_2 = \pm 1.2$ mV. De acuerdo con lo discutido hasta ahora, ello indica que la distribución de gaps en este punto presenta dos componentes a 0.3 meV y 1.2 meV, que están moduladas con simetría hexagonal en la SF de NbSe₂. Si comparamos estos resultados con los obtenidos a campo cero, se observa que la dependencia angular con simetría hexagonal de los distintos gaps observados, es común a ambas medidas. No obstante, aparecen diferencias en los valores relativos del gap que dan lugar a modulaciones de $N_S(E)$ en el espacio real. Así, mientras que el gap de 1.2 meV permanece igual en ambas medidas, el gap que se observa a 0.75 meV a campo cero, se desplaza a energías menores, 0.3 meV, en la pequeña región cercana al núcleo del vórtice. Estos valores relativos reflejan la forma en la que los distintos gaps que se observan a campo cero se cierran en el interior del vórtice. Así, en la pequeña región situada a una distancia de 1.5ξ del centro, el gap de 1.2 meV (V_2) no cambia con respecto a su valor a campo cero, mientras que el de 0.75 meV (V_1) ya se ha empezado a cerrar dando lugar al de 0.3 meV (V_1^* ; ver figuras 3.16 y 3.19). Por otro lado, no se puede despreciar el papel que los estados localizados que aparecen en el centro del vórtice juegan en las modulaciones superconductoras observadas en las medidas bajo campo. Como se discutió en el capítulo 1, el núcleo de un vórtice se comporta como un pozo de potencial para los estados electrónicos que hay en su interior, cuya forma está completamente determinada por la estructura del gap superconductor y la manera en la que éste varía espacialmente en la escala de ξ . Teniendo en cuenta que en este superconductor anisótropo, el gap es distinto en diferentes partes de la SF, la estructura de los estados localizados que aparecen dentro del vórtice, debe tener cierta dependencia en el espacio recíproco, siendo por tanto distinto en las diferentes bandas. Ello podría contribuir a la modulación de $N_S(E)$ observada en nuestras medidas. Un estudio con mayor profundidad requiere, por un lado, de más experimentos en distintas regiones a escala atómica con diferentes orientaciones y distancias con respecto a su centro. Por otro lado, como ya discutí en relación a los resultados obtenidos a campo cero, es necesario combinar nuestros resultados con el desarrollo de un modelo teórico microscópico para poder extraer más información acerca de la estructura del gap y los estados localizados en el espacio recíproco. No obstante, la

simetría hexagonal del gap y/o los estados localizados en el espacio recíproco observada en nuestras medidas dentro del vórtice es un resultado completamente nuevo que puede dar respuestas a preguntas abiertas en este material. De hecho, la simetría hexagonal del gap se ha utilizado como premisa en cálculos teóricos para conseguir reproducir la característica forma de estrella de los vórtices observada experimentalmente [Hayashi96]. Como discutiré en el capítulo 5, hasta nuestro estudio de las propiedades a escala local de las propiedades superconductoras de los dicalcogenuros, no se ha resuelto la controversia acerca del origen de la peculiar forma de estrella de los vórtices en NbSe₂.

Por último, hasta ahora no he mencionado la posible influencia de la CDW en las modulaciones de $N_S(E)$ observadas a escala atómica en NbSe₂. Ello se debe a que en nuestras medidas, y más concretamente en las FFT de las imágenes de espectroscopía, prácticamente no se aprecia la presencia de la CDW. Tan sólo, como vimos, en las FFT de las imágenes bajo campo a voltajes bajos, se observan sutilmente pequeños picos debidos a la CDW que en cualquier caso tienen una amplitud mucho menor que los originados por la modulación a escala atómica. Por ello, no ha sido posible seguir su comportamiento en función de la energía y por tanto, establecer una relación con la modulación de la distribución de gaps en el espacio recíproco. No obstante, y a pesar de que las escalas de energía de ambos fenómenos son bien distintas, la influencia mutua de ambos órdenes electrónicos es ya una evidencia como también discutiré en el capítulo 5. De hecho, experimentos relativamente recientes de ARPES, aunque realizados también muy cerca de T_c , han mostrado una correlación entre las direcciones en las que el gap superconductor se hace máximo y aquellas en las que aparece la CDW [Kiss07].

3.4. Conclusiones

En nuestro estudio de las propiedades superconductoras de NbSe₂ a escala atómica y muy bajas temperaturas (0.1 K), hemos observado la presencia de modulaciones de $N_S(E)$ conmensuradas con la red atómica subyacente, tanto sin campo magnético aplicado como bajo campo en una región cercana al núcleo de un vórtice. En ambos casos, las modulaciones a escala atómica no muestran dispersión en energía y desaparecen a energías por encima de valor del gap superconductor, demostrando que están exclusivamente relacionadas con las propiedades superconductoras intrínsecas de NbSe₂.

Un análisis detallado de la dependencia en energía de las modulaciones superconductoras observadas a escala atómica, permite extraer información acerca de la estructura del gap en el espacio recíproco. Así, las medidas sin campo magnético muestran que, en NbSe₂, se abren dos gaps modulados en su SF con simetría hexagonal de 0.75 meV y 1.2 meV, respectivamente. Los resultados obtenidos bajo campo magnético reflejan que la forma en la que se cierra el gap en los vórtices y aparecen estados localizados en su interior también presenta una modulación con simetría hexagonal en el espacio recíproco.

En definitiva, hemos demostrado que es posible observar variaciones espaciales de $N_S(E)$ en un rango de distancias muy por debajo de la longitud de coherencia ξ y en sistemas caracterizados por la ausencia de defectos o impurezas. Estas modulaciones intrínsecas del estado superconductor son el reflejo de la distribución de gaps en la SF del material estudiado. Ello convierte a la microscopía/espectroscopía de efecto túnel (STM/S) en la única técnica capaz de obtener información sobre la estructura del gap en el espacio recíproco a muy bajas temperaturas, bajo campo magnético y de forma local. Por tanto, el estudio de $N(E)$ superconductora a escala atómica mediante STM/S a muy bajas temperaturas se presenta como una nueva ruta para caracterizar las propiedades superconductoras intrínsecas de sistemas con cierta anisotropía en su SF.

4

Superconductividad y orden cristalino

4.1. Introducción

Como introduje brevemente en el capítulo 1, las propiedades superconductoras de un determinado sistema dependen fuertemente de la existencia de desorden en la medida en que la presencia de éste reduce el recorrido libre medio electrónico ℓ . De hecho, este fenómeno afecta de forma general a las propiedades electrónicas de los sólidos, produciendo en ocasiones cambios drásticos en su comportamiento eléctrico. Introducir desorden puede provocar, por ejemplo, que un metal se vuelva aislante [Anderson58], un semiconductor tenga un comportamiento metálico [Mott79] o incluso que aparezca superconductividad en sistemas donde este estado está ausente en el sólido ordenado [Buckel56]. La característica fundamental de los sistemas desordenados es la carencia de orden de largo alcance, y la consecuente pérdida de la periodicidad, que permite simplificar el tratamiento matemático de los sistemas cristalinos y en la cual se basa la práctica totalidad de la física del estado sólido. La descripción microscópica de sistemas desordenados es mucho más compleja. Sin embargo, en ciertas ocasiones y en primera aproximación, las propiedades electrónicas de los sólidos desordenados se pueden deducir a partir de las de los sólidos cristalinos aplicando teoría de perturbaciones [Tauc67]. No obstante, y a pesar de la dificultad, el estudio de la influencia del desorden en las propiedades electrónicas de los sólidos ha dado lugar muchos trabajos teóricos y experimentales, y todavía hoy sigue siendo un tema abierto en distintos campos, incluido el de la superconductividad.

Aquí se va a discutir un caso singular de sistema desordenado, el de los materiales amorfos con un desorden homogéneo. Los primeros estudios sistemáticos de metales amorfos fueron realizados por Buckel y Hilsch a principios de 1954 [Buckel54, Buckel56]. El objetivo de estos experimentos era investigar la influencia del desorden atómico extremo en las propiedades superconductoras de un metal. Estos estudios se realizaron en películas delgadas amorfas obtenidas a partir del enfriamiento de vapores metálicos a velocidades del orden de millones de Kelvin por segundo. Las temperaturas de transición de estas películas amorfas eran en todos los casos más altas que aquellas obtenidas en sus análogos cristalinos. Particularmente interesante fue la observación de superconductividad en Bi amorfo ($T_c \approx 6$ K), ya que el Bi cristalino es un semimetal no superconductor a presión ambiente [Buckel56]. Estos experimentos pioneros sirvieron para ilustrar que la estructura electrónica de los metales puede quedar alterada significativamente en ausencia de orden atómico de largo alcance.

Como vimos, la teoría BCS muestra que en el estado superconductor los electrones se mantienen débilmente unidos gracias a que la interacción atractiva entre ellos mediada por fonones excede ligeramente a su repulsión coulombiana [BCS57]. En un sistema desordenado las funciones de onda de los electrones ya no pueden ser descritas por ondas de Bloch, de forma que el momento del electrón \mathbf{k} deja de ser un número cuántico bien definido [Tauc67]. Además, la idea de fonón como modo cuantizado de la vibración de la red cristalina parece cuanto menos cuestionable y nociones utilizadas en los cristales como el de zona de Brillouin (ZB) pierden todo su sentido [Johnson82]. La descripción del comportamiento de los electrones, los fonones y la interacción entre ambos es, como hemos visto, y como se extrae directamente de la teoría BCS, crucial para explicar la naturaleza microscópica de la superconductividad. Debido a la ausencia de orden a largo alcance y a que un metal amorfo puede considerarse un material isótropo en cualquier escala de longitud mayor que unas pocas distancias atómicas, las funciones de onda de los electrones se pueden expresar en términos de combinaciones lineales de ondas planas, con vectores de ondas isotrópicamente distribuidos. Esto es una simplificación enorme, puesto que los electrones se tratan casi como electrones libres con la particularidad de que el recorrido libre medio ℓ es muy pequeño, llegando a ser incluso del orden de la distancia interatómica [Johnson82]. Por otro lado y como he comentado antes, los fonones en un amorfo no representan modos cuantizados de vibración de la red cristalina puesto que ésta no existe, sino que describen oscilaciones atómicas localizadas que también se propagan. Diferentes estudios y simulaciones teóricas en sistemas sin orden cristalino han mostrado que el desorden parece aumentar la densidad de estados para fonones de baja energía [Johnson82]. En general, se muestra que la densidad de estados de los fonones en amorfos es similar a la de sistemas cristalinos pero mucho más suave, sin mostrar apenas los cambios abruptos en función de la energía que aparecen en los sólidos cristalinos debido a la ZB [Poon78]. Por último y con respecto al acoplamiento entre electrones y fonones, en sistemas amorfos, la interacción electrón-fonón-electrón responsable de la superconductividad de acuerdo con la teoría BCS, no está sujeta a la conservación del

momento como ocurre en sistemas cristalinos. Esto implica que en un amorfo los estados finales permitidos son muchos más que en un cristal y por tanto, aumenta la probabilidad de formar pares de Cooper [Johnson82]. Además, se ha argumentado que el incremento de la contribución de los fonones de baja frecuencia, inducido por la presencia de desorden, da lugar a un aumento de la constante de acoplamiento electrón-fonón, de forma que los materiales amorfos deberían comportarse como superconductores de acoplamiento fuerte [Bergmann73]. Sin embargo, distintos resultados experimentales en metales de transición en estado amorfo han mostrado que su comportamiento queda perfectamente descrito de acuerdo a la teoría BCS dentro de la aproximación de acoplamiento débil [Johnson82]. Esto demuestra que aunque la presencia de desorden tienda a aumentar la constante de acoplamiento electrón-fonón, este aumento es relativo y los superconductores amorfos pueden ser de acoplamiento débil o fuerte dependiendo del material.

Las diferencias en el comportamiento de las propiedades superconductoras de un metal asociadas a su ordenamiento atómico (cristalino o amorfo), se deben en parte a que, como he comentado antes, el modelo de electrones casi libres proporciona una buena descripción de la densidad de estados $N(E)$ en un metal amorfo. Las desviaciones de $N(E)$ en un metal cristalino con respecto al modelo de electrones libres son debidas, principalmente, a la influencia de las fronteras de la primera ZB en el tamaño y la forma de la superficie de Fermi (SF). Así, por ejemplo, se ha observado que la estructura de múltiples subbandas de tipo d que aparece en metales de transición cristalinos es sustituida por una banda con un único máximo ensanchado para el caso amorfo, produciéndose un aumento de $N(E)$ cerca del nivel de Fermi, que es relacionado con el incremento de T_c observado experimentalmente en superconductores amorfos [Schroeder78]. Por tanto, los detalles estructurales en $N(E)$, que surgen a causa de la interacción entre la SF y la ZB en los materiales cristalinos, son suavizados por el desorden. Hablando de forma aproximada, en un sistema desordenado, la SF en el espacio \mathbf{k} se redondea una cantidad $\Delta\mathbf{k} \approx \hbar/\ell$ [Johnson82]. Por ello, es razonable afirmar que debido a la ausencia de orden atómico, la fenomenología superconductoras que se puede esperar en superconductores desordenados y amorfos puede ser mucho más sencilla que la presente en sus análogos cristalinos [Johnson82].

En este sentido, tan sólo dos años después de la publicación de la teoría BCS (1957), Anderson predijo, en su estudio sobre la superconductividad en el límite sucio, que en el caso de superconductores puros con un gap anisótropo, el efecto de añadir desorden uniformemente al sistema era destruir la anisotropía, dando lugar a un gap isótropo [Anderson59]. La primera evidencia experimental de la predicción teórica de Anderson fue mostrada por P. L. Richards dos años más tarde en 1961 [Richards61]. En sus experimentos espectroscópicos, mostró que el Sn puro presentaba un gap muy anisótropo, resultado esperado en acuerdo a su compleja SF. Richards demostró que, al añadir impurezas de In al Sn, la anisotropía del gap desaparecía por completo obteniendo un gap isótropo independiente de la orientación en que se realizaba la medida. Un caso

particular de superconductividad anisótropa es como hemos visto la superconductividad multibanda. Distintos experimentos en MgB_2 , han mostrado que introducir desorden en un superconductor de dos bandas provoca un incremento del scattering interbanda, que produce una mezcla de los dos gaps superconductores dando lugar a un sólo gap isótropo [Martinez03]. Por tanto, podemos esperar que sistemas superconductores uniformemente desordenados, como es el caso de los materiales amorfos, estén caracterizados por ser superconductores *sucios*, marcados por la presencia de un gap isótropo exento de efectos de anisotropía propios de los sistemas cristalinos.

En este capítulo voy a describir la caracterización de las propiedades superconductoras a escala local de dos sistemas bien diferentes de acuerdo a lo expuesto hasta ahora. Por un lado, un superconductor amorfo nanofabricado mediante la técnica de depósito inducido por haz de iones focalizados, cuyo principal componente metálico es W. Como veremos, este superconductor amorfo presenta una densidad de estados que demuestra la existencia de un gap superconductor isótropo, que, además, se ajusta perfectamente a la teoría BCS para el caso sencillo de un superconductor onda s. Por otro lado, presentaré los resultados obtenidos en el superconductor cristalino 2H-NbS_2 , miembro de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición. En este caso, la densidad de estados superconductor evidencia, por primera vez en este material, el carácter multibanda de sus propiedades superconductoras en correspondencia con su SF anisótropa.

4.2. Nanodepósitos amorfos de W: Superconductividad isótropa

4.2.1. Nanodepósito por haz de iones focalizados

Los depósitos de W fueron nanofabricados en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) utilizando un sistema comercial "haz dual" (Zaragoza Nova 200 Nanolab de FEI) que integra una columna de emisión de haz de iones de Ga^+ y otra de emisión de haz de electrones (ambas hasta 30 keV). Este sistema permite nanodepositar materiales de forma controlada en la escala nanométrica sin necesidad de utilizar plantillas o máscaras imprescindibles para otras técnicas. Por tanto, este método de nanodepósito tiene muchas aplicaciones en nanotecnología y en la industria basada en semiconductores, entre las que podemos destacar la reparación de circuitos integrados y máscaras para litografía [Matsui96], la fabricación de estructuras tridimensionales [Puers01], la creación de nanodispositivos electrónicos [deMarco04], la protección de la superficie de muestras para posteriores análisis de cortes transversales [Gianuzzi05], etc.

El proceso de depósito inducido por haz de iones focalizados (IBID, de las siglas en inglés Ion Beam Induced Deposition) se muestra de forma esquemática en la figura 4.1. En este sistema, las columnas de iones y electrones están colocadas formando un

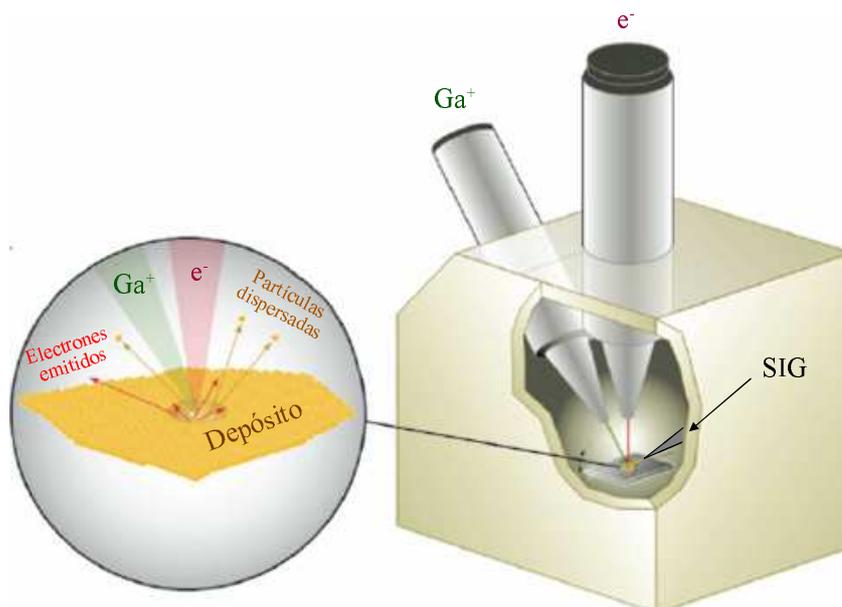


Figura 4.1: Diagrama esquemático del sistema experimental de “haz dual” con las columnas de haz de electrones e iones y el sistema de inyección de gas precursor (SIG). En el zoom se muestra la interacción entre la muestra y los haces de iones y electrones [IBID].

ángulo de 52° , con un punto de coincidencia a 5 mm desde el polo de la columna de electrones. Para la realización del depósito, se utiliza un sistema de inyección de gas automatizado (SIG), que introduce en la cámara de vacío un gas, llamado gas precursor, cuyas moléculas contienen el material que va a ser depositado. El extremo del inyector del SIG se coloca a unas $150 \mu\text{m}$ en el eje z y a unas $50 \mu\text{m}$ en la dirección x/y de la región donde se quiere realizar el depósito. El SIG se pre-calienta unos 10 minutos antes de que empiece el proceso y se mantiene a unos 50°C durante el depósito. En el proceso de crecimiento por depósito (IBID), las moléculas del gas precursor fluyen desde el inyector del SIG hacia el sustrato absorbiéndose en él. Al mismo tiempo, un haz de iones de Ga^+ de tamaño nanométrico, realiza un barrido en la región de interés siguiendo un patrón previamente establecido y rompiendo a su paso las moléculas del gas precursor. El mecanismo propuesto para explicar el depósito es el modelo de colisión en cascada, donde los iones al impactar con el sustrato transfieren energía a los átomos de la superficie, descomponiendo las moléculas del gas precursor y formando así el nanodepósito [Ro94]. Además, los electrones secundarios que alcanzan la superficie de la muestra juegan un papel importante en el proceso [Lipp96]. El uso combinado de las técnicas de obtención de imágenes (mediante electrones secundarios o los electrones dispersados) y de crecimiento local (IBID), permite depositar de forma flexible y precisa en la región elegida, controlando con gran precisión el tamaño lateral y el espesor del depósito. En nuestro caso, para realizar el nanodepósito amorfo de W, se utiliza como gas precursor hexacarbonil de wolframio, $\text{W}(\text{CO})_6$. Cuando las moléculas del

gas precursor son orgánicas, el carbono está presente en la composición del depósito, lo cual es relevante para sus propiedades físicas y químicas. Además de C y W, el nanodepósito contiene Ga procedente del haz de iones y una pequeña cantidad de O. Las concentraciones de los distintos constituyentes pueden variar ligeramente en función de las condiciones del proceso de nanodepósito. En este caso, los nanodepósitos de W se obtuvieron seleccionando la energía y la corriente del haz de iones de Ga^+ a 30 keV y 1 nA, respectivamente.

Mediante esta técnica de depósito asistido por haz de iones (IBID), se han podido realizar depósitos de diferentes metales, tales como Au, Pt, W y Cu, que han sido usados en distintas aplicaciones en nanotecnología [Gianuzzi05, Ro94, Lipp96, Ratta93, Bannerjee93, Lin03]. Entre los materiales depositados con IBID, los nanodepósitos de W se han caracterizado por presentar superconductividad a bajas temperaturas. Esta propiedad fue mostrada, recientemente y por primera vez, en un trabajo de Sadki et al. [Sadki04], en el cual presentaban valores para la temperatura de transición superconductor T_c y el campo crítico H_{c2} relativamente altos (de hasta 5.2 K y 9 T, respectivamente) acompañados de una resistividad residual ρ_n elevada (varios cientos de $\mu\Omega\text{cm}$). En particular, el valor T_c en estas muestras es considerado especialmente elevado ya que su principal componente metálico, W, en estado cristalino y sin impurezas, tiene una T_c tres órdenes de magnitud menor (15.4 mK). Trabajos anteriores en películas amorfas de W, obtenidas a 4.2K mediante el enfriamiento de sus vapores metálicos a millones de K por segundo, ya mostraban valores de T_c de hasta unos 3.5K [Collver73]. En estos trabajos se observó además, que después de calentar hasta 300K las películas depositadas a 4.2K, T_c caía de 3.5K al valor asociado a W cristalino (15.4 mK). Este resultado demostró que la amorficidad es una condición necesaria para el aumento de T_c en las películas de W. En el caso de los nanodepósitos crecidos mediante IBID, dicho incremento de T_c es aún mayor. De acuerdo con Sadki et al. [Sadki05] y más recientemente con el trabajo de Wuxia et al. [Wuxia08], a este resultado contribuye de forma importante la presencia de C y/o Ga en la composición del mismo.

4.2.2. Estudio previo mediante otras técnicas

Antes del estudio de las propiedades superconductoras mediante STM/S, los nanodepósitos de W fueron caracterizados en el INA usando diferentes técnicas, que pusieron de manifiesto tanto la homogeneidad en su composición como la presencia de superconductividad.

Mediante microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX, Energy Dispersive X-Ray microanalysis) se estudió la composición química de los nanodepósitos, utilizando un sistema comercial (Oxford INCA 200 EDX) cuyo detector se sitúa próximo a la muestra. El análisis por EDX mostró un alto contenido de W ($40 \pm 7\%$), responsable del carácter metálico del nanodepósito [Ratta93]. La presencia de C ($43 \pm 4\%$), Ga ($10 \pm 3\%$) y O

($7 \pm 2\%$) no es despreciable. En nuestro caso, las muestras son depositadas con el haz de iones a 30 keV y tienen en su composición concentraciones de los diferentes constituyentes similares a aquellas obtenidas, de forma independiente por otros grupos, bajo las mismas condiciones [Sadki04, Sadki05, Luxmoore07, Spoddig07].

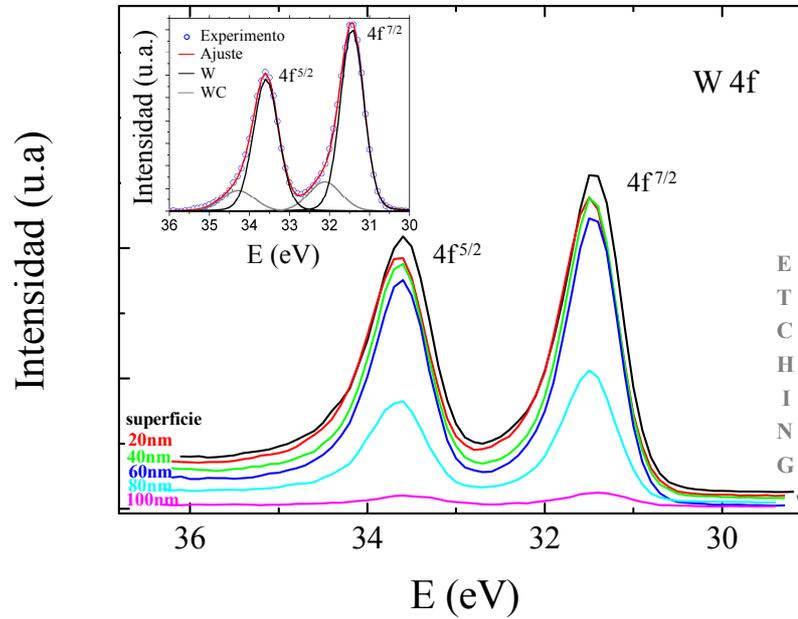


Figura 4.2: Estudio en función del espesor del espectro XPS W 4f. Se muestran varios perfiles espectrales después de un proceso de ataque de la superficie realizado cada 20 nm. En el inset, se muestra un ajuste típico (línea roja), donde las líneas negra y gris son las componentes en las cuales se descompone el espectro (W y WC respectivamente) y los círculos los datos experimentales. La proporción entre las dos especies (en promedio $W/WC = 5.2 \pm 0.5$) se mantiene aproximadamente constante en función del espesor del nanodepósito.

El estudio de la composición química de estos nanodepósitos, se completó mediante un análisis de la concentración de los distintos elementos en función del espesor. Para ello, se combinó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) con un proceso de ataque de la superficie mediante bombardeo iónico. Las medidas de XPS se realizaron con un equipo comercial (Axis Ultra de Kratos) en una cámara de ultra alto vacío y el ataque de la superficie mediante un haz de iones de Ar a 5 kV, con una densidad de corriente de 0.15 A/m^2 . Las muestras utilizadas, tenían un tamaño $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}$ y fueron depositadas sobre un sustrato de silicio bajo las mismas condiciones que las empleadas en el caso de los depósitos analizados por EDX y los estudiados mediante STM/S. En la figura 4.2, se muestra el espectro XPS de W 4f en función del espesor cada 20 nm. Cada curva tiene dos picos asociados a los niveles $4f^{7/2}$ y $4f^{5/2}$, que aparecen a energías de 31.4 eV y 33.5 eV, respectivamente. El ajuste de una de estas curvas se muestra en el inset de la figura 4.2 y se obtiene como resultado de la combinación de dos componentes asociadas a W metálico (línea negra) y a carburo de wolframio WC (línea gris) [Luthin00, Xu07]. La relación entre las contribuciones de las

dos especies en las cuales se descompone el espectro es de $W/WC = 5.2 \pm 0.5$. Además, cada una de estas componentes tiene a su vez dos picos correspondientes a los niveles $4f^{7/2}$ y $4f^{5/2}$, que, como sucede en el espectro experimental, están separados por una energía de 2.1 eV. El estudio realizado en función del espesor, muestra que tanto la relación entre ambas especies (W/WC) como la separación entre las componentes $4f^{7/2}$ y $4f^{5/2}$ se mantiene constante. Estos resultados demuestran que la composición de los nanodepósitos de W es muy homogénea y no varía en función del espesor, manteniendo en promedio los valores de concentración dados anteriormente en el análisis por EDX [Guillamon08b].

También, se realizaron estudios mediante espectroscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy), usando el sistema FEG TEM Jeol 1010 con 200 kV, sobre un nanodepósito de W de 20 nm de espesor crecido directamente sobre una rejilla TEM. El resultado se muestra en la figura 4.3, donde se observa que el depósito es muy homogéneo a escala nanométrica, sin ningún tipo de periodicidad asociada al orden cristalino. Esto se confirma en la transformada de Fourier mostrada en el inset de la figura 4.3, que no presenta ningún pico asociado a la presencia de orden cristalino o policristalino, demostrando que se trata de un material amorfo.

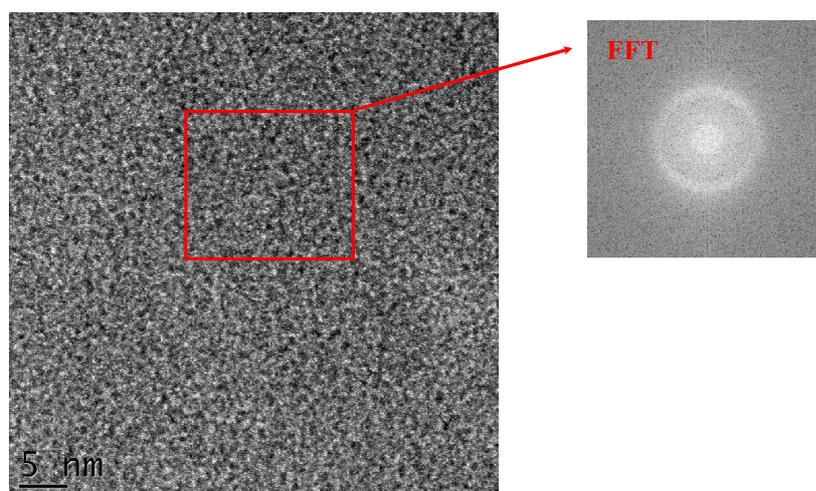


Figura 4.3: Imagen TEM del nanodepósito de W crecido mediante haz de iones de Ga^+ con una energía de 30 keV. La transformada de Fourier (FFT) de la región señalada por un cuadrado rojo en la imagen, muestra la naturaleza amorfa del nanodepósito.

Además, se realizaron medidas de transporte en las que se estudió la dependencia de la resistividad en función de la temperatura. Para ello, se utilizó un nanodepósito de W de $2\mu m$ de ancho y 900 nm de espesor, crecido sobre cuatro bandas de Al utilizadas para medir a cuatro terminales (inset figura 4.4). En el inset superior de la figura 4.4, se muestra la variación completa de la resistividad con la temperatura medida desde 300 K. Como se observa, la resistividad en el estado normal o resistividad residual ρ_n no varía prácticamente con la temperatura, manteniéndose constante en

torno a un valor de $2.75 \mu\Omega\text{m}$ hasta que, en la región de bajas temperaturas, aparece la transición superconductor. En la figura 4.4, se muestra en detalle la dependencia con la temperatura de la resistividad en torno a la transición. Definiendo la temperatura crítica en el punto donde la resistividad es un 90 % del valor residual ρ_n , se obtiene un valor para la temperatura de transición superconductor de 5.5 K. Este resultado es similar al obtenido en trabajos anteriores con nanodepósitos de W crecidos en las mismas condiciones [Sadki04].

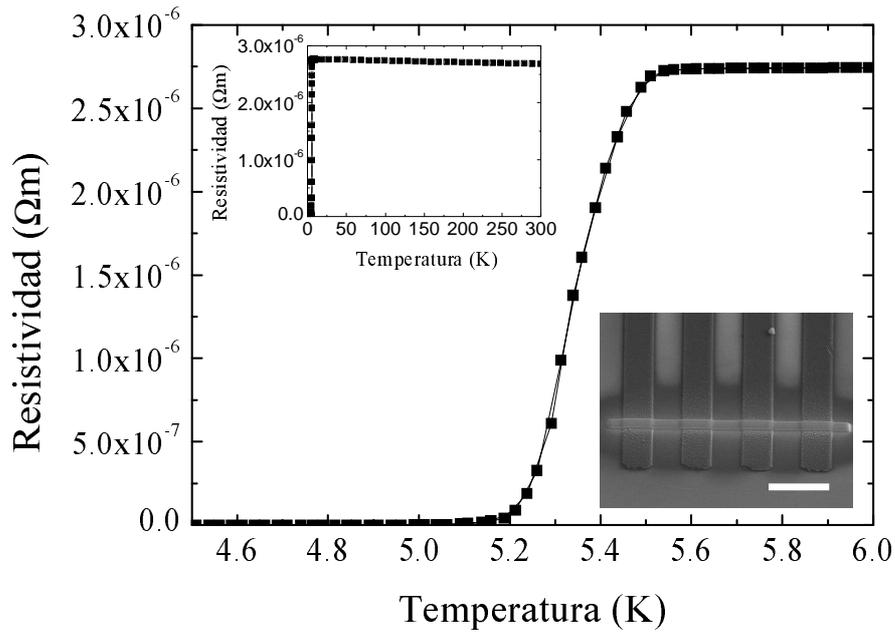


Figura 4.4: Resistividad frente a la temperatura en la región de la transición superconductor. La dependencia completa desde 300 K se muestra en el inset superior. En el inset inferior presentamos una fotografía del nanodepósito de W utilizado en las medidas de resistividad, donde la escala corresponde a $10 \mu\text{m}$.

4.2.3. Estudio mediante STM/S

En la figura 4.5a, presento dos imágenes de la muestra utilizada en las medidas de STM/S, tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). La imagen de la izquierda ofrece una vista general de la muestra, que consiste en un sustrato de silicio sobre el que se evaporó una película delgada de Au/Pd de unos 160 nm de espesor. De esta forma, se consigue tener un sustrato conductor imprescindible para las medidas de STM/S. Sobre la película de Au/Pd, se crecieron tres nanodepósitos de W con un espesor de 200 nm y un tamaño lateral de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ (imagen izquierda de la figura 4.5a). Desde la fabricación de la muestra en el INA hasta que se montó en el STM instalado en el criostato de dilución, transcurrieron dos días en los que ésta se mantuvo en condiciones ambiente. En la figura 4.5b, presento una

fotografía tomada durante la preparación del experimento, en la que se observa como se trató de colocar la punta de Au, cuidadosamente y con la ayuda de un microscopio óptico, sobre uno de los nanodepósitos. Gracias a la estabilidad mecánica del STM y del sistema experimental en su conjunto, la posición de la punta no cambia durante el proceso de enfriamiento del criostato, de manera que a bajas temperaturas sigue estando sobre el nanodepósito de W.

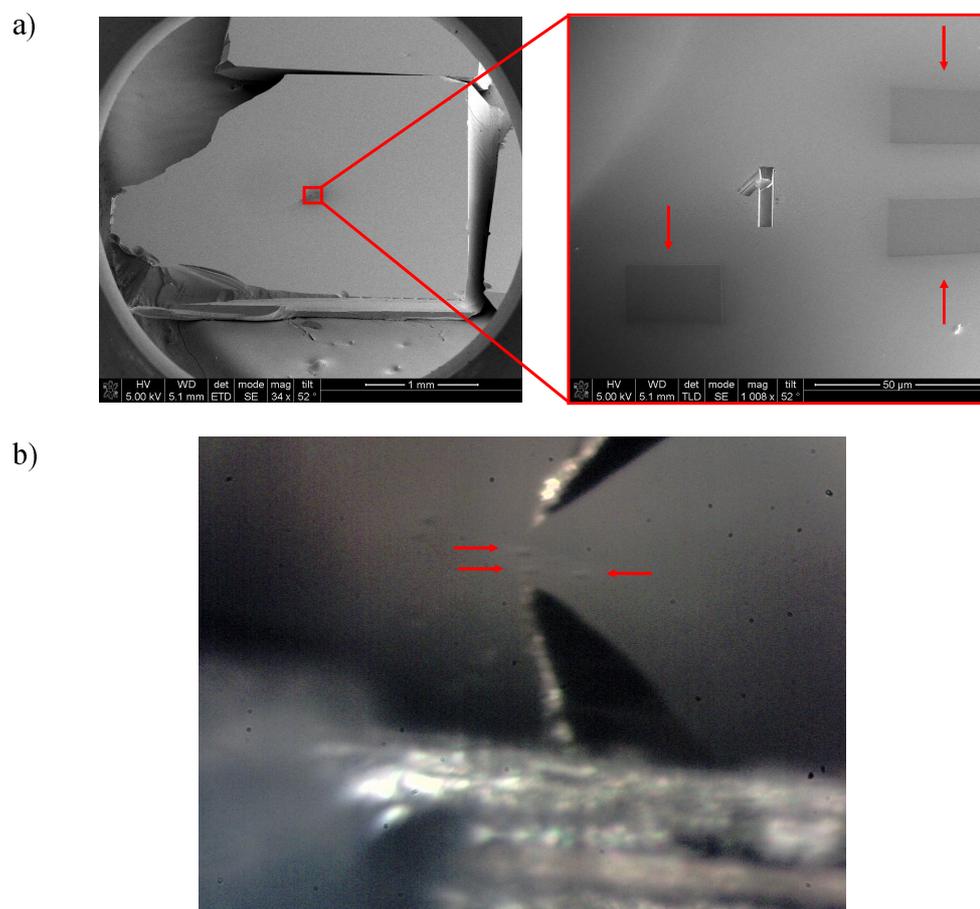


Figura 4.5: a) Imágenes tomadas con microscopía electrónica (SEM) de los nanodepósitos de W sobre una película de Au. En la imagen de la izquierda se presenta una vista general y en la imagen de la derecha un zoom en la zona donde se encuentran los tres nanodepósitos, y un “1” dibujado con el cañón de iones para ser utilizado como punto de referencia. b) Fotografía tomada a través del ocular de un microscopio óptico que muestra la posición de la punta de Au y su reflejo, sobre uno de los nanodepósitos de W.

Los nanodepósitos de W se caracterizan por tener una superficie con excelentes cualidades espectroscópicas. En condiciones túnel, se obtienen valores de la función de trabajo de unos pocos eV, indicando que la superficie es uniforme y limpia. Como consecuencia, las curvas de conductancia túnel y las imágenes de topografía son completamente reproducibles e independientes de la corriente túnel.

4.2.3.1. Caracterización de la topografía

Los nanodepósitos de W tienen una superficie plana desde el punto de vista de los estudios por STM/S. Ello permite hacer imágenes de topografía en áreas que cubren el rango máximo de barrido (varias μm^2). En la figura 4.6, muestran una imagen típica de topografía obtenida a 100 mK. Como se observa, la superficie se caracteriza por la presencia de grandes regiones planas con una corrugación del orden del nanómetro o por debajo y un área de varios nm^2 . Estas regiones planas están separadas entre sí por surcos o depresiones lineales, marcados en la imagen mediante líneas rojas punteadas y representados de forma esquemática en la figura 4.6. Los surcos, característicos de la superficie de estas muestras, tienen una profundidad que varía entre 5 y 10 nm y son prácticamente la única fuente de rugosidad que aparece en los nanodepósitos de W. Por ello, podemos afirmar que la corrugación total de la superficie varía entre el 2% y el 5% del espesor total de la película (200 nm) [Guillamon08b].

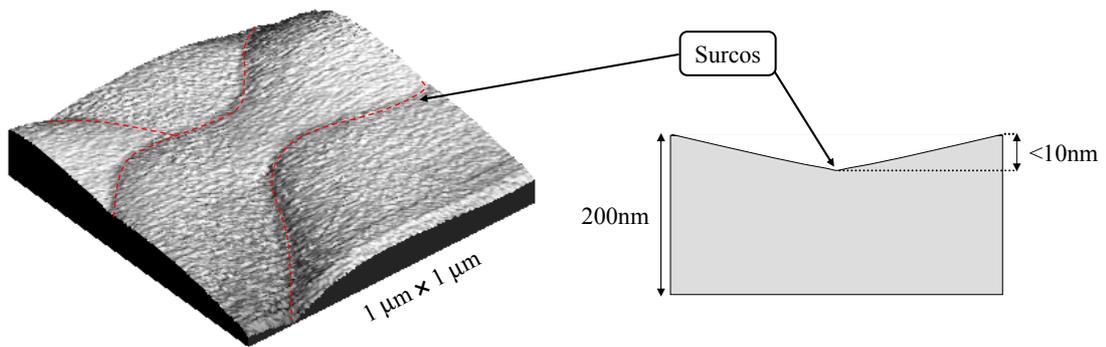


Figura 4.6: Imagen de topografía típica en el nanodepósito de W de tamaño $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Las líneas rojas punteadas señalan los surcos característicos que se encuentran en la superficie y que se representan de forma esquemática en el dibujo de la derecha. Los surcos tienen una profundidad máxima de unos 10 nm (5% del espesor de la película).

4.2.3.2. Densidad de estados superconductora

Superconductividad isotrópica

Como se ha comentado, las condiciones túnel en la superficie de los nanodepósitos de W son excelentes y las curvas de espectroscopía túnel medidas a bajas temperaturas reflejan la presencia de superconductividad. En la figura 4.7 muestran una curva típica de conductancia túnel frente a voltaje obtenida a 100 mK. A esta temperatura, la conductancia túnel es una medida directa de la densidad de estados superconductora $N_S(E)$ de la muestra (ver ecuación 2.13). Como se observa en la figura 4.7, $N_S(E)$ se ajusta perfectamente a la teoría BCS para el caso sencillo de un superconductor isotrópico, con un valor del gap superconductor $\Delta = 0.66$ meV (línea roja) [Guillamon08b]. Además, la densidad de estados electrónica es despreciable en torno al nivel de Fermi. Ello demuestra

la ausencia de una capa metálica, no superconductora, en la superficie. Esto es así, ya que la presencia de dicha capa metálica, incluso con un espesor bastante menor que la longitud de coherencia, produce por efecto de proximidad una $N_S(E)$ cuya forma es cualitativamente diferente de la esperada de acuerdo con la teoría BCS y por tanto, de la observada en nuestros experimentos [Gupta04]. La reproducibilidad de las imágenes y la obtención de funciones de trabajo elevadas evidencian, también, la ausencia de capas aislantes en la superficie. Todo ello demuestra que la superficie de los nanodepósitos está libre de óxidos o cualquier tipo de contaminación que afecten en la medida de las curvas de conductancia túnel. Por otro lado, $N_S(E)$ obtenida en nuestras medidas no presenta efectos de ensanchamiento del pico de cuasipartículas, que aparecen como consecuencia de la existencia de anisotropía o de una distribución de valores del gap superconductor en la superficie de Fermi. Tal y como comenté en la introducción de este capítulo, este resultado está en acuerdo con el comportamiento esperado para el caso de superconductores amorfos.

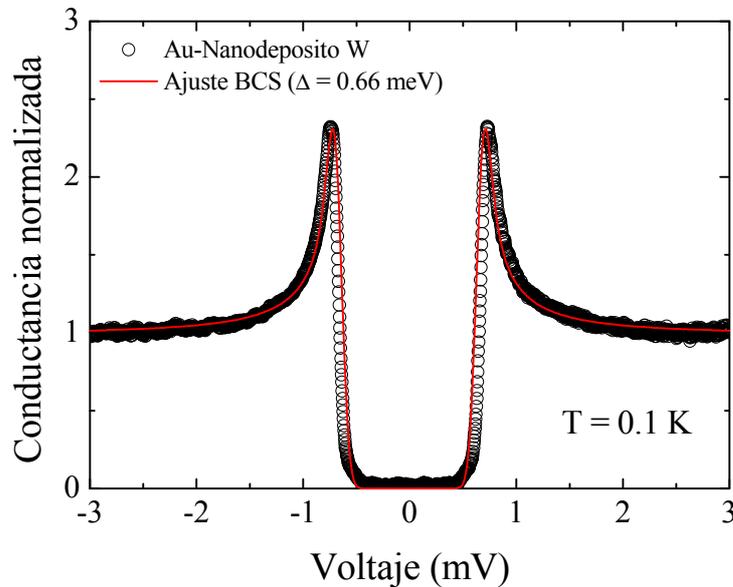


Figura 4.7: Curva de conductancia túnel frente a voltaje encontrada sobre toda la superficie del nanodepósito de W a 100 mK. La línea roja es el ajuste obtenido de la teoría BCS usando $\Delta = 0.66\text{meV}$.

Homogeneidad

Una de las características más sobresalientes de los nanodepósitos de W es la homogeneidad de $N_S(E)$ en su superficie. Como se muestra en la figura 4.8, en regiones de cientos de nm^2 , hemos observado variaciones del gap superconductor casi inapreciables, estando siempre por debajo del 2% de su valor.

La homogeneidad espacial de $N_S(E)$ también caracteriza los estudios espectroscópicos a escala atómica. En ocasiones, imágenes de topografía tomadas en la escala de unos pocos nanómetros muestran grupos de átomos con cierto desorden, poniendo de manifiesto

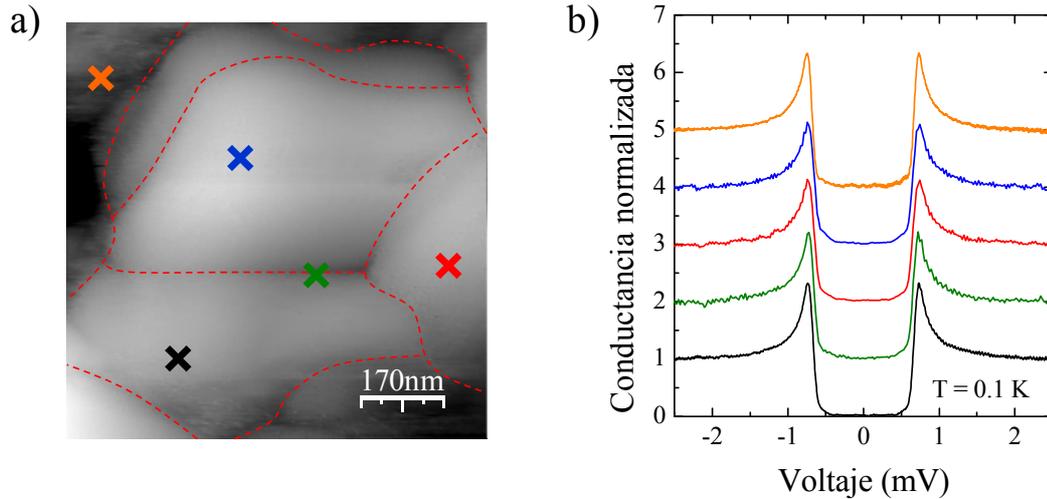


Figura 4.8: a) Imagen de topografía de $870 \times 870 \text{ nm}^2$ en una región donde la densidad de estados superconductor es homogénea en toda la superficie. Las líneas rojas marcan la posición de los surcos superficiales característicos en los nanodépósitos y las cruces de colores los puntos donde se tomaron las curvas de espectroscopía túnel mostradas en b) y desplazadas en el eje vertical para una mayor claridad. Las curvas de conductancia presentan variaciones del gap superconductor por debajo del 2 % de su valor.

la naturaleza amorfa de este superconductor (figura 4.9a) [Guillamon08b]. Debido a la alta densidad de estados electrónica del W, es razonable pensar que, en nuestro caso, estemos observando probablemente átomos de W o pequeños conglomerados de WC. Las imágenes de espectroscopía realizadas en estas regiones, a voltajes por debajo del pico de cuasipartículas, muestran que las variaciones espaciales de $N_S(E)$ están por debajo del 2 % de su valor, tal y como sucede en regiones de mayor tamaño (figura 4.9b). Las transformadas de Fourier de las imágenes de espectroscopía evidencian que dichas modulaciones no presentan periodicidad alguna. Este resultado está en contraposición con el comportamiento de $N_S(E)$ observado en NbSe₂ a escala atómica. En el capítulo 3, se discutió la existencia de modulaciones intrínsecas de $N_S(E)$ a escala atómica en NbSe₂, reflejando la anisotropía del gap presente en la SF de este superconductor. Por ello, la homogeneidad espacial de $N_S(E)$ a escala atómica en los nanodépósitos de W es una prueba evidente del carácter isótropo de sus propiedades superconductoras. Además, establece un punto de referencia que permite señalar, aún con más contundencia, a la anisotropía del gap en la SF de NbSe₂ como culpable de las variaciones periódicas de $N_S(E)$ observadas a escala atómica en nuestros experimentos.

De lo discutido hasta ahora, parece claro que este superconductor amorfo, a pesar de ser un sistema desordenado y con una composición tan peculiar, se comporta mejor, desde el punto de vista de los estudios por espectroscopía túnel local por STM, que muchos sistemas cristalinos ordenados. Asimismo, esta cualidad le distingue de otros sistemas amorfos estudiados con STM/S, en los que se ha observado una alta inhomogeneidad de las propiedades superconductoras en la superficie, llegando incluso

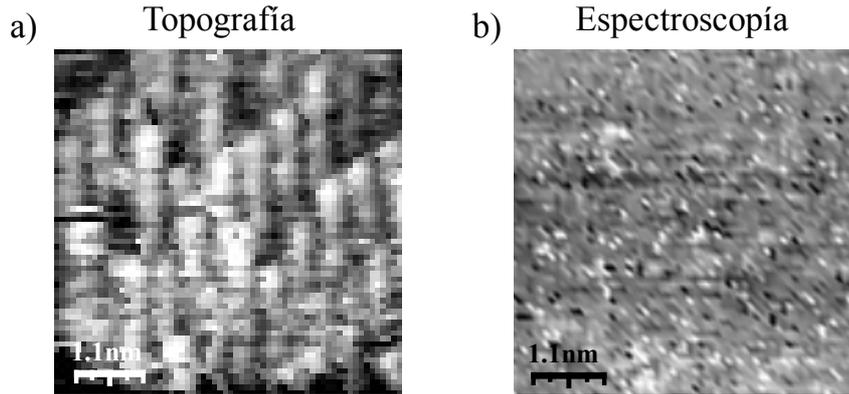


Figura 4.9: a) Imagen de topografía a escala atómica tomada a 0.1 K en los nanodépósitos de W, que muestra la aparición ocasional de regiones con una distribución de átomos con cierto desorden en la superficie. b) Imagen de espectroscopía, en la misma región que a), construida a partir de la conductancia túnel en el voltaje al que se observa el pico de cuasipartículas. Las imágenes a otros voltajes son similares. Esta imagen muestra variaciones espaciales aleatorias de $N_S(E)$ por debajo de unos pocos % de su valor, poniendo de manifiesto el carácter isótropo de las propiedades superconductoras de los nanodépósitos de W.

a aparecer regiones con un comportamiento no superconductor [Ecoffier04]. En muchos de estos superconductores es necesario evaporar una película delgada de Au sobre su superficie para evitar la formación de óxidos aislantes, sin la cual las condiciones túnel son deficientes y los experimentos de STM/S inviables [Baarle02, Baarle03, Nishizaki03]. En este caso, las curvas de conductancia túnel medidas sobre la capa de Au reflejan la presencia de superconductividad por efecto de proximidad, sin embargo, no proporcionan información directa de las propiedades superconductoras intrínsecas de la muestra. Por ello, podemos decir que el elemento diferencial que distingue al superconductor estudiado aquí del resto de sistemas amorfos con características similares, es la presencia de una superficie homogénea y metálica, que está libre de óxidos aislantes, o con propiedades metálicas diferentes. Además, las propiedades superconductoras observadas por STM parecen reflejar las propiedades del interior de la película.

Por otro lado, me gustaría señalar que una característica común de los sistemas desordenados es la presencia de valores elevados de resistividad residual, estando en todos los casos muy cerca de la transición al estado aislante o límite de localización de Anderson. En su teoría de localización, Anderson predijo que al reducir suficientemente el recorrido libre medio electrónico ℓ en un metal ($k_F \ell < 1$), los electrones se localizan al bajar la temperatura y el metal pasa a tener un comportamiento aislante [Anderson58]. En el caso concreto de materiales superconductores, la competición entre los fenómenos de localización y superconductividad, ha dado lugar a muchos trabajos experimentales y teóricos [Kapitulnik85, Wu94]. Los nanodépósitos de W, por su características, se encuentran muy cerca del límite de Anderson. Distintos trabajos han discutido el posible origen de la transición superconductor-aislante en el caso de este

superconductor [Luxmoore07, Wuxia08]. En experimentos recientes de STM/S, se ha estudiado la aparición de inhomogeneidades espaciales de $N_S(E)$ en películas delgadas de otros superconductores amorfos cerca de esta transición [Sacepe08]. En este sentido, en el futuro, sería interesante investigar el mecanismo microscópico de la transición superconductor-aislante en los nanodepósitos de W, estudiando como desaparece localmente la superconductividad al aproximarse, bajo condiciones controladas, al límite de Anderson.

Dependencia con la temperatura

Una vez caracterizadas las propiedades superconductoras de los nanodepósitos en la región de bajas temperaturas, estudiamos su dependencia con la temperatura. Para ello, seguimos la evolución de una serie de curvas de conductancia túnel medidas al aumentar la temperatura desde 100 mK. En el inset de la figura 4.10, muestro una de estas series obtenida en un punto concreto de la muestra. A 4.15 K, desaparece por completo la presencia de superconductividad en las curvas de conductancia túnel, definiendo así el valor de temperatura crítica. Como se discutió en el capítulo 2, la conductancia túnel depende directamente de la convolución de $N_S(E)$ con la derivada de la función de Fermi (ecuación 2.12), lo cual explica el redondeo producido en las curvas por efecto de la temperatura. Por ello, simplemente deconvolucionando la derivada de la función de Fermi de las curvas obtenidas en el experimento a las distintas temperaturas, se obtiene la dependencia en temperatura de $N_S(E)$ y por tanto, la del gap superconductor. En la figura 4.10, presento la evolución del gap con la temperatura obtenida a partir de las curvas de conductancia túnel mostradas en el inset. La línea roja es la predicción de la teoría BCS utilizando un valor del gap superconductor a temperatura cero dado por la expresión de acoplamiento débil $\Delta_0 = 1.76 k_B T_c = 0.63$ meV ($T_c = 4.15$ K). El acuerdo entre teoría y experimento es bueno, indicando que el comportamiento de los nanodepósitos de W está adecuadamente descrito por la teoría BCS para el caso sencillo de un gap isótropo dentro de la aproximación de acoplamiento débil [Guillamon08b]. Por último, conviene señalar que debido a la homogeneidad de las propiedades superconductoras de este material, dicho comportamiento con la temperatura es completamente reproducible cuando las medidas se realizan en distintos puntos de la superficie.

4.3. NbS_2 : Superconductividad multibanda

En la introducción del capítulo comenté que en un sistema cristalino pueden aparecer distintas fenomenologías más o menos complejas derivadas de la periodicidad atómica, que son poco probables en metales amorfos. Un ejemplo claro es, como vimos, la presencia de superconductividad multibanda, asociada a sistemas cristalinos con cierta estructura

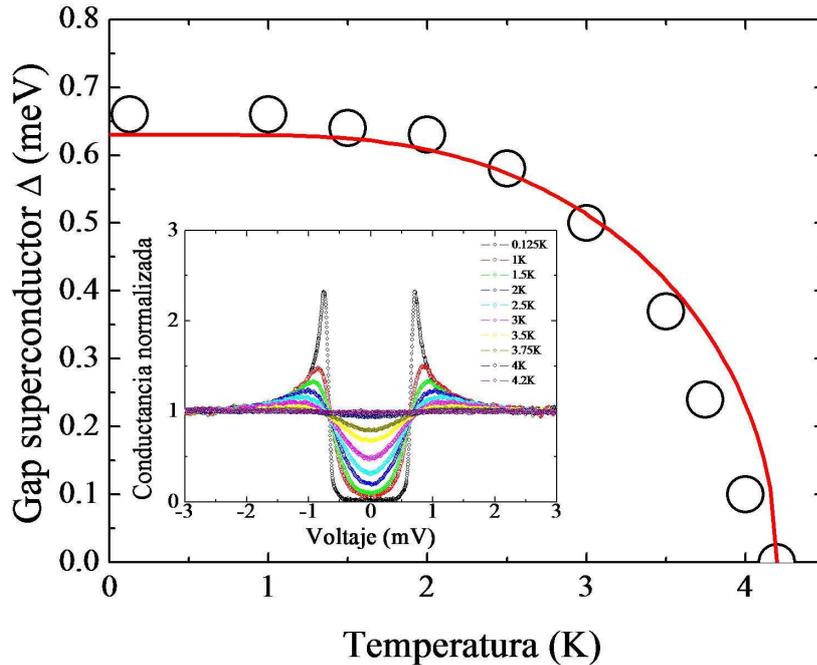


Figura 4.10: Dependencia con la temperatura del gap superconductor obtenido a partir de las curvas de conductancia túnel mostradas en el inset. La línea roja es la expresión BCS tomando $\Delta_0 = 1.76k_B T_c$ con $T_c = 4.15K$.

en su SF, y no a sistemas amorfos, cuyas propiedades electrónicas son isotrópicas en el espacio recíproco.

En esta última parte del capítulo voy a discutir los resultados obtenidos en el estudio microscópico del superconductor cristalino NbS₂. Como se discutió en el capítulo 3, al igual que NbSe₂, este material pertenece a la familia de los dicalcogenuros de metales de transición. Sin embargo, y a pesar de que NbS₂ tiene una temperatura crítica ($T_c = 6$ K) muy similar a la de NbSe₂ ($T_c = 7.2$ K), ha sido mucho menos estudiado. De hecho, hasta ahora no se ha realizado una caracterización local de sus propiedades superconductoras y, aparte de unas pocas medidas macroscópicas, no hay prácticamente referencias acerca de su estado superconductor.

NbS₂ se distingue por ser el único miembro de la familia de los dicalcogenuros que no presenta coexistencia entre superconductividad y orden de densidad de carga (CDW). Sin embargo, como vimos en el capítulo 3, su estructura cristalina y sus propiedades electrónicas, en particular la forma de su SF, son muy parecidas a éstas en los otros compuestos (ver sección 3.2). Por ello, este material es un sistema único para estudiar la influencia de la CDW en las propiedades superconductoras de la familia de los dicalcogenuros, ya que permite identificar aquellas propiedades que son independientes de la CDW de aquellas que están relacionadas con ella. Así, por ejemplo, uno se podría preguntar si la superconductividad multibanda, presente en NbSe₂, es una característica común de la familia y en particular de NbS₂, y si lo es, cómo se ve afectada por la

presencia, o no, de un orden de densidad de carga. En lo que sigue, y puesto en contexto el estudio del superconductor NbS_2 , voy a presentar la primera caracterización microscópica de sus propiedades superconductoras.

4.3.1. Estudio mediante medidas macroscópicas

NbS_2 ha recibido menos atención que el resto de los compuestos de la familia. Hasta ahora, la caracterización del estado superconductor en este material se ha reducido a unas pocas medidas macroscópicas, como resistividad o calor específico [Hamaue86, Niazi01], en las que se ha demostrado que la transición superconductoras ocurre aproximadamente a 6K (ver figura 4.11). Las medidas de calor específico muestran, además, una desviación del comportamiento de la contribución electrónica con respecto a lo esperado de acuerdo a la teoría BCS, que no es discutida por los autores (figura 4.11b).

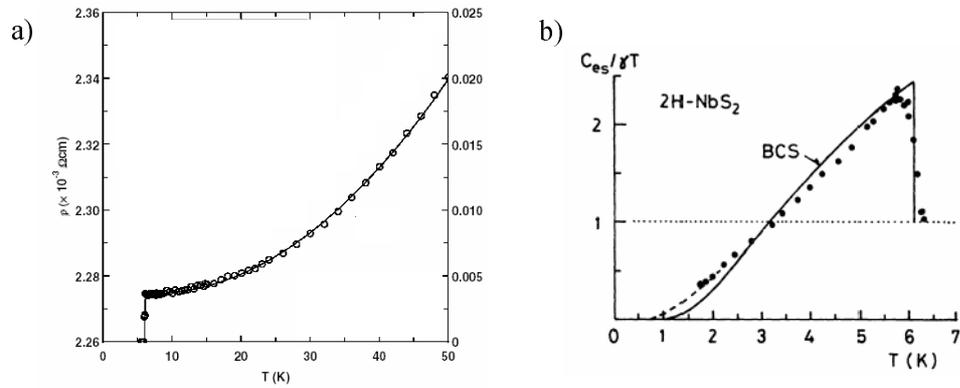


Figura 4.11: Curva de resistividad (a) [Niazi01] y de calor específico (b) [Hamaue86] frente a la temperatura, medidas en NbS_2 alrededor de la transición superconductoras. Ambas muestran una $T_c \approx 6K$.

También se estudió el comportamiento de las propiedades superconductoras de NbS_2 al ser sometido a una presión hidrostática [Jones72]. Tal y como se observa en la figura 4.12, la T_c prácticamente no varía con la presión, a diferencia de lo que ocurre en los otros miembros de la familia. En $TaSe_2$, TaS_2 y $NbSe_2$ se han registrado variaciones significativas del valor de T_c en función de la presión aplicada [Smith75, Suderow05d]. Este resultado ha sido puesto en conexión con la ausencia de orden de densidad de carga en NbS_2 .

4.3.2. Estudio mediante STM/S

Las muestras de NbS_2 , utilizadas en nuestros experimentos de STM/S, fueron proporcionadas por P. Rodière del *Institut Néel* de Grenoble y sintetizadas por el grupo de L. Cario en el *Institut des Matériaux Jean Rouxel* (IMN) de la Universidad de Nantes,

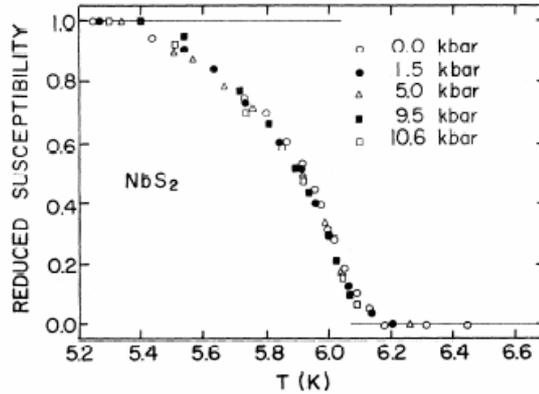


Figura 4.12: Medidas de susceptibilidad magnética en NbS_2 que demuestran que su temperatura crítica superconductoramente prácticamente no varía al aplicar una presión hidrostática [Jones72].

siguiendo el método descrito en la referencia [Fisher80]. En el mismo lote se obtuvieron miles de cristales con diferentes formas y con un tamaño típico de algunas decenas de μm^2 (ver la figura 4.13a). La composición química de los cristales se verificó con un microscopio electrónico de barrido JEOL 5800 equipado con un microanalizador. Mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo, se encontró que el politipo predominante era el 2H (99 %) y que sólo había una pequeña cantidad de 3R- NbS_2 . Experimentos de difracción en monocristales, usando un difractómetro de cuatro círculos Nonius CAD-4F Kappa-CCD, confirmaron la presencia del politipo 2H y revelaron que los cristales con una bonita forma hexagonal tienen menos defectos de apilamiento en el eje c que el resto. Por ello, para las medidas de STM/S, se seleccionaron tres cristales con forma hexagonal regular. En la figura 4.13b, presento un esquema de la muestra utilizada, que consiste en un sustrato de Au sobre el que se pegaron, usando una pequeña cantidad de epoxy de plata, los tres cristales de NbS_2 con el eje c perpendicular a la superficie. Con esta configuración, y utilizando el sistema de posicionamiento macroscópico del STM, podemos acceder tanto al estudio espectroscópico de los tres cristales, comprobando así la reproducibilidad de las medidas, como a la superficie limpia de oro que hay entre ellos, donde podemos limpiar y preparar la punta.

4.3.2.1. Caracterización de la topografía

La superficie de NbS_2 se caracteriza por la presencia de regiones atómicamente planas con un tamaño lateral de varios cientos de nm. En la figura 4.14, se muestra una imagen de topografía tomada a 0.1K con resolución atómica, en la que se observa la simetría de la red superficial formada por los átomos de S. Como se puede ver, no hay presencia de orden de densidad de carga puesto que no aparece en la imagen ninguna modulación electrónica además de la producida por la periodicidad atómica. Este resultado, que será discutido en el capítulo 5, es la primera evidencia experimental de la no coexistencia de

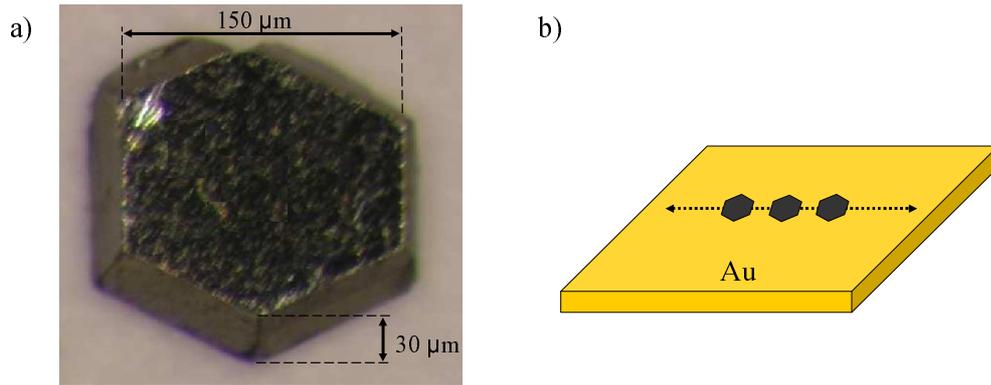


Figura 4.13: a) Fotografía de un cristal típico de NbS_2 con un tamaño lateral de unas $150 \mu m$ y un espesor de $30 \mu m$. b) Representación esquemática de la muestra utilizada en nuestro experimento, donde tres cristales de NbS_2 están pegados sobre una muestra de Au. La línea punteada marca la trayectoria que sigue la punta en su desplazamiento con respecto a la muestra gracias al sistema de posicionamiento macroscópico del STM.

superconductividad y orden de densidad de carga, a escala local y hasta temperaturas de 0.1K, en NbS_2 [Guillamon08c].

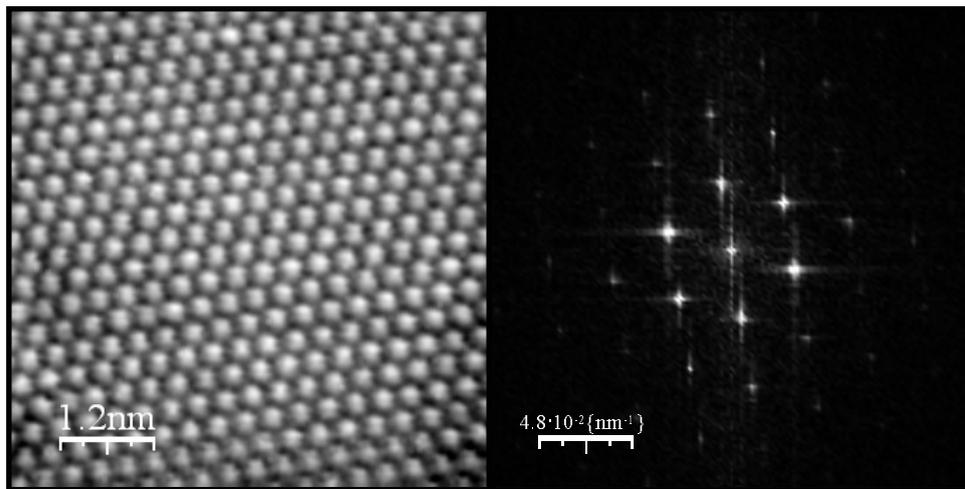


Figura 4.14: Imagen de topografía a escala atómica en NbS_2 a 100 mK. En la transformada de Fourier de la imagen de topografía (derecha), se observan los picos debidos a la red hexagonal de átomos de S en la superficie. No hay presencia de orden de densidad de carga.

4.3.2.2. Densidad de estados superconductora

Superconductividad multibanda

Las curvas de espectroscopía túnel tomadas a bajas temperaturas muestran la presencia de superconductividad y son completamente reproducibles en las regiones atómicamente

planas que aparecen en la superficie. En la figura 4.15, presento una curva típica de conductancia túnel obtenida a 0.1K en estas regiones. Puesto que las medidas son realizadas a muy bajas temperaturas ($0.1 \text{ K} \approx 0.02 T_c$), esta curva coincide prácticamente con la densidad de estados superconductor $N_S(E)$. Como se puede observar, a diferencia de lo que ocurre en el nanodépósito de W, en NbS_2 , $N_S(E)$ tiene picos de cuasipartículas ensanchados, que no se ajustan a las divergencias esperadas dentro de la teoría BCS para el caso de un único gap isótropo. Ello evidencia la existencia de una distribución de valores del gap superconductor en la SF. Además, $N_S(E)$ se caracteriza por tener una estructura de doble gap, con un pico de cuasipartículas redondeado ligeramente por encima de 1 meV y una inflexión bastante pronunciada alrededor de 0.6 meV. En el inset derecho de la figura 4.15, muestro la distribución de gaps que da lugar a la densidad de estados medida experimentalmente. Como vemos, aparecen dos máximos para Δ igual a 0.53 meV y 0.97 meV, demostrando que abren dos gaps superconductores en la SF de NbS_2 . Esto también se puede ver sencillamente trazando la derivada de $N_S(E)$ ($dN_S(E)/dE$), en la que se resaltan, mediante la aparición de picos, aquellas anomalías o peculiaridades que dominan en la distribución de gaps [Wolf]. En nuestro caso, tal y como se observa en el inset derecho de la figura 4.15, $dN_S(E)/dE$ presenta dos picos bien diferenciados a energías iguales a los valores del gap superconductor obtenidos en la distribución de gaps (0.53 meV y 0.97 meV) [Guillamon08c].

Este resultado demuestra que el carácter multibanda es una característica común de la superconductividad de NbSe_2 y NbS_2 , pudiendo ser ésta una propiedad general de los superconductores de la familia de los dicalcogenuros. Cuando se comparan las curvas obtenidas en ambos materiales, se aprecian ligeras diferencias. En NbS_2 , la estructura de doble gap presente en $N_S(E)$ es bastante más pronunciada que en NbSe_2 (ver figura 3.10). Esto podría estar relacionado con la ausencia de CDW en NbS_2 , si su presencia en NbSe_2 contribuyera a ensanchar la distribución de gaps.

Dependencia con la temperatura

En la figura 4.16, se muestra la dependencia con la temperatura de las curvas de conductancia túnel medidas en NbS_2 (izquierda) y $N_S(E)$ (derecha), obtenida deconvolucionando de las curvas experimentales la derivada de la función de Fermi. Como se puede ver, la señal superconductor desaparece por completo a $T_c = 5.7 \text{ K}$ y la forma de $N_S(E)$ medida a 0.1K, simplemente se reescala a valores de energía menores al subir la temperatura.

Como he discutido antes, las energías a las cuales aparecen los dos picos en $dN_S(E)/dE$, se corresponden con los valores del gap superconductor con un mayor peso en la distribución de gaps (figura 4.15). En la figura 4.17 presento la dependencia con la temperatura de los dos gaps superconductores de NbS_2 , obtenida a partir de la evolución de los dos picos que aparecen en la derivada de las densidades de estados mostradas en la figura 4.16. Nótese que ambos gaps desaparecen al mismo valor de temperatura ($T_c = 5.7$

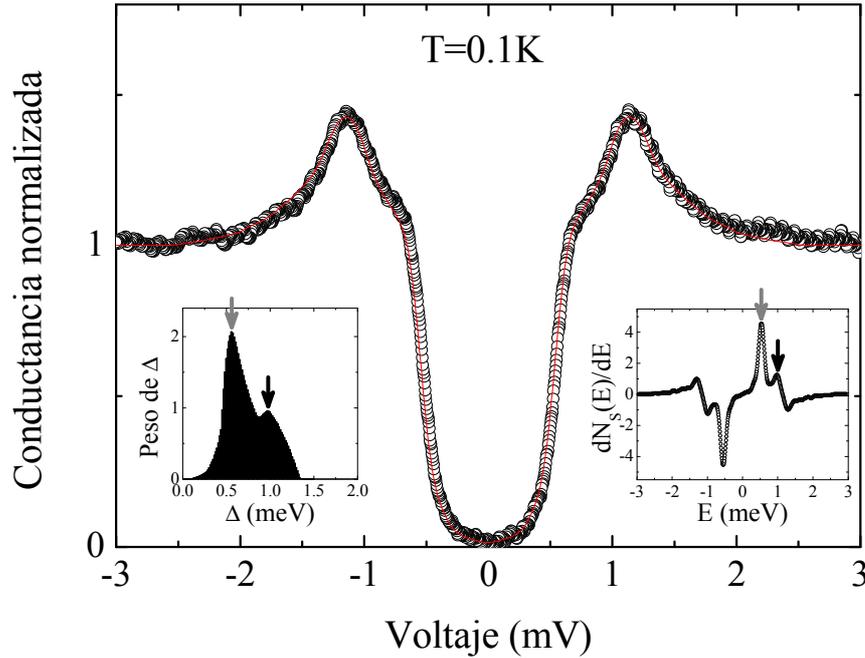


Figura 4.15: Curva de conductancia túnel típica obtenida en NbS_2 a 0.1K. La línea roja es el ajuste obtenido utilizando la distribución normalizada para los valores del gap superconductor mostrada en el inset de la izquierda. La distribución de gaps presenta dos máximos en 0.97 meV y 0.53 meV (marcados con flechas negra y gris) que coinciden con la posición de los picos que aparecen en la derivada de la densidad de estados mostrada en el inset de la derecha.

K). De hecho, de acuerdo con la aproximación de acoplamiento débil de la teoría BCS, se espera encontrar un único gap de valor 0.87 meV ($=1.76 k_B T_c$) asociado a $T_c = 5.7$ K y cuya evolución con la temperatura viene dada por la línea continua mostrada la figura 4.17. Sin embargo, en lugar de esto, en $N_S(E)$ se abren dos gaps, uno ligeramente mayor a 0.97 meV y otro más pequeño a 0.53 meV, que evolucionan con la temperatura de forma que el valor esperado por la teoría BCS está siempre comprendido entre ellos [Guillamon08c]. Este resultado, similar al obtenido previamente en MgB_2 [Martinez03], es consistente con lo esperado para un superconductor multibanda con cierta presencia de scattering interbanda y es una fuerte evidencia de que los dos gap superconductores se abren en partes diferentes de la SF de NbS_2 .

Distribución de gaps y superficie de Fermi

Como discutí en el capítulo 3, el STM/S es una técnica que permite sondear distintas partes de la SF, ya que en el proceso túnel participan electrones con diversos vectores de onda \mathbf{k} . Esto es particularmente importante en superconductores multibanda que, como NbS_2 , se caracterizan por la presencia de diferentes propiedades superconductoras en distintas bandas y por tanto, en distintas regiones de la SF. Como ocurría en $NbSe_2$, imágenes de espectroscopía tomadas en NbS_2 a escala atómica revelan variaciones pequeñas, pero significativas, de $N_S(E)$. De nuevo, las modulaciones superconductoras están conmensuradas con la red atómica subyacente que forman los

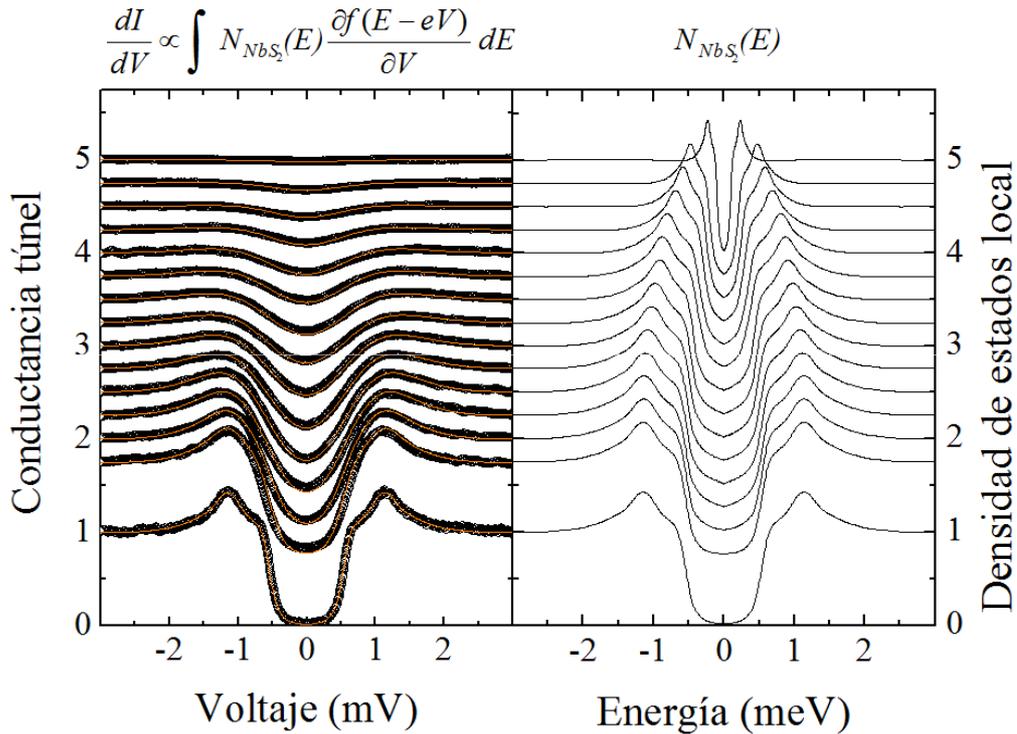


Figura 4.16: Dependencia en temperatura de las curvas de conductancia túnel (izquierda) y la densidad de estados superconductoras (derecha). La densidad de estados se obtiene mediante deconvolución a partir de las curvas de conductancia túnel. Los datos están tomados, de abajo a arriba, a 0.1K, 0.9K, 1.5K, 2K, 2.5K, 3K, 3.5K, 4K, 4.25K, 4.5K, 4.75K, 5K, 5.2K, 5.4K and 5.6K. Las líneas rojas en el panel izquierdo son los ajustes obtenidos de la convolución de la asociada densidad de estados (derecha) con la derivada de la distribución de Fermi.

átomos de S en la superficie y aparecen sólo a energías por debajo del valor del pico de cuasipartículas, demostrando que están exclusivamente relacionadas con las propiedades superconductoras intrínsecas de este material. En los paneles de la figura 4.18a, se muestra una imagen de topografía a escala atómica (izquierda) y una imagen de espectroscopía a 0.6 meV (derecha) medida de forma simultánea en la misma región. Un análisis de la correlación entre las imágenes de topografía y espectroscopía nos permite asociar un tipo de curva de conductancia distinto en función de la posición de la punta sobre un átomo de S o sobre los huecos que hay entre ellos. En la figura 4.18a, se muestran las curvas en ambas posiciones. Las diferencias son pequeñas, de nuevo por debajo del 10 %, pero evidencian una ligera variación de $N_S(E)$. A diferencia de lo que sucede en NbSe₂, en NbS₂, $N_S(E)$ es ligeramente menor sobre los átomos de S que en los huecos que hay entre ellos. Esto es razonable puesto que las bandas de S están por debajo de E_F de forma que no tienen representación en la SF de este material y por tanto no participan en la superconductividad. En contraposición, en NbSe₂, las bandas de Se dan lugar a una pequeña capa en la SF en la que, de acuerdo con medidas de longitud de penetración [Fletcher07] y dHvA [Corcoran94], se abre un gap superconductor. Como ya se discutió en las medidas sobre NbSe₂, para caracterizar la dependencia con la energía

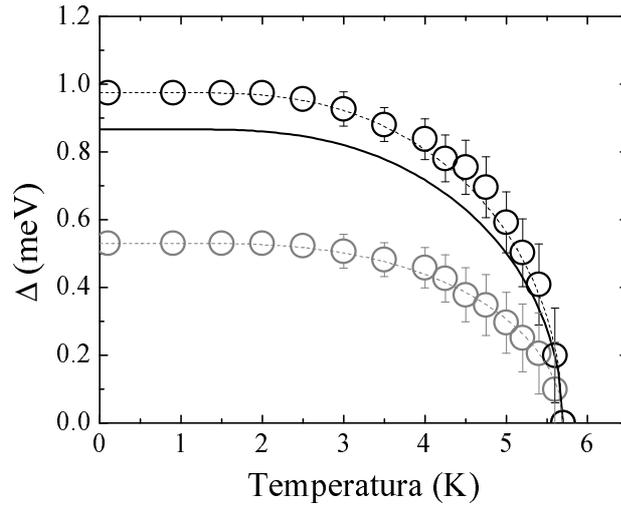


Figura 4.17: Dependencia en temperatura de los dos picos observados en $dN_S(E)/dE$ (círculos negros y grises asociados a los máximos marcados por las flechas negra y gris en la figura 4.15). Las barras de error aumentan con la temperatura debido a que los efectos de redondeo térmico se hacen cada vez más importantes. La línea continua es la expresión BCS tomando $\Delta = 1.76k_B T_c = 0.87\text{meV}$ y $T_c = 5.7\text{ K}$, y las líneas punteadas son una guía.

de las modulaciones superconductoras se analizan los cambios en función del voltaje de la amplitud de los picos de Bragg, que aparecen en las transformadas de Fourier (FFT) de las imágenes de espectroscopía. En la figura 4.18b, se representa dicha dependencia con la energía. Como vemos, aparece un máximo en torno a 0.6 meV y una pequeña inflexión en 0.9 meV, que se corresponden, aproximadamente, con los valores del gap superconductor obtenidos en la distribución de gaps de NbS_2 (0.53 meV y 0.97 meV, respectivamente). De nuevo, vemos como la anisotropía del gap en la SF da lugar a modulaciones de $N_S(E)$ en el espacio real a escala atómica.

Por tanto, es un hecho que la medida de la densidad de estados superconductoras mediante STM/S refleja la contribución relativa de las diferentes partes de la SF. Así, es de esperar que en regiones de la muestra que no son tan planas ni tienen un orden atómico tan bien desarrollado, las curvas varíen notablemente. En la figura 4.19, se muestran tres curvas de conductancia túnel obtenidas a 0.1K en regiones diferentes de la superficie (izquierda) y sus correspondientes distribuciones de gaps (derecha). La primera de ellas (a) es $N_S(E)$ discutida hasta ahora, que además de ser completamente reproducible, aparece de forma característica en las regiones atómicamente planas que uno espera encontrar, para la orientación elegida de la muestra, cuando se hace túnel en la superficie. Recordemos que la muestra se colocó con su eje c perpendicular a la superficie, de forma que la dirección de túnel es la dirección perpendicular a los planos atómicos. En algunas ocasiones, aparecen en la superficie regiones con un mayor desnivel, que se corresponden a zonas situadas en bordes entre distintas terrazas planas o en las que aparecen pequeños poros o grietas superficiales. En esta situación especial, mucho menos frecuente, las condiciones túnel siguen siendo buenas. En la figura 4.19 (b) y (c), se muestran dos

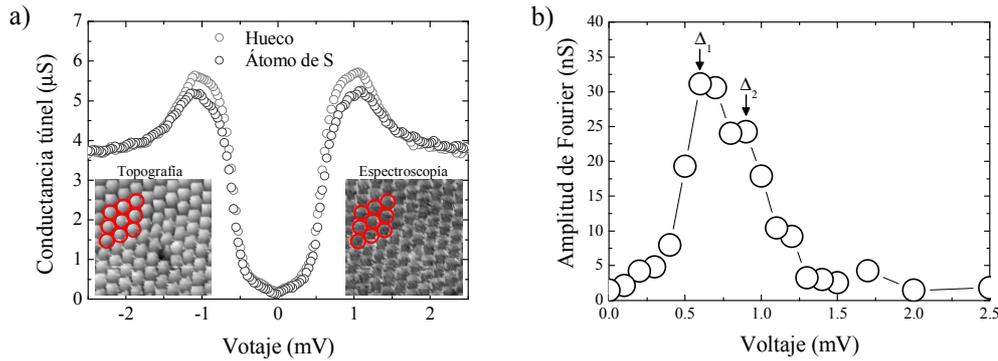


Figura 4.18: a) Curvas de conductancia túnel $\sigma(V)$ obtenidas a 0.1 K en NbS_2 cuando la punta está sobre un átomo de S o sobre los huecos que hay entre ellos. En los paneles, se muestran la imagen de topografía de la región estudiada (izquierda) y la imagen de espectroscopía construida a partir de $\sigma(V)$ a 0.6 mV (derecha). Los círculos rojos marcan las mismas posiciones en ambas imágenes. Nótese que tanto en la imagen de topografía como en la imagen de espectroscopía aparece un hueco debido a la ausencia de un átomo de S en la superficie. El comportamiento de $N_S(E)$ sobre este hueco es consistente con el observado cuando la punta está entre átomos de S. b) Dependencia con la energía de la amplitud de los picos de Bragg que aparecen en las FFT de las imágenes de espectroscopía. Como vemos, las modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica tiene un máximo en torno a 0.6 meV y un pequeño máximo local en 0.9 meV, que corresponden a los valores del gap superconductor que aparecen en la distribución de gaps de NbS_2 (0.53 meV y 0.97 meV).

ejemplos del tipo de curvas que se encuentra en estas regiones. Las correspondientes distribuciones de gaps evidencian la presencia de los dos gaps superconductores de NbS_2 (0.97 meV y 0.53 meV) pero con un peso relativo diferente del mostrado en (a) y característico de regiones con superficies atómicamente planas. Así, en (b) disminuye la contribución del gap de 0.97 meV con respecto a la del gap de 0.53 meV, apareciendo además una mayor separación entre ellos. Este resultado recuerda al tipo de curvas obtenidas en MgB_2 , donde este fenómeno también es observado de forma clara, ya que sus gaps están separados en energía más de un factor tres [Martinez03]. Asimismo, en (c) se muestra una situación límite en la que prácticamente ha desaparecido la contribución del gap de 0.97 meV. Por tanto, una característica común de las regiones con mayor desnivel en la superficie es la disminución de la contribución del gap mayor (0.97 meV) a las curvas de conductancia túnel, llegando incluso a casi desaparecer. Teniendo en cuenta que el túnel tiene lugar en la dirección perpendicular a la superficie, es razonable pensar que cuando las medidas se realizan en una región atómicamente plana (figura 4.19a), las partes de la SF con una mayor contribución al transporte perpendicular a los planos atómicos (eje c) tendrán un peso mayor en $N_S(E)$ medida que en regiones con un mayor desnivel (figura 4.19b y c), donde serán más importantes las capas de la SF con mayor contribución al transporte en la dirección del plano. Como vimos, la SF de NbS_2 es esencialmente bidimensional y tan sólo hay una pequeña dispersión en el eje c. Así, a la vista de nuestros resultados, parece lógico concluir que el gap de 0.97 meV se abre en aquellas capas de la SF con una mayor dispersión en el eje c, mientras que el gap de 0.53 meV está asociado a las bandas más bidimensionales. Sin embargo, cualquier

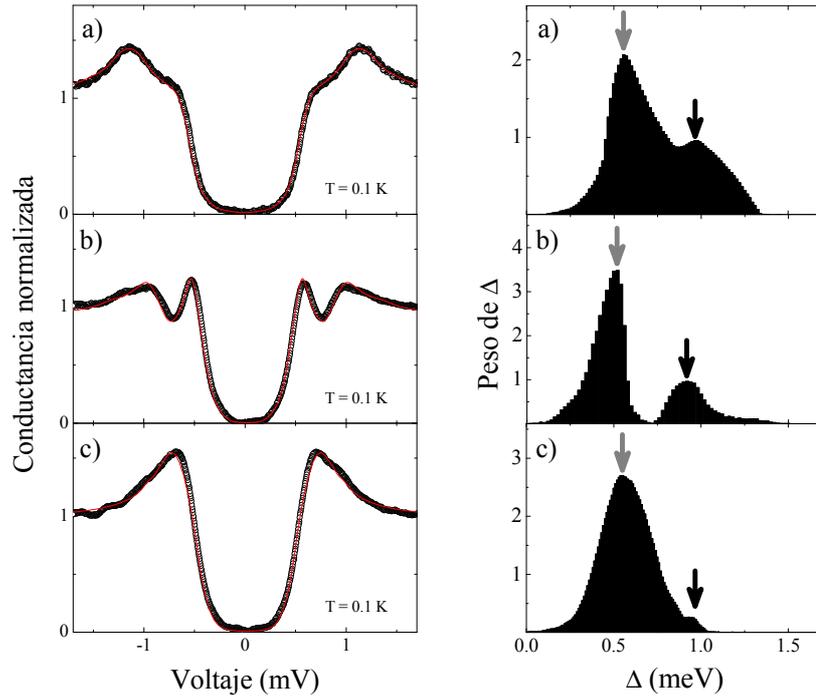


Figura 4.19: Curvas de conductancia túnel medidas en distintas regiones de la superficie de la muestra: (a) atómicamente plana y (b,c) con mayor desnivel. Las líneas rojas son los ajustes obtenidos a partir de la correspondiente distribución de gaps normalizada mostrada a la derecha. Las flechas gris y negra indican la presencia, en todos los casos, de los dos gaps superconductores de NbS_2 a 0.97 meV y 0.53 meV.

afirmación respecto a la distribución de gaps en la SF ha de estar acompañada de cálculos precisos de la SF del material, tal y como se hizo en MgB_2 [Choi02b]. Hasta ahora, los cálculos realizados en NbS_2 son bastante preliminares. Además, como ya he comentado, no existen otras medidas independientes de la SF por fotoemisión o de Haas van Alphen, que serían deseables para corroborar los cálculos de bandas.

Señalemos que en las distintas $N_S(E)$ obtenidas en nuestras medidas (figura 4.19), observamos las posiciones de los centros de la distribución de gaps a los mismos valores de energía (0.97 meV y 0.53 meV). En todos los casos, se encuentra también el mismo valor de $T_c = 5.7$ K. En la figura 4.20a presento, a modo de ejemplo, la dependencia en temperatura de la curva de conductancia túnel a 0.1K mostrada en la figura 4.19c. A partir de dicha evolución, se obtiene que la distribución de gaps mostrada para 0.1 K en la figura 4.19c, simplemente se reescala a valores de energía más bajos al subir la temperatura. En la figura 4.20a, se muestra la dependencia con la temperatura de la posición en energía del máximo que aparece en la distribución de gaps. Como se puede observar, por un lado, este comportamiento es similar al obtenido en la evolución de $N_S(E)$, medida en regiones atómicamente planas, para el gap de 0.53 meV (círculos grises figura 4.16b). Además, por otro lado, el valor de T_c obtenido experimentalmente (5.7K) es muy superior al que se espera de acuerdo con la aproximación de acoplamiento débil de la teoría BCS para $\Delta = 0.53$ meV ($T_c = \Delta/1.76k_B = 3.5$ K). Ello demuestra que los

comportamientos de $N_S(E)$ observados en la figura 4.19b y c, no son debidos a posibles efectos de scattering interbanda inducido por la presencia de desorden o defectos, sino a la capacidad del STM/S de sondear distintas partes de la SF. Esto es así puesto que, como discutí al inicio del capítulo, introducir desorden en un superconductor multibanda provoca, en general, una disminución del gap mayor y un aumento del gap pequeño, dando lugar a un gap intermedio mezcla de ambos y por tanto a una reducción de la T_c superconductor [Mazin02b, Martinez03]. De todo lo discutido, podemos concluir que nuestras medidas evidencian la presencia de superconductividad multibanda en NbS₂ siendo, quizás, el caso más claro después del pionero MgB₂, que es hasta ahora el único material en el cual la superconductividad de dos bandas ha sido extensamente caracterizada desde un punto de vista tanto experimental como teórico.

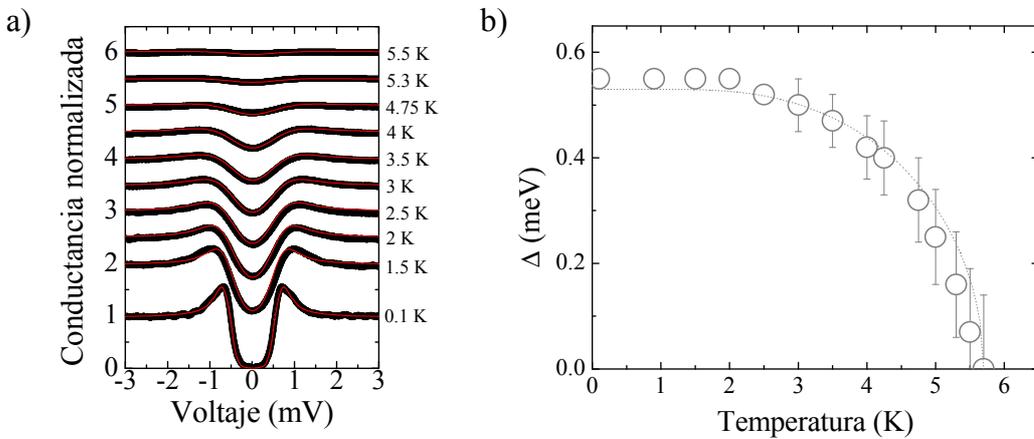


Figura 4.20: a) Dependencia con la temperatura de la curva de conductancia túnel mostrada en la figura 4.19c. Las líneas rojas son el ajuste utilizando la distribución de gaps mostrada para 0.1 K en la figura 4.19c, desplazada a energías más bajas al subir la temperatura. b) Evolución con la temperatura de la posición en energía del máximo en la distribución de gaps. Las barras de error son debidas a los efectos de redondeo térmico y la línea gris punteada es, a modo de referencia, la misma guía que aparece en la figura 4.17.

4.4. Conclusiones

Hemos estudiado, por primera vez a escala local, las propiedades superconductoras de dos materiales cuya densidad de estados muestra dos comportamientos diferentes, relacionados con sus distintos ordenamientos atómicos.

Así, el superconductor amorfo de W nanodepositado mediante IBID, se caracteriza por presentar una densidad de estados superconductor a 0.1 K homogénea en toda la superficie, que se ajusta perfectamente a la teoría BCS para el caso sencillo de un gap isótropo de valor 0.66 meV. El gap superconductor desaparece a 4.15 K y sigue una evolución con la temperatura en acuerdo con lo esperado dentro de la teoría BCS. Por tanto, es un nuevo sistema de referencia, que podría desplazar a NbSe₂ como material

base de estudio de los superconductores con STM. Además, al poderse nanofabricar fácilmente, se abren nuevas perspectivas para diseñar estructuras de tamaño nanoscópico que se pueden estudiar por STM.

El superconductor cristalino NbS₂ muestra una densidad de estados a 0.1 K que evidencia la presencia de dos gaps a 0.53 meV y 0.97 meV. Ambos desaparecen a 5.7 K y evolucionan con la temperatura de forma que el valor esperado por la teoría BCS está comprendido entre ellos en todo el rango de temperaturas. Este comportamiento, análogo al observado previamente en MgB₂, evidencia la presencia de superconductividad multibanda en este material, con dos gaps que se abren en partes diferentes de su SF. Este resultado demuestra que el carácter multibanda es una característica común de la superconductividad en los dicalcogenuros NbS₂ y NbSe₂.

En relación con los resultados discutidos en el capítulo 3, la existencia, o no, de anisotropía en las propiedades superconductoras de estos materiales, en concordancia con sus distintos ordenamientos atómicos, se refleja en la presencia, o no, de modulaciones periódicas de $N_S(E)$ a escala atómica.

5

Red de vórtices superconductores: simetría, orden y dinámica

5.1. Introducción

El comportamiento de los superconductores en presencia de un campo magnético es muy diverso y su comprensión un reto científico y tecnológico. En los superconductores de tipo II, el flujo magnético penetra de forma cuantizada, como líneas de flujo, o vórtices magnéticos que destruyen localmente la superconductividad y se ordenan, en el caso ideal, como una red hexagonal. La física de vórtices ha sido históricamente uno de los temas centrales de estudio en superconductores. Cuestiones relacionadas con el cómo se comportan los vórtices en superconductores libres, o no, de defectos, isótropos o anisótropos, en los que la superconductividad coexiste, o no, con otros órdenes electrónicos, etc., son cruciales para entender las propiedades del estado superconductor en los diferentes materiales. Más allá de la superconductividad, las redes de vórtices se utilizan como sistema modelo para estudiar diversos fenómenos físicos. Podemos citar, como ejemplos, las transiciones de fase en presencia de desorden, el flujo de estructuras ancladas o la fusión en sistemas bidimensionales. Se puede afirmar que el estudio del comportamiento estático y dinámico de la red de vórtices es claramente un área en desarrollo dentro la física del estado sólido. Además del interés fundamental, existe un gran interés práctico por sus aplicaciones tecnológicas. Entre ellas, la manipulación de vórtices a través de su interacción con defectos ha permitido la generación de campos magnéticos elevados.

Gran parte de los resultados experimentales en el estado mixto provienen de medidas macroscópicas, que caracterizan la dependencia con la temperatura y/o el campo magnético de las propiedades térmicas o las corrientes críticas en la fase de vórtices. No obstante, en virtud de la variación espacial que tiene lugar en un vórtice, bien de la distribución de campo magnético en la escala de la longitud de penetración λ , o bien de la densidad de estados $N(E)$ superconductor en la escala de la longitud de coherencia ξ , se han desarrollado distintas técnicas que permiten estudiar y visualizar de forma directa la red de vórtices. Transcurrieron diez años, desde la predicción teórica de Abrikosov, hasta que llegó la primera observación experimental de la red de vórtices. En la figura 5.1, se muestra la primera imagen obtenida sobre Pb utilizando patrones de Bitter [Essmann67]. Esta técnica está basada en el depósito sobre la superficie de un superconductor de pequeñas partículas magnéticas, que marcan la posición de las líneas de flujo cuando éste se encuentra a una temperatura por debajo de su T_c . Desde entonces, se han aplicado distintas técnicas para la obtención de imágenes de la red de vórtices en el espacio real. La mayoría, al igual que los patrones de Bitter, son sensibles a la distribución del campo magnético en la superficie. Algunos ejemplos son la microscopía Lorentz [Harada92], la microscopía SQUID de barrido (Scanning Squid Microscopy, SSM) [Tsuei94], la sonda Hall de barrido (SHPM, Scanning Hall Probe Microscopy) [Oral97] o la microscopía de fuerzas magnéticas (MFM, Magnetic Force Microscopy) [Volodin02]. En todos los casos, su uso está restringido a la región de campos magnéticos donde la distancia entre vórtices es menor que λ (típicamente de varios cientos de nm), es decir, ligeramente por encima de B_{c1} . Además, aparecen otro tipo de limitaciones en su resolución espacial debidas a que, en algunos casos, el tamaño de la sonda es también del orden de cientos de nm. De esta forma, por sus características, estas técnicas sólo permiten estudiar la región del diagrama de fases correspondiente al rango de campos magnéticos muy bajos, donde la densidad de vórtices, y por tanto la interacción entre ellos, es pequeña.

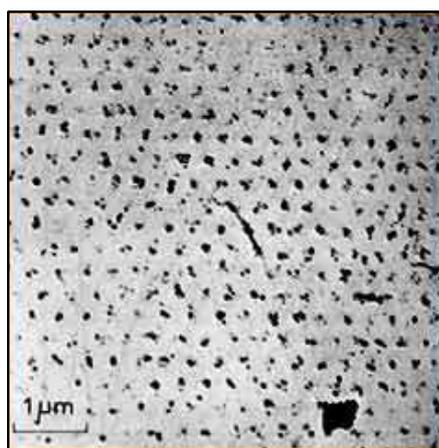


Figura 5.1: Primera imagen de la red de vórtices de Abrikosov obtenida utilizando patrones de Bitter mediante el depósito de pequeñas partículas de Co sobre la superficie de Pb en estado superconductor a 1.1K y 195 Gauss [Essmann67].

En este sentido, se produjo un avance notable cuando, en 1989, Hess et al. usaron la

espectroscopía túnel para obtener imágenes de la red de vórtices a partir de variaciones espaciales de la conductancia en NbSe₂ [Hess89]. Teniendo en cuenta que estas variaciones ocurren en un rango de distancias del orden de ξ alrededor del núcleo de los vórtices (unos pocos nm), el uso de esta técnica es efectivo hasta valores de campo en los que los núcleos empiezan a solaparse, es decir, prácticamente hasta B_{c2} . Como se discutió en el capítulo 1, otra de las virtudes de STM/S es que, además de proporcionar imágenes de la red de vórtices en todo el diagrama de fases de temperatura y campo magnético, permite estudiar con gran detalle la estructura electrónica interna de sus núcleos [Hess89, Hess90].

No obstante, el éxito de un experimento con STM está condicionado a la calidad espectroscópica de la superficie. Disponer de muestras con una superficie suficientemente plana y con propiedades electrónicas espacialmente homogéneas, en particular $N(E)$ superconductoras, es un punto de partida esencial. La presencia en la superficie de inhomogeneidades como defectos estructurales, impurezas o capas delgadas de aislantes o de metales no superconductores, afectan fuertemente a la señal superconductoras perturbando la detección de vórtices individuales. Por ello, y puesto que es difícil obtener muestras con una superficie adecuada, son pocos los materiales en los que se ha podido visualizar de forma directa la red de vórtices con STM/S. Muy posiblemente esto tuvo mucho que ver con el hecho de que NbSe₂ fuera el primer superconductor en el que la red de vórtices pudo ser estudiada con STM/S [Hess89] (ver figura 1.17a). Si recordamos, es relativamente sencillo encontrar muestras de gran calidad, caracterizadas por tener una superficie con grandes regiones atómicamente planas y con excelentes cualidades espectroscópicas. No obstante, y puesto que primero no quiere decir más sencillo, los vórtices en NbSe₂ han sido la causa de muchas preguntas, sobre todo en relación con la forma peculiar en la que el gap se cierra en sus núcleos y que, en esencia, se refleja en su característica forma de estrella (figura 1.17b). El origen de la estrella ha suscitado mucho debate alimentado a causa de la rica fenomenología presente en el estado superconductor de este material. Distintos autores han apuntado hacia el carácter multibanda sus propiedades superconductoras, la anisotropía de su SF o la presencia de la CDW como posibles responsables. Hasta ahora, el debate parece abierto.

Como se discutió en el capítulo 1, además de la red de vórtices, en NbSe₂ se observó por primera vez la presencia de estados localizados en sus núcleos, cuya existencia había sido predicha veinticinco años antes por Caroli, deGennes y Matricon para el caso de superconductores en el límite limpio (ver figura 1.17c)[Caroli64]. En superconductores sucios, es decir, aquellos en los que el recorrido libre medio electrónico ℓ es menor que la longitud de coherencia ξ , Watts-Tobin et al. demostraron que la presencia de defectos favorece el scattering de cuasipartículas, produciendo la mezcla de estados localizados de diferente energía [Watts74]. Ello ocasiona una reducción considerable del pico asociado a los estados localizados, que aparece a E_F en el centro de los vórtices para el caso de superconductores en el límite limpio. Este resultado fue confirmado experimentalmente en medidas de STM/S de NbSe₂ dopado con Ta [Renner91]. Como se muestra en la figura

5.2, conforme se reduce ℓ aumentando sistemáticamente la concentración de impurezas, el pico producido por el estado localizado disminuye hasta que finalmente desaparece.

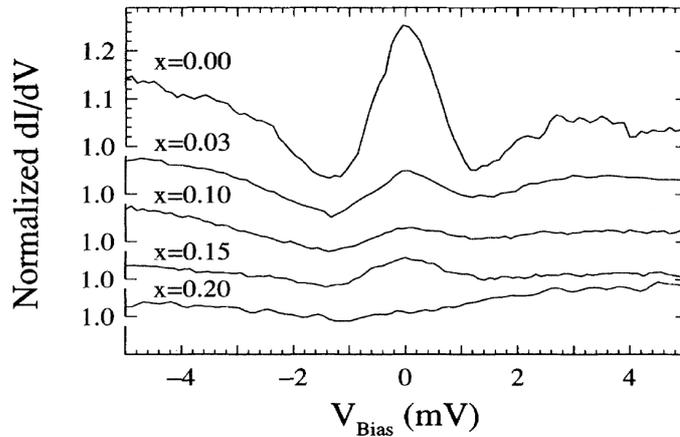


Figura 5.2: Curvas de conductancia túnel tomadas en el centro de un vórtice en $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ a 1.3 K y 0.3 T para distintos valores de x . Se observa la desaparición del pico del estado localizado inducida por el desorden [Renner91].

Poco después de los estudios en NbSe_2 , se obtuvieron las primeras imágenes con STM/S de la red de vórtices en superconductores de alta temperatura crítica (HT_c) (figura 5.3a) [Maggio95]. Debido a la presencia habitual de defectos en su superficie, los vórtices aparecen anclados, siendo difícil reconocer la simetría de la red en estos materiales. En relación con la formación de estados localizados en sus núcleos, los resultados obtenidos en los HT_c son difíciles de interpretar. En lugar del pico centrado en E_F , característico de los superconductores convencionales, en los HT_c se ha observado la presencia del pseudogap asociado a su fase normal, dentro del cual aparecen pequeños picos de menor energía [Maggio95, Hoogenboom00] (figura 5.3b).

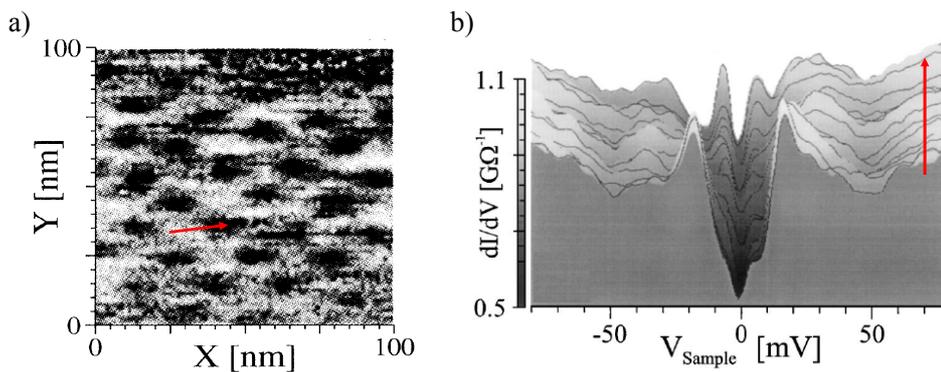


Figura 5.3: a) Imagen de la red de vórtices en Y123 que refleja una simetría oblicua ligeramente desordenada debido al anclaje en defectos [Maggio95]. b) Curvas de conductancia túnel obtenidas a lo largo de la línea marcada en a), que reflejan la presencia de los estados localizados característicos de los HT_c [Renner98].

Otra familia de superconductores en la que se ha estudiado la fase de vórtices en medidas de STM/S es la de los borocarburos de níquel, caracterizada por la

coexistencia de superconductividad con distintos ordenamientos magnéticos en algunos de los compuestos de la serie. En estos materiales, se predijo una transición estructural de la red de vórtices al aumentar el campo magnético, cuando éste es aplicado paralelo al eje c de su estructura cristalina. Este resultado fue confirmado experimentalmente en medidas de difracción de neutrones, en las que se observó un cambio en la simetría de la red de hexagonal a cuadrada, asociadas, respectivamente, al régimen de campos bajos y altos [Eskildsen97]. Esta transición se explica dentro de la teoría de Ginzburg-Landau teniendo en cuenta la influencia de la simetría cuadrada de la superficie de Fermi y de la red atómica subyacente [Miranovic95, Kogan96, Kogan97, Paul98]. En medidas de STM/S, la transición estructural de la red de vórtices ha sido observada en los compuestos no magnéticos de la serie $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [deWilde97] e $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [Sakata00]. En el caso de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, experimentos recientes, en muestras de mayor calidad, han mostrado que la variación espacial de $N(E)$ en los núcleos tiene simetría de orden cuatro, lo cual se manifiesta en vórtices con forma de estrella de cuatro picos (figura 5.4a). Además, se ha observado la presencia de estados localizados en los núcleos que, a diferencia de lo que ocurre en NbSe_2 , son asimétricos en energía (figura 5.4b).

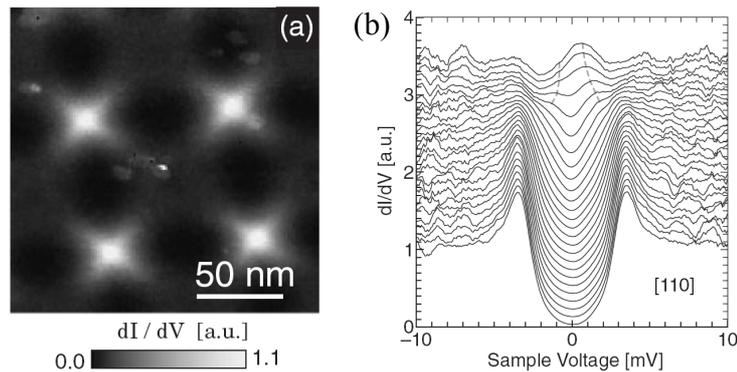


Figura 5.4: a) Imagen de la red de vórtices en $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tomada a 0.46K y 0.3 T. Para este valor del campo, la red tiene simetría cuadrada. Además, los vórtices tienen forma de estrella de cuatro picos. b) Evolución de las curvas de conductancia a lo largo de una línea que va desde fuera hacia el centro de un vórtice. Los estados localizados presentan una dependencia asimétrica con la energía [Nishimori04].

En los compuestos magnéticos de la familia de borocarburos $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ y $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, también se han obtenido imágenes de la red de vórtices con STM/S [CrespoTesis]. Estas medidas, realizadas en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM (LBTUAM), constituyen la primera caracterización microscópica de la fase de vórtices en superconductores magnéticos. En ambos compuestos, se observó la red de vórtices con simetría hexagonal en un amplio rango de temperaturas y campos magnéticos (figura 5.5). Un estudio espectroscópico detallado del núcleo de los vórtices muestra una reducción de $N(E)$ en torno a E_F de aproximadamente un 5% con respecto al valor asociado al estado normal. El origen de este fenómeno no está claro pero es característico de los superconductores magnéticos de la serie [CrespoTesis].

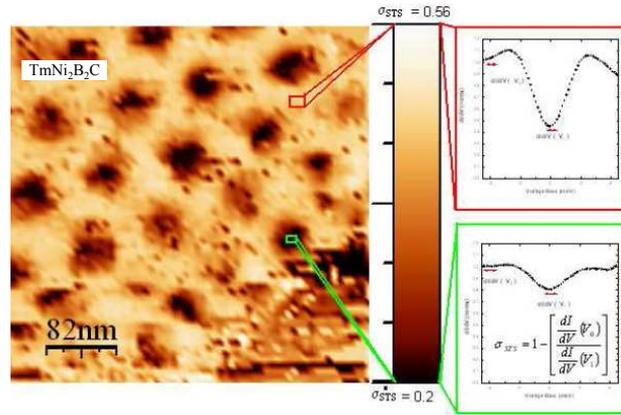


Figura 5.5: Imagen de la red de vórtices con curvas de conductancia fuera y dentro de un vórtice para un campo de 0.23 T a 2 K. Como se puede observar, el gap no se anula en el núcleo de los vórtices [CrespoTesis].

Otro experimento que me gustaría comentar aquí es el realizado por Eskildsen et al. en el superconductor de dos bandas MgB_2 [Eskildsen02]. En este compuesto se abren dos gaps de distinto valor en sus bandas π y σ [Liu01]. Imágenes de espectroscopia bajo campo magnético muestran la simetría hexagonal de la red de vórtices (figura 5.6b). En contra de lo esperado, puesto que se trata de muestras en el límite limpio, no aparecen estados localizados en el núcleo de sus vórtices, obteniéndose en su lugar una $N(E)$ plana (figura 5.6c). De acuerdo con los autores, este resultado se debe a que el acoplamiento entre las distintas bandas da lugar a un comportamiento distinto del que se espera para cada banda independiente. En los últimos meses, se ha propuesto que MgB_2 pertenece a un nuevo grupo de superconductores, llamados superconductores de tipo 1.5 [Moshchalkov09]. En este caso, la superconductividad se comporta de forma diferente en cada banda, siendo la banda π de tipo I y la banda σ de tipo II. En este sentido, futuros estudios teóricos y experimentales podrán confirmar si el comportamiento de los estados localizados observado en el núcleo de los vórtices de MgB_2 puede ser reinterpretado, o no, como una consecuencia de este nuevo tipo de superconductividad.

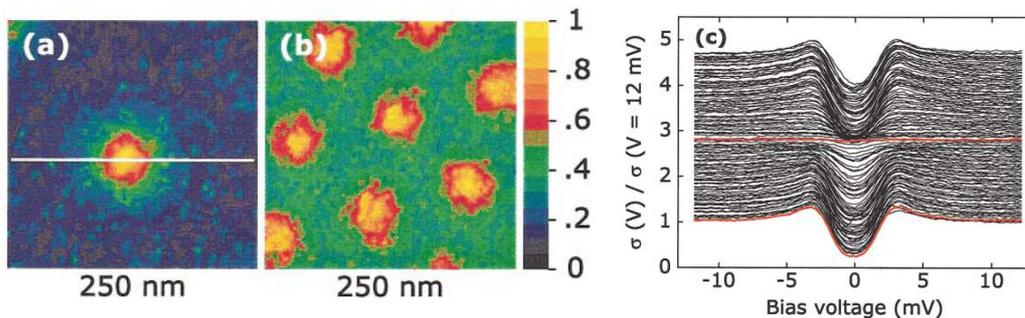


Figura 5.6: a) Imagen de un vórtice aislado a 0.05 T y b) de la red de vórtices a 0.2 T. c) Curvas de conductancia túnel tomadas a lo largo de la línea marcada en a). En MgB_2 , $N(E)$ es plana en el centro del vórtice y no muestra presencia de estados localizados [Eskildsen02].

También recientemente se ha estudiado la red de vórtices en monocristales de

diamante dopado con boro [Sacepe06]. Éste es un superconductor en el límite sucio. En medidas sin campo magnético aplicado se han observado pequeñas variaciones espaciales de $N(E)$ superconductor sobre su superficie, poniendo de manifiesto una ligera dispersión en el valor de gap, que los autores relacionan con variaciones locales de la concentración del dopante. En sus resultados bajo campo magnético obtienen imágenes de la red de vórtices caracterizadas por la presencia de fuerte desorden, donde la simetría hexagonal, aunque distorsionada, se mantiene a corto alcance (figura 5.7a). En contra de lo esperado, puesto que se trata de un superconductor sucio, $N(E)$ medida dentro de los núcleos muestra la presencia de estados localizados, más parecidos a los observados en los HT_c que a los obtenidos en superconductores convencionales (figura 5.7b). Su dependencia espacial y en energía es compleja y está muy influenciada por la distribución local del desorden.

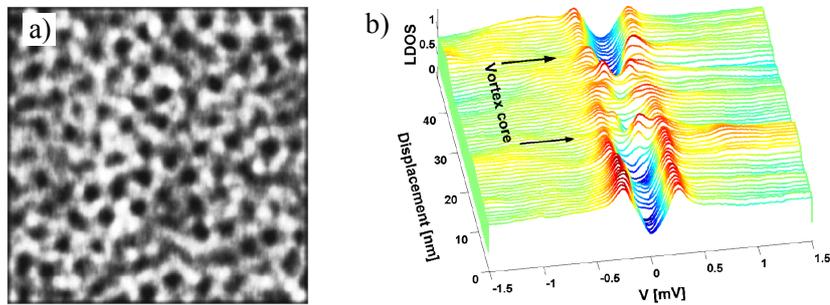


Figura 5.7: a) Imagen de la red de vórtices en monocristales de diamante dopado con B a 0.12T. b) Curvas de conductancia tomadas a lo largo de una línea que pasa sobre dos vórtices, cuyas posiciones están marcadas con las flechas. Las curvas muestran la evolución espacial y en energía de los estados localizados en este superconductor [Sacepe06].

La red de vórtices también ha sido estudiada con STM/S en materiales no cristalinos, crecidos en forma de películas delgadas mediante diferentes técnicas. En todos los casos, ha sido necesario evaporar una capa delgada de oro, de unos pocos nm de espesor, sobre su superficie para evitar la formación de óxidos aislantes [Baarle02, Baarle02]. Por efecto de proximidad es posible observar diferencias entre las curvas de conductancia medidas dentro y fuera del vórtice. Sin embargo, estas curvas, al ser tomadas sobre la superficie de oro, no reflejan las propiedades superconductoras intrínsecas de la muestra. A pesar de ello, estos experimentos han permitido estudiar la disposición de los vórtices en función de la mayor o menor presencia de desorden. Cuando el anclaje de vórtices no es importante, en el régimen de anclaje débil, la red muestra una configuración hexagonal ordenada, caracterizada por la presencia de unos pocos defectos locales (figura 5.8a). Sin embargo, en el régimen de anclaje fuerte, la red aparece muy desordenada, destruyéndose el orden de largo alcance (figura 5.8b).

Todo lo discutido hasta ahora evidencia que el STM es una poderosa herramienta que permite estudiar en detalle la fase de vórtices en un amplio rango de temperaturas y campos magnéticos, y con una resolución espacial única. Sin embargo, la necesaria calidad

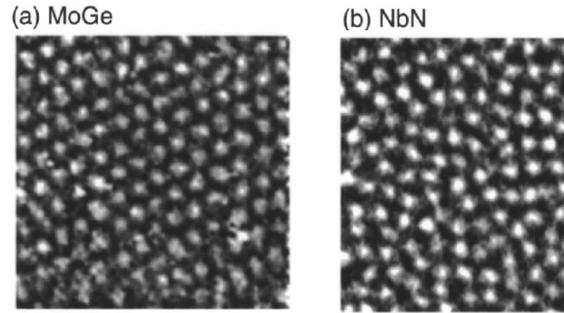


Figura 5.8: a) Imágenes de la red de vórtices en MoGe_3 (a) y en NbN (b) a 4.2K y bajo un campo magnético de 0.5T y 0.8T, respectivamente. En a) la red está más ordenada que en b), donde aparece distorsionada debido al anclaje en defectos [Baarle03].

espectroscópica de la superficie de las muestras limita el número de sistemas en los que esta técnica puede ser aplicada. Voy a presentar a continuación la primera caracterización de la fase de vórtices de los dos superconductores introducidos en el capítulo 4. Por un lado, el superconductor amorfo de W, y, por otro, el superconductor multibanda NbS_2 que, como vimos, al igual que NbSe_2 , pertenece a la familia de los dicalcogenuros de metales de transición. Como se discutió en el capítulo 4, las propiedades superconductoras a campo cero dependen del orden cristalino, lo cual se traduce en la pérdida de la posible anisotropía presente en un cristal para el caso de superconductores amorfos. Estas diferencias también se trasladan al comportamiento de la superconductividad bajo campo y en particular, a la fenomenología presente en las correspondientes redes de vórtices.

5.2. NbS_2 : Un dicalcogenuro sin CDW

Como se ha comentado en varias ocasiones, debido a sus excelentes cualidades topográficas y espectroscópicas, NbSe_2 ha sido pionero en muchos experimentos de STM/S. Entre ellos, quizás, el más significativo fue la realización del primer estudio a escala local de la variación espacial de $N(E)$ en un vórtice. No obstante, la relativa sencillez a la hora de obtener datos experimentales no siempre se corresponde con la dificultad presente en la interpretación de los mismos. Esto es así puesto que en sus propiedades electrónicas aparecen muchos ingredientes mezclados, que pueden ser posibles responsables de los distintos comportamientos observados en los experimentos. En el capítulo 3, se discutió el carácter multibanda de sus propiedades superconductoras, caracterizadas también por la presencia de una modulación del gap con simetría hexagonal en la SF. A esta fenomenología, asociada al estado superconductor, se le añade, además, la coexistencia con un orden de densidad de carga. Todo ello complica, como digo, la interpretación de resultados. Un ejemplo de esta dificultad es la controversia generada acerca del origen de la peculiar distribución espacial y en energía de $N(E)$ y de los estados localizados en el núcleo de sus vórtices. Es interesante preguntarse si la forma

de estrella, característica de los vórtices en $NbSe_2$, es una propiedad general de la familia de los dicalcogenuros o si, por el contrario, es particular de este superconductor. Ésta fue una fuerte motivación para iniciar el estudio de las propiedades superconductoras bajo campo de NbS_2 .

Como se discutió en el capítulo 4, NbS_2 tiene una estructura cristalina y una SF muy similares a las de $NbSe_2$. Además, ambos compuestos tienen temperaturas críticas muy parecidas y comparten el carácter multibanda de sus propiedades superconductoras. La principal diferencia entre ellos reside en la coexistencia de superconductividad y CDW que, si recordamos, existe en $NbSe_2$ y no NbS_2 . Estudiar cómo se reflejan estos parecidos y diferencias en los vórtices de NbS_2 , en particular, en su forma y en la presencia, o no, de estados localizados en sus núcleos, es el objeto de esta primera parte del capítulo. Un análisis comparativo de ambos superconductores puede despejar, al menos, una de las incógnitas, dando respuesta a algunas de las preguntas acerca del papel de la CDW en los resultados obtenidos en $NbSe_2$.

No obstante, antes de presentar los resultados obtenidos bajo campo en NbS_2 , voy a hacer una breve revisión de la amplia discusión que se encuentra en la literatura acerca de la coexistencia entre superconductividad y CDW, y en particular, de la interacción existente entre estos dos órdenes electrónicos en la familia de los dicalcogenuros.

5.2.1. Coexistencia de superconductividad y CDW

La coexistencia entre superconductividad y CDW se ha observado y estudiado en distintos sistemas. Algunos ejemplos son $NbSe_3$, los dicalcogenuros de metales de transición, los cupratos de alta temperatura crítica o compuestos orgánicos de baja dimensionalidad [Gruner, Gabovich02]. Mientras que la superconductividad implica resistividad cero, la CDW normalmente conduce a un comportamiento aislante, ya que su formación lleva asociada la apertura de un gap que suprime parte de la SF. Como consecuencia, estos dos fenómenos, coexistiendo en el mismo material, compiten entre sí y esta interacción competitiva ha sido extensamente estudiada, dando lugar a muchos trabajos teóricos y experimentales sobre todo, basados en medidas macroscópicas [Gruner, Gabovich02].

La coexistencia entre ambos órdenes electrónicos ha sido también uno de los temas centrales de investigación en la familia de los dicalcogenuros [Moncton77]. En el caso de algunos de sus compuestos, incluidos los del politipo 2H estudiados aquí, la transición de CDW lleva asociada, en contra de lo esperado, una ligera reducción de la resistividad. Las razones por las cuales ocurre esto, así como el mecanismo de formación de la CDW en estos materiales, sigue siendo una cuestión controvertida [CastroNeto01, Johannes06].

En la figura 5.9, se muestran las temperaturas críticas de la transición superconductoras (T_c) y la transición de CDW (T_{CDW}) para los cuatro superconductores de la familia

de los 2H-dicalcogenuros. Nótese que NbS_2 es el único de los cuatro que no muestra transición de CDW. Cuando se representan ambas temperaturas en función de la relación entre los parámetros de red en el plano y entre planos, a/c (ver figura 3.5), se observa que al ir de TaSe_2 y TaS_2 a NbSe_2 y NbS_2 tanto la relación a/c como T_c disminuyen, mientras que T_{CDW} aumenta. Esto parece indicar que existe cierta competición entre superconductividad y CDW.

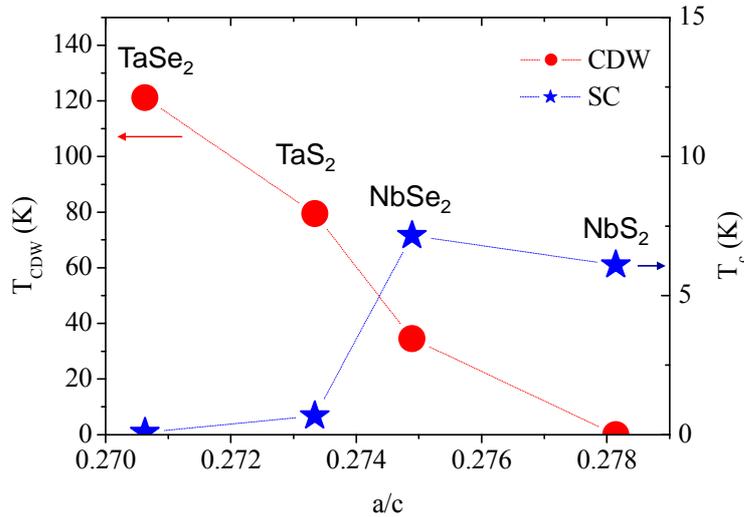


Figura 5.9: Diagrama de fases de la familia de los 2H-dicalcogenuros en el que se representan las temperaturas críticas de la superconductividad (T_c , estrellas azules) y la CDW (T_{CDW} , círculos rojos) en función de la relación entre los parámetros de red en el plano y entre planos, a/c (ver figura 3.5) [CastroNeto01].

La idea de interacción competitiva entre los dos órdenes electrónicos es también consistente con resultados obtenidos en medidas realizadas aplicando una presión hidrostática. Como se discutió brevemente en el capítulo 3, en el caso de NbS_2 , T_c prácticamente no varía con la presión (figura 4.12) [Jones72]. En el resto de compuestos en los que aparece CDW, TaSe_2 , TaS_2 y NbSe_2 , sí se observa una dependencia de T_c con la presión aplicada [Smith75, Suderow05d]. Como se muestra en la figura 5.10 para el caso de NbSe_2 [Suderow05d, Jones72], al ejercer presión se produce un aumento continuo de T_c , seguido por una reducción de T_{CDW} , que llega a desaparecer por encima de un cierto valor crítico. La conexión de los resultados bajo presión con el comportamiento de esta familia mostrado en la figura 5.9 es directa. Como vemos, aplicar presión reduciendo el parámetro c es equivalente a desplazarse hacia la derecha en el eje x del diagrama.

Por otro lado, experimentos recientes de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) en NbSe_2 parecen estar en desacuerdo con la idea de interacción competitiva entre superconductividad y CDW comentada [Kiss07]. Estas medidas, realizadas muy cerca de T_c (5.3 K), muestran que la CDW aparece en puntos concretos de la SF, cercanos a las singularidades de van Hove, que además coinciden con las zonas en las que el valor del gap superconductor es máximo (ver figura 5.11). Este resultado indica cierta cooperación entre ambos fenómenos y además, da peso a la teoría que propone la existencia de estas

caracterizada por la presencia de regiones atómicamente planas de varios cientos de nm^2 . $N(E)$ superconductora, obtenida en dichas regiones sin campo aplicado, tiene una estructura de doble gap, que pone de manifiesto el carácter multibanda de sus propiedades superconductoras (ver figura 4.15).

Bajo campo magnético, imágenes de espectroscopía obtenidas a partir de las variaciones espaciales de la conductancia $\sigma(x,y)$, a valores de voltaje por debajo del gap, evidencian la presencia de la red de vórtices. En la figura 5.12, se presentan algunos ejemplos para distintos valores del campo (0.07 T, 0.15 T y 0.3 T, respectivamente). Estas imágenes son obtenidas a 0.1 K a partir de $\sigma(x,y)$ a 0 meV. Como se espera, la red tiene simetría hexagonal, con la distancia entre vórtices disminuyendo al aumentar el campo de acuerdo a lo previsto por la teoría (ecuación 1.14). Los vórtices que aparecen en las imágenes tienen forma redondeada, evidenciando la simetría radial de la variación espacial de $N(E)$ en sus núcleos. Además, este comportamiento se mantiene en función de la energía. Imágenes de espectroscopía construidas a distintos voltajes muestran siempre vórtices con simetría radial. Este resultado difiere de los obtenidos en NbSe_2 , donde la variación de $N(E)$ en los vórtices tiene una dependencia espacial y con la energía particularmente compleja.

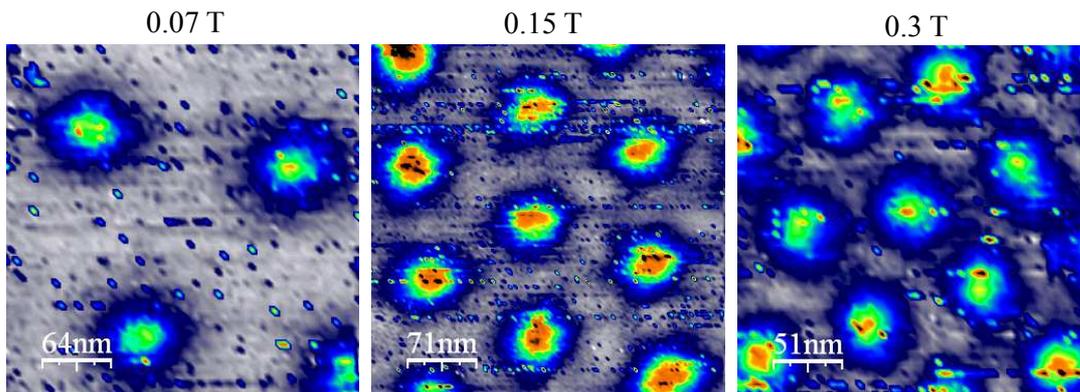


Figura 5.12: Imágenes de la red de vórtices en NbS_2 a 100 mK y para tres valores distintos del campo magnético aplicado. Las imágenes de espectroscopía representan la variación espacial de $\sigma(0 \text{ mV})$ y reflejan, en todos los casos, la simetría hexagonal de la red y la forma redondeada de los vórtices.

Antes de comparar con más cuidado el comportamiento de ambos superconductores, analicemos en detalle la dependencia espacial de $N(E)$ en los vórtices de NbS_2 . En la figura 5.13, se muestra la evolución de las curvas de conductancia obtenidas, a 0.1 K y 0.15 T, a lo largo de una línea que va desde el centro de vórtice hacia su exterior. Como ocurría en NbSe_2 , en el centro del vórtice, $N(E)$ muestra la presencia de un pico centrado en E_F debido a los estados localizados correspondientes a los niveles de menor energía. Además, también como en NbSe_2 , este pico se desplaza a valores mayores de energía al alejarse del núcleo. Este resultado convierte a NbS_2 en el único superconductor, junto con NbSe_2 , en el que la formación de estados localizados aparece forma clara y puede ser interpretada correctamente por la teoría (ver introducción del capítulo). No obstante,

la forma en la que los distintos gaps se cierran en los vórtices de ambos compuestos es diferente ya que, en NbS_2 la variación espacial de $N(E)$ y de los estados localizados tiene simetría radial, evidenciando el carácter isótropo de sus propiedades superconductoras en el plano. Ésta es la diferencia fundamental entre el comportamiento observado en ambos superconductores: en NbS_2 no hay dependencia angular de la evolución espacial de los estados localizados, que sí aparece de forma clara en los vórtices con forma de estrella de $NbSe_2$. Por ello, NbS_2 es el superconductor estudiado hasta ahora, que mejor se aproxima a la propuesta inicial de Caroli, de Gennes y Matricon [Caroli64] para el caso más simple de superconductores isótropos en el límite limpio.

Señalemos que la presencia de estados localizados en el núcleo de los vórtices de NbS_2 prueba que las muestras estudiadas están dentro del límite limpio [Renner91].

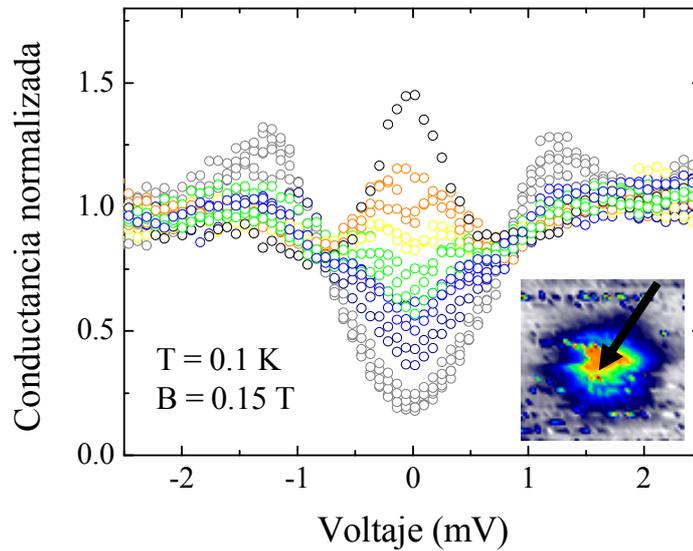


Figura 5.13: Curvas de conductancia túnel obtenidas en NbS_2 a lo largo de una línea de 65 nm que va desde fuera hasta el centro de un vórtice (flecha negra en el inset). La escala de colores es la misma en la figura y el inset.

5.2.3. Comparación entre $NbSe_2$ y NbS_2

Si hacemos una pequeña revisión de lo discutido hasta ahora, sabemos que $NbSe_2$ y NbS_2 son dos superconductores de la familia de los dicalcogenuros, con una estructura cristalina similar y temperaturas críticas muy parecidas. La SF en ambos compuestos está formada por distintas capas cilíndricas que provienen de las bandas 4d del Nb y que le confieren un marcado carácter bidimensional a sus propiedades electrónicas. Además, en el caso de $NbSe_2$, la SF se completa con una pequeña capa más tridimensional derivada de las bandas del Se que no está presente en NbS_2 [Corcoran94, Johannes06]. En cuanto a sus propiedades superconductoras, el carácter multibanda es común de ambos compuestos. No obstante, la estructura de doble gap, presente en $N_S(E)$, parece mejor definida en NbS_2 (figura 5.14).

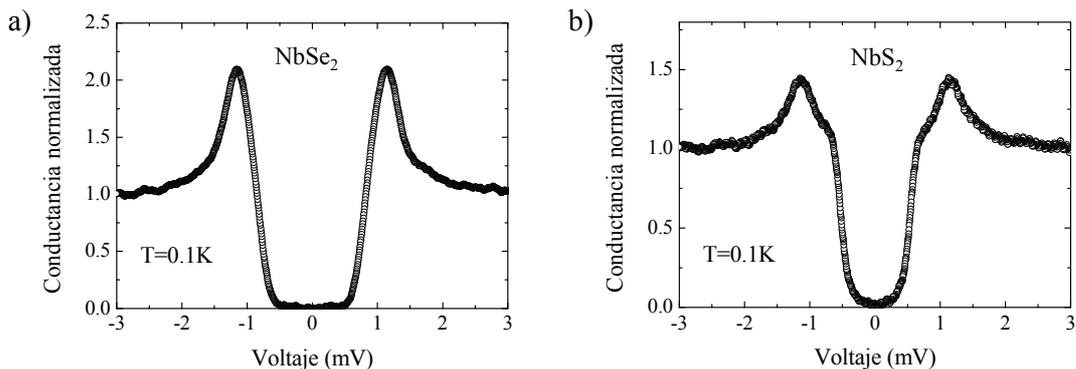


Figura 5.14: Comparación entre curvas de conductancia túnel obtenidas a 0.1 K en NbSe₂ (a) y en NbS₂ (b).

Las primeras diferencias significativas surgen cuando nos fijamos en las imágenes de topografía a escala atómica. Como se muestra figura 5.15, un orden de densidad de carga coexiste con la superconductividad en NbSe₂ y no, en NbS₂. En NbSe₂, la CDW comparte la simetría hexagonal de la red atómica. Sus vectores de onda tienen la misma dirección que los ejes de alta simetría de la estructura cristalina pero con un periodo tres veces mayor.

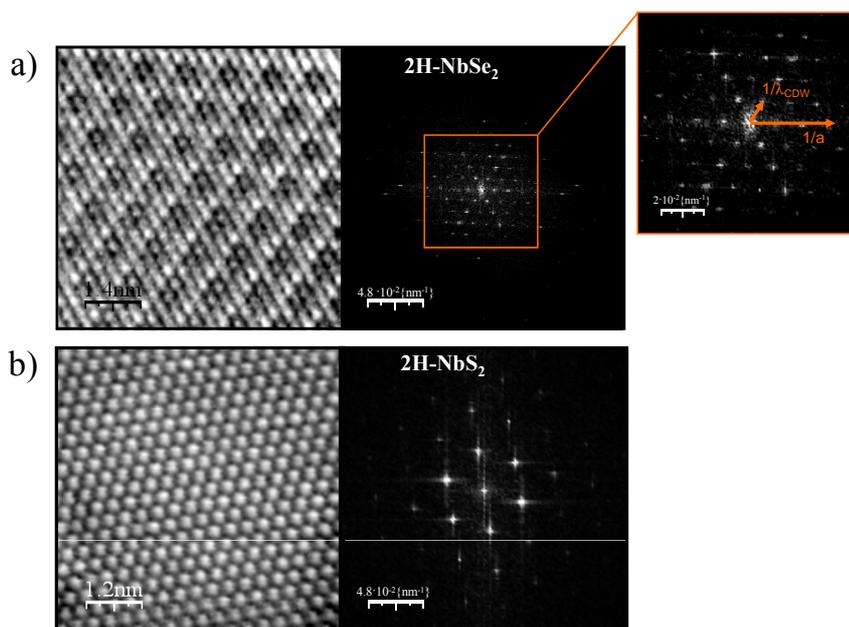


Figura 5.15: Comparación entre imágenes de topografía a escala atómica en NbSe₂ (a) y en NbS₂ (b) tomadas ambas a 0.1 K. La CDW, presente en NbSe₂, no aparece en NbS₂.

Bajo campo magnético, aparecen más diferencias importantes. La forma en la que los distintos gaps de estos superconductores multibanda se cierran en el núcleo de sus vórtices es radicalmente distinta. En la figura 5.16, se comparan directamente imágenes de la red de vórtices tomadas en ambos compuestos a 0.15T y 0.1K, y construidas a partir de las variaciones espaciales de la conductancia a 0 mV. La fuerte anisotropía hexagonal

presente en las propiedades superconductoras en el plano de $NbSe_2$, y evidenciada por la peculiar forma de estrella de sus vórtices, está completamente ausente en los vórtices redondeados de NbS_2 . La diferencias se mantienen en las imágenes construidas a diferentes voltajes. Mientras los vórtices en NbS_2 tienen simetría radial en todos los casos, en $NbSe_2$, para valores por debajo del gap, las imágenes de espectroscopía muestran una rica fenomenología, con una fuerte dependencia en energía (ver figura 5.17). El tamaño de los vórtices observado en las imágenes, directamente relacionado con el valor de la longitud de coherencia, también es distinto, siendo ligeramente mayor en NbS_2 . Este resultado es esperable ya que el campo crítico B_{c2} , inversamente proporcional al cuadrado de ξ (ecuación 1.12), es más del doble en $NbSe_2$ (4.5T) que en NbS_2 (2.1T) [Suderow05d, Onabe78]. No obstante, a pesar de las diferencias, ambos superconductores muestran la presencia de estados localizados en el núcleo de sus vórtices, con una dependencia en energía y espacial que es similar sino se tiene en cuenta la adicional modulación angular de orden seis que aparece en $NbSe_2$.

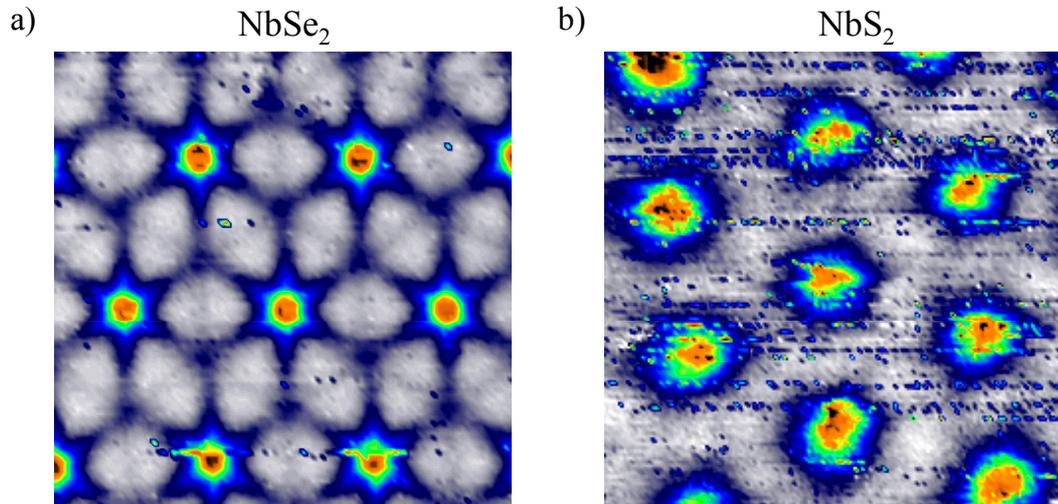


Figura 5.16: Comparación entre imágenes de espectroscopía que muestran la red de vórtices en $NbSe_2$ (a) y en NbS_2 (b). Ambas imágenes son tomadas en una región de $360 \times 360 \text{ nm}^2$, a 0.15 T y 0.1 K.

De esta discusión se puede concluir que en NbS_2 no aparece ni la CDW ni la anisotropía en el plano de las propiedades superconductoras que sí están presentes en $NbSe_2$ y sus vórtices con forma de estrella. Ello nos lleva a asociar estos dos fenómenos y nos permite descartar otras posibles explicaciones del origen de la estrella basadas en la simetría hexagonal de la red atómica o de la estructura de la SF, porque ambas están también presentes en NbS_2 . Todo parece indicar que la CDW modula al menos uno de los gaps que se abren en la SF del superconductor multibanda $NbSe_2$. Dicha modulación tiene la misma simetría de orden seis que la CDW y se manifiesta de forma clara en las medidas bajo campo magnético. Así, la dependencia angular con simetría hexagonal de la variación espacial de $N(E)$ en los vórtices de $NbSe_2$ está reflejando la forma en la que los distintos gaps modulados por la CDW se cierran en sus núcleos.

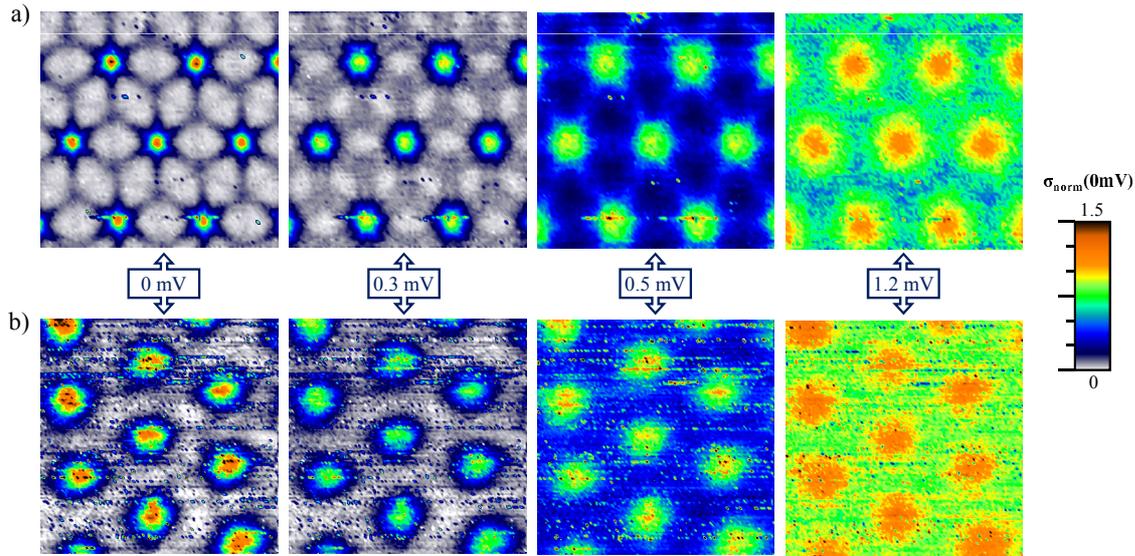


Figura 5.17: Comparación entre imágenes espectroscópica de la red de vórtices en NbSe₂ (a) y en NbS₂ (b), construidas a distintos voltajes. En ambos casos, las imágenes son tomadas en una región de $360 \times 360 \text{ nm}^2$, a 0.15 T y 0.1 K. La fuerte anisotropía hexagonal presente en NbSe₂, que da lugar a la rica fenomenología que aparece en las imágenes (ver con más detalle en capítulo 3 y apéndice A), está ausente en NbS₂. Nótese que, en NbSe₂, los vórtices aparecen redondos en las imágenes construidas a voltajes cercanos a la posición del pico de cuasipartículas (1.2 mV) indicando que, a dichas energías, desaparece la anisotropía en su distribución de gaps. La escala de colores, que refleja los cambios de la conductancia normalizada a 0 mV ($\sigma_{norm}(0 \text{ mV})$), es la misma en ambos casos.

La anisotropía en la distribución de gaps en el plano ya había sido teóricamente propuesta, entre otras posibilidades, como responsable de la rica fenomenología observada en los vórtices de NbSe₂ [Hayashi96]. Sin embargo, hasta ahora, no había evidencia experimental de ello. Además, en la teoría, la anisotropía del gap es introducida como premisa, sin justificar su origen y por tanto, su conexión con la presencia de la CDW en este superconductor. Si recordamos, en medidas recientes de ARPES, la CDW ya parecía vinculada a la modulación del gap en la SF de NbSe₂ [Kiss07]. Estos experimentos mostraban que el valor del gap se hace máximo en las direcciones en las que aparece la CDW. No obstante, estas medidas están realizadas muy cerca de T_c y sus resultados son controvertidos ya que experimentos posteriores han mostrado cierta discrepancia [Shen08]. De nuestras medidas, no podemos distinguir entre un comportamiento cooperativo o competitivo entre ambos órdenes electrónicos. Pero si hemos demostrado que interactúan, y lo hacen de forma que la CDW modula la superconductividad de NbSe₂. De acuerdo con esto, esta interacción también debe estar presente en TaSe₂ y TaS₂, que son los otros compuestos de la familia donde coexiste superconductividad y CDW. Además, en este caso, la influencia de la CDW sobre la superconductividad podría ser aún mayor, ya que ambos tienen T_{CDW} más alta y T_c más baja que NbSe₂. Hasta ahora nadie ha caracterizado a escala microscópica las propiedades superconductoras de estos materiales. Pero sin duda, el estudio de la fenomenología

asociada a sus redes de vórtices podría dar nuevas pistas acerca de la interacción entre estos dos fenómenos.

5.3. Nanodepósito de W amorfo: Orden y dinámica

Como se comentó en el capítulo 4, debido a sus excelentes cualidades topográficas y espectroscópicas, los nanodepósitos de W crecidos mediante IBID podrían desplazar a NbSe₂ como sistema referencia de estudio microscópico de la superconductividad con STM. Si recordamos, la superficie de estas muestras presenta grandes regiones planas, con áreas de varias μm^2 y una corrugación máxima del orden de unos pocos nm (figura 4.6). En ella, $N(E)$ superconductora, medida sin campo magnético, es espacialmente homogénea y evidencia la presencia de un gap isótropo en su SF (figura 4.7). Por todo ello, los nanodepósitos de W aparecen como un sistema ideal, exento de anisotropías, en el que las propiedades de la red de vórtices pueden ser estudiadas y observadas a escala local, mediante STM/S, en un rango amplio de temperaturas y campos magnéticos. Esto no ha sido posible hasta ahora en ningún otro superconductor, ni amorfo ni cristalino, con excepción de NbSe₂, debido a distintas dificultades relacionadas con la calidad de la superficie de las muestras.

Dada la posibilidad, se plantean cuestiones relacionadas con el cómo se comportan los vórtices a muy bajas temperaturas o cerca de la transición al estado normal, donde las fluctuaciones cuánticas o térmicas, respectivamente, pueden llegar a ser importantes. Otro aspecto interesante es conocer cómo interactúa la red con los defectos presentes en el material y cómo estos influyen en su comportamiento con la temperatura y el campo magnético. Abordar y clarificar estas cuestiones, mediante la visualización directa de la red de vórtices a escala local, es el objeto de estudio de esta parte del capítulo.

5.3.1. Medida del campo magnético crítico B_{c2}

Antes de presentar y discutir los resultados obtenidos en la fase de vórtices, estudiamos la dependencia con la temperatura del campo crítico B_{c2} obtenida a partir de medidas de espectroscopía túnel. En la figura 5.18, se muestra dicha dependencia. Los distintos puntos experimentales (T_c, B_{c2}) se determinan buscando la posición en el plano B-T donde la señal superconductora desaparece por completo de las curvas de conductancia túnel. Para ello, dependiendo del valor de la pendiente de $B_{c2}(T)$ en cada punto, se realizan barridos bien en temperatura, o bien, en campo magnético. En los insets de la figura 5.18, se muestran dos ejemplos de una rampa en campo a 0.1K y una rampa en temperatura a 0T, de las que se obtienen los valores $B_{c2}(0.1\text{K}) = 6.4\text{T}$ y $T_c(0\text{T}) = 4.15\text{K}$, respectivamente. Como se muestra en la figura, $B_{c2}(T)$ tiene una dependencia lineal a temperaturas altas. Por debajo de aproximadamente 1K, empieza a saturar hasta

que alcanza un valor, extrapolado a 0K, de 6.4T. Este comportamiento se ajusta a lo esperado de acuerdo con el cálculo teórico de $B_{c2}(T)$ que Helfand-Werthammer realizaron para el caso de superconductores en el límite sucio (línea roja en la figura) [Helfand66].

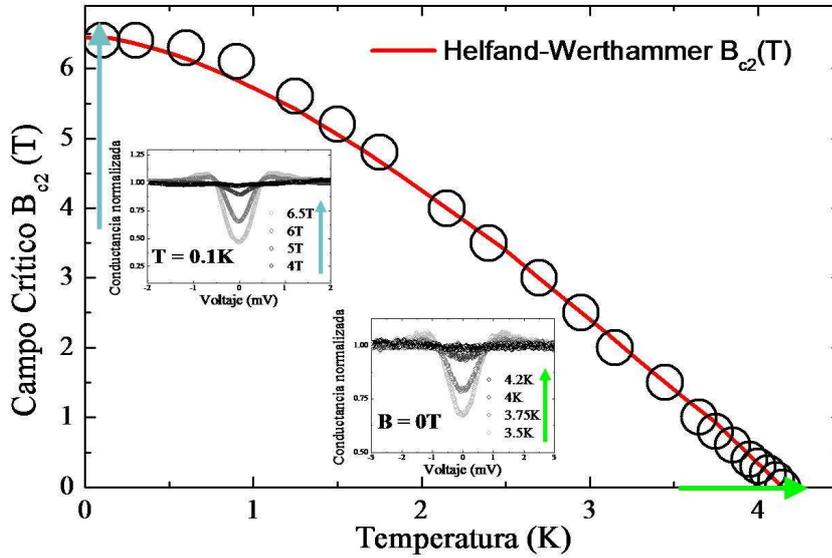


Figura 5.18: $B_{c2}(T)$ obtenido a partir de medidas de conductancia túnel local. La línea roja es el ajuste a la teoría de Helfand-Werthammer para superconductores en el límite sucio [Helfand66]. En los insets, se muestran las curvas de conductancia túnel medidas para la determinación de dos puntos de la curva $B_{c2}(T)$ haciendo, en un caso, un barrido en campo magnético a 0.1K (flecha azul) y en otro, un barrido en temperatura a 0T (flecha verde).

5.3.1.1. Parámetros superconductores

Al igual que otras películas delgadas de superconductores amorfos con características similares, los nanodepósitos de W se comportan como superconductores de tipo II en el régimen de acoplamiento débil y dentro del límite sucio. En estas condiciones, como se discute en la referencia [Kes83], se pueden aplicar ciertas expresiones derivadas de la teoría de Gor'kov en el límite sucio [G59] (ver ecuación 1.22 en capítulo 1), que relacionan el valor de varios parámetros superconductores importantes, a 0K, con algunas propiedades macroscópicas del material obtenidas en los experimentos. En particular, a partir del valor de T_c , la pendiente del campo crítico en T_c ($B' = -dB_{c2}/dT|_{T_c}$), y la resistividad en el estado normal ρ_n es posible obtener la longitud de coherencia ξ , la longitud de penetración λ , el parámetro de GL κ y el campo crítico termodinámico $\mu_0 H_c$ a 0K, de acuerdo con las siguientes expresiones,

$$\begin{aligned}
 \xi(0) &= 1.81 \times 10^{-8} [T_c B']^{-1/2} \\
 \lambda(0) &= 1.05 \times 10^{-3} [\rho_0 / T_c]^{1/2} \\
 \kappa &= 3.54 \times 10^4 [\rho_0 B']^{1/2} \\
 \mu_0 H_c(0) &= B' T_c / 2.45 \kappa
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

En nuestro caso, como se mencionó en la caracterización de las propiedades macroscópicas de los nanodepósitos de W discutida en el capítulo 4, ρ_n tiene un valor de $2.75 \mu\Omega\text{m}$. A partir de la medida de $B_{c2}(\text{T})$ mostrada en la figura 5.18, se extrae que $T_c = 4.15\text{K}$ y $B'_c = 2 \text{ Tesla/Kelvin}$. Con ello, y utilizando las expresiones 5.1, obtenemos los siguientes valores para los parámetros superconductores en los nanodepósitos de W,

$\xi(0)$	$\lambda(0)$	κ	$\mu_0 H_c(0)$
6.25 nm	850 nm	83	40 mT

Cuadro 5.1: Parámetros superconductores en los nanodepósitos amorfos de W.

El valor de κ es elevado, evidenciando que se trata de un superconductor de tipo II extremo. Además, λ es más de cuatro veces mayor que el espesor de la película que, si recordamos, es de unos 200 nm. En este límite, cuando se aplica un campo magnético perpendicular a la superficie, las líneas de flujo penetran rectas y paralelas, y por tanto, la red de vórtices se comporta a todos los efectos como un sólido bidimensional [Brandt95, Kes83]. Como veremos, el carácter bidimensional de la red de vórtices en los nanodepósitos de W es determinante en su comportamiento con la temperatura y el campo magnético.

5.3.2. Metodología experimental

Antes de discutir los resultados obtenidos, conviene recordar brevemente algunos detalles técnicos importantes acerca de la metodología empleada en la adquisición de imágenes de la red de vórtices en condiciones estáticas o dinámicas de temperatura y/o campo magnético. Esta información ya se apuntó brevemente en el capítulo 2 (sección 2.3.3). No obstante, conviene recordarla puesto que constituye la base sobre la que se discuten e interpretan los resultados de nuestras medidas.

Como se ha discutido hasta ahora, las imágenes de la red de vórtices se obtienen a partir de la medida simultánea de topografía y curvas de espectroscopía túnel, en una determinada región. El tiempo de adquisición de una imagen depende del número de puntos que se tomen en cada línea de barrido, del número de puntos de las curvas IV tomadas en cada posición y del tiempo de muestreo o número de promedios empleado en cada caso. La elección de estos parámetros depende de cuál sea el objetivo de la medida. Así, si se pretende conocer, con la mayor precisión posible, los detalles de la variación espacial de $N(E)$, por ejemplo en un vórtice, se intenta maximizar el tiempo de adquisición de la medida, tomando el mayor número de puntos en la imagen y en las curvas. Ello implica, en nuestro caso, un tiempo de medida por imagen de más de un día. Si recordamos, éste fue el método empleado en el estudio de la modulación espacial de $N(E)$ superconductora a escala atómica discutida en el capítulo 3 o en la caracterización de los estados localizados en los vórtices de NbS_2 , presentada en la sección anterior. Por otro lado, si se quieren estudiar procesos de dinámica de la red, interesa determinar

del modo más rápido posible los cambios en la posición de los vórtices inducidos por variaciones de las condiciones externas de temperatura o campo magnético. Teniendo en cuenta que en todo momento se trata de alcanzar un compromiso entre la rapidez de la medida y la calidad espectroscópica de las curvas, esto se consigue, en nuestro caso, en un tiempo mínimo de unos 8 minutos por imagen. De esta forma, tomando imágenes consecutivas de la red de vórtices, en una determinada región, al variar el campo magnético o la temperatura, se consigue estudiar y observar de forma directa y a escala local mediante STM/S, la dinámica inducida en la red. Conviene señalar que, en este proceso, las imágenes de la red de vórtices se toman a temperatura y campo magnético constante, variando su valor únicamente durante el tiempo que transcurre entre imágenes.

Como sabemos, el contraste en las imágenes de la red de vórtices proviene de las variaciones espaciales de la conductancia túnel para valores del voltaje por debajo del gap. Obtener el mejor contraste en las imágenes es particularmente importante en el estudio de procesos de dinámica, donde, esencialmente, interesa seguir la posición de los vórtices. Esto se consigue cuando las imágenes son construidas al valor del voltaje para el que las variaciones de la conductancia son máximas, que, en el caso de los vórtices, es a 0 mV. Por ello, salvo que se especifique lo contrario, en lo que sigue, todas las imágenes mostradas de la red de vórtices han sido obtenidas a partir de las variaciones espaciales de la conductancia a 0 mV.

5.3.3. La red de vórtices a bajas temperaturas

Para estudiar la red de vórtices a bajas temperaturas, el campo magnético siempre se aplica después de enfriar la muestra en condiciones de campo zero. De esta forma, al poner campo, los vórtices entran en el superconductor adoptando cierta configuración que, como discutiré a continuación, va a estar influenciada por la presencia de defectos actuando como centros de anclaje de la red.

Si recordamos, la superficie de los nanodepositos está caracterizada por la presencia de surcos o depresiones lineales, con una profundidad máxima que varía entre 5 y 10 nm (figura 4.6). Los surcos son prácticamente la única fuente de rugosidad que aparece en estas muestras y delimitan grandes regiones planas con corrugaciones del orden del nm y áreas de varios nm². Esto nos permite estudiar la configuración de la red de vórtices en zonas de gran extensión a partir de los cambios espaciales de la conductancia túnel.

Por debajo de 0.2T, no aparece una red de vórtices estable. Imágenes de espectroscopia túnel tomadas de forma consecutiva en la misma región, justo después de aplicar campo, evidencian que los vórtices están cambiando continuamente su posición, a excepción de algunos que parecen estar anclados en los surcos superficiales de la muestra. Por encima de 0.3T, la situación es distinta. La red de vórtices alcanza su configuración de equilibrio

tan sólo unos segundos después de aplicar el campo. En este caso, las posiciones de los vórtices permanecen estables en el tiempo, tal como se observa, directamente, en la reproducibilidad de las imágenes de espectroscopía tomadas de forma consecutiva en la misma zona. En la figura 5.19, se muestran distintos ejemplos representativos de la red de vórtices a 0.1K para 1T (a), 2T (b), 3T (c) y 4T (d). En cada caso, se presenta la imagen de topografía de una región de varios cientos de nm² (izquierda) y a su lado, la imagen de la red de vórtices medida de forma simultánea y construida a partir de las variaciones espaciales del valor de la conductancia a 0 mV (centro). En las imágenes se marcan, mediante líneas rojas punteadas, la posición de los surcos que aparecen de forma característica en la superficie de los nanodepósitos. Como se observa en la figura, la red está desordenada. No obstante, para todos los valores del campo aplicado, la densidad de vórtices es consistente con lo esperado de acuerdo con la teoría (ecuación 1.14). Al comparar las imágenes de topografía y espectroscopía, se observa cierta correlación entre la configuración de la red y la disposición de los defectos superficiales. Los vórtices tienen cierta tendencia a colocarse paralelos a los surcos de forma que, en sus proximidades, la red aparece distorsionada. Dentro de las regiones planas delimitadas por los surcos, se recupera la simetría hexagonal, con la mayoría de vórtices rodeados de seis primeros vecinos. En la columna derecha de la figura 5.19, se muestran imágenes de espectroscopía, medidas en un área más pequeña dentro de estas regiones planas, en las que se observa la formación hexágonos casi perfectos. No obstante, aunque existe orden a corto alcance, el cambio en la orientación de los ejes principales de la red observado entre las diferentes zonas y remarcado por los hexágonos amarillos en la figura, es evidente, y pone de manifiesto la ausencia de orden de largo alcance.

Por otro lado, el tamaño del núcleo de los vórtices, observado en las imágenes, es algo mayor de lo que se espera de acuerdo al valor de ξ en este superconductor (~ 6 nm; ver tabla 5.1, mientras que el tamaño medido es de ~ 10 nm). Además, como se muestra por ejemplo en la figura 5.19b, en ocasiones, los vórtices tienen cierta forma alargada. Una posible interpretación de estos resultados será discutida más adelante.

De lo mostrado hasta ahora, parece claro que la disposición de los vórtices está muy influenciada por la presencia de los surcos en la superficie de los nanodepósitos, que son, a primera vista, la única fuente de anclaje de la red. En este sentido, estudiar la dinámica de la red cuando se varía el campo magnético a bajas temperaturas, o cuando se aumenta la energía térmica al subir la temperatura bajo un campo constante, puede aportar más información acerca del comportamiento de los vórtices en este superconductor y su interacción con los defectos superficiales. Éste es, como se discute a continuación, el propósito de los siguientes epígrafes.

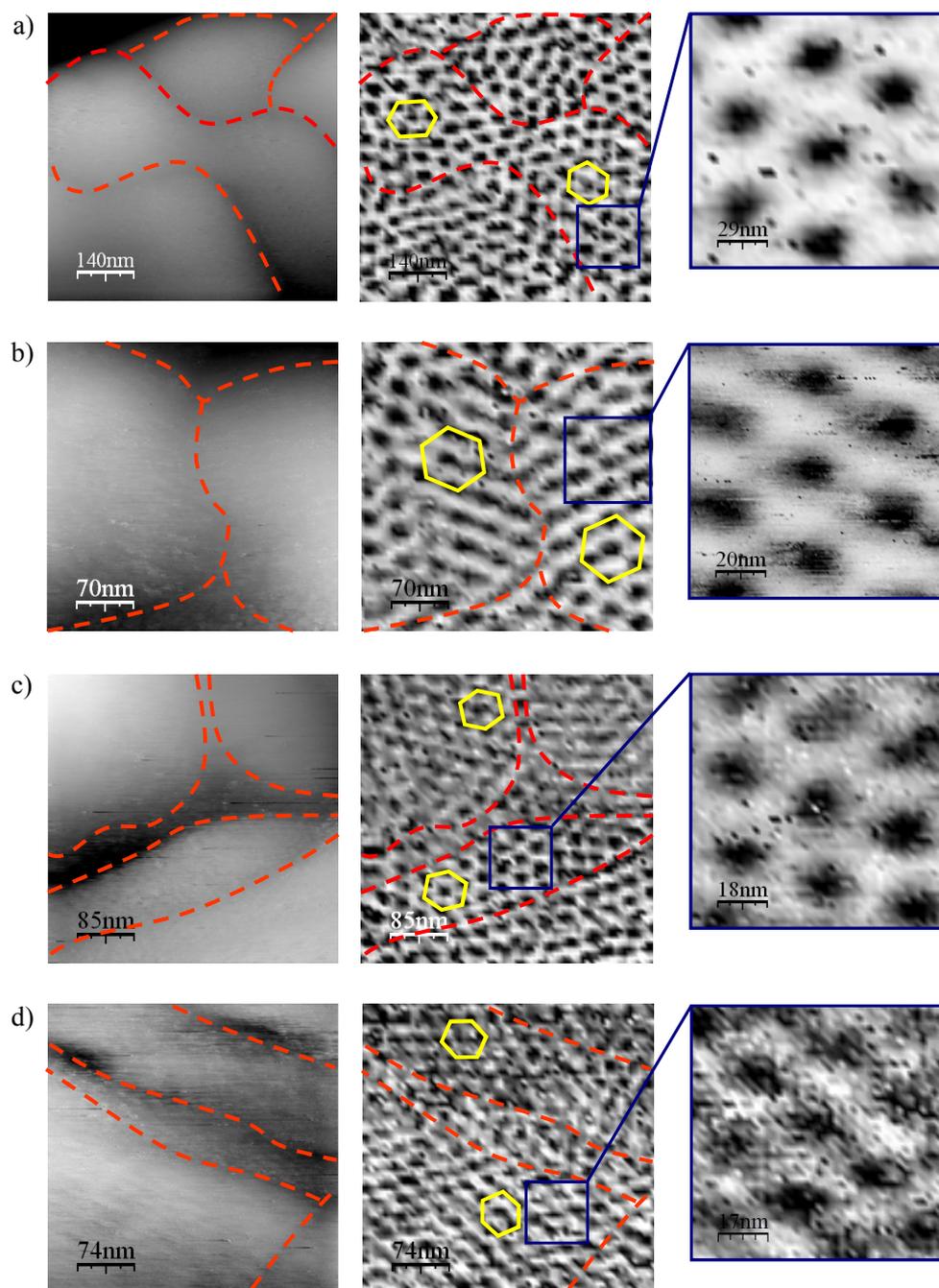


Figura 5.19: Configuración de la red de vórtices a 0.1K para distintos valores del campo aplicado: a) 1T, b) 2T, c) 3T y d) 4T. En la primera columna de la figura, se representan, para cada caso, la imagen de topografía de la región estudiada, donde las líneas rojas punteadas marcan la posición de los surcos superficiales característicos de esta muestra, y discutidos en el capítulo 4. A su izquierda (columna central), se muestran imágenes de espectroscopía de la red de vórtices medidas de forma simultánea la topografía, y obtenidas a partir de las variaciones espaciales de $N(E)$ a 0 meV. Los hexágonos amarillos marcan el cambio en la orientación de los ejes principales de la red en distintas zonas de la topografía, indicando la pérdida del orden a largo alcance. Los cuadrados azules señalan la pequeña región donde se realizó un estudio más detallado de la red de vórtices, mostrado en la columna de la derecha.

5.3.3.1. Dinámica de vórtices a bajas temperaturas

Como sabemos, al aumentar el campo magnético entran cada vez más vórtices en la muestra, disminuyendo la distancia entre ellos e incrementándose, por tanto, la densidad de la red. Este proceso se puede observar directamente con STM/S, tomando imágenes consecutivas de la red de vórtices en una determinada región de la superficie mientras se aumenta, paso a paso, el campo magnético. Como se discutió en el epígrafe sobre la metodología experimental, para estudiar fenómenos de dinámica se reduce el tiempo de adquisición de una imagen a unos 8 minutos y se varía, en este caso, el campo magnético en el tiempo que transcurre entre imágenes consecutivas. Antes de la realización del experimento, se comprueba que la red alcanza su configuración de equilibrio pocos segundos después de subir el campo, de forma que las posiciones de los vórtices no cambian dentro del tiempo de adquisición cada imagen, y permanecen estables si la temperatura y el campo se mantienen constantes.

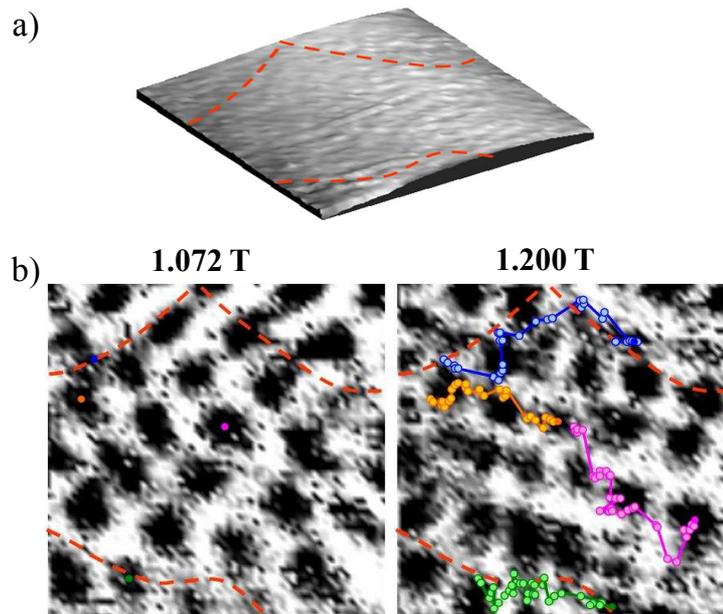


Figura 5.20: a) Imagen de topografía de una región típica de los nanodepósitos de W. Las líneas rojas punteadas marcan la posición de los surcos que aparecen en la superficie. b) Imágenes de espectroscopía inicial y final de una serie formada por 33 imágenes de la red de los vórtices, tomadas de forma consecutiva a 0.1K en la misma región de a), cuando se sube el campo de 1.072T a 1.2T. En la imagen final, se muestran las trayectorias de los cuatro vórtices marcados por puntos de colores en la imagen inicial.

En regiones libres de defectos superficiales, se observa que el aumento del campo resulta en una compresión continua de la red de vórtices. La situación es diferente en zonas en las que aparece una mayor cantidad de desorden. En este caso, los vórtices que tratan de entrar en la muestra, pueden interactuar con los defectos presentes en la superficie. En la figura 5.20a, se muestra la imagen de topografía de la región elegida, por su desorden superficial, para estudiar esta interacción. Como vemos, hay dos surcos en la parte superior y otro en la parte inferior marcados en la imagen con líneas rojas

punteadas. Durante el experimento, fueron tomadas 33 imágenes consecutivas de la red de vórtices a 0.1K, mientras se subía el campo magnético de 1.072 T a 1.2 T en pequeños pasos de 4 mT. En la figura 5.20b, se muestran las imágenes inicial y final de la serie. Cuando se comparan ambas imágenes, se observa un aumento en la densidad de vórtices de acuerdo con lo esperado para el incremento de campo magnético asociado. Para poder estudiar el comportamiento individual de cada uno de vórtices, éstos son identificados uno por uno en cada imagen de la serie mediante la correlación minuciosa de imágenes consecutivas. De esta forma, es posible seguir las posiciones de la mayoría de los vórtices que aparecen en la imagen inicial a lo largo de la secuencia completa de imágenes de la serie, obteniendo así su trayectoria completa. En la imagen final de la serie (figura 5.20b), se muestran, de forma representativa, las trayectorias de los cuatro vórtices marcados por puntos de colores en la imagen inicial (figura 5.20b). Se pueden distinguir dos tipos de comportamientos según la posición de los vórtices con respecto a los defectos superficiales. Los vórtices que están lejos de los surcos, naranja y magenta, tienden a moverse hacia la esquina inferior derecha de la imagen, siguiendo, de forma aproximada, la dirección de uno de los ejes de alta simetría de la red. Por otro lado, los vórtices cercanos a los defectos, azul y verde, parecen moverse anclados a los surcos que se encuentran en la parte superior e inferior de la imagen, respectivamente. Puesto que, como se discutió en el epígrafe anterior, los vórtices tienen una fuerte tendencia a colocarse paralelos a los surcos superficiales, el movimiento neto observado en esta región se produce, esencialmente, a lo largo de la dirección de dichos surcos, que coincide, de forma aproximada, con la de los ejes de simetría de la red.

Cuando se analiza en detalle la secuencia completa de imágenes se observa que, a diferencia de lo que sucede en regiones libres de defectos, pequeños movimientos más o menos continuos de los vórtices están seguidos de saltos bruscos cuando, eventualmente, uno de ellos se libera de su centro de anclaje. Esto ocurre cuando el gradiente de presión magnética supera la fuerza de anclaje asociada a la barrera de potencial originada por los defectos locales [G89]. Además, como se refleja en las trayectorias mostradas en la figura 5.20b, estos saltos están correlacionados, es decir, ocurren de forma simultánea para distintos vórtices dentro de la misma imagen. Esto es así debido a que cuando uno de ellos se libera de su centro de anclaje reorganiza a los que se encuentran a su alrededor a causa de la interacción que existe entre ellos.

De lo discutido hasta ahora, parece claro que, a bajas temperaturas, los surcos que aparecen en la superficie determinan tanto la configuración de la red en condiciones estáticas de temperatura y campo magnético, como su dinámica cuando se varía la densidad de vórtices con el campo. Esto es una confirmación evidente de que los defectos superficiales de las muestras son, si no la única, sí la fuente más importante de anclaje de vórtices.

5.3.4. Desanclaje térmico de la red de vórtices

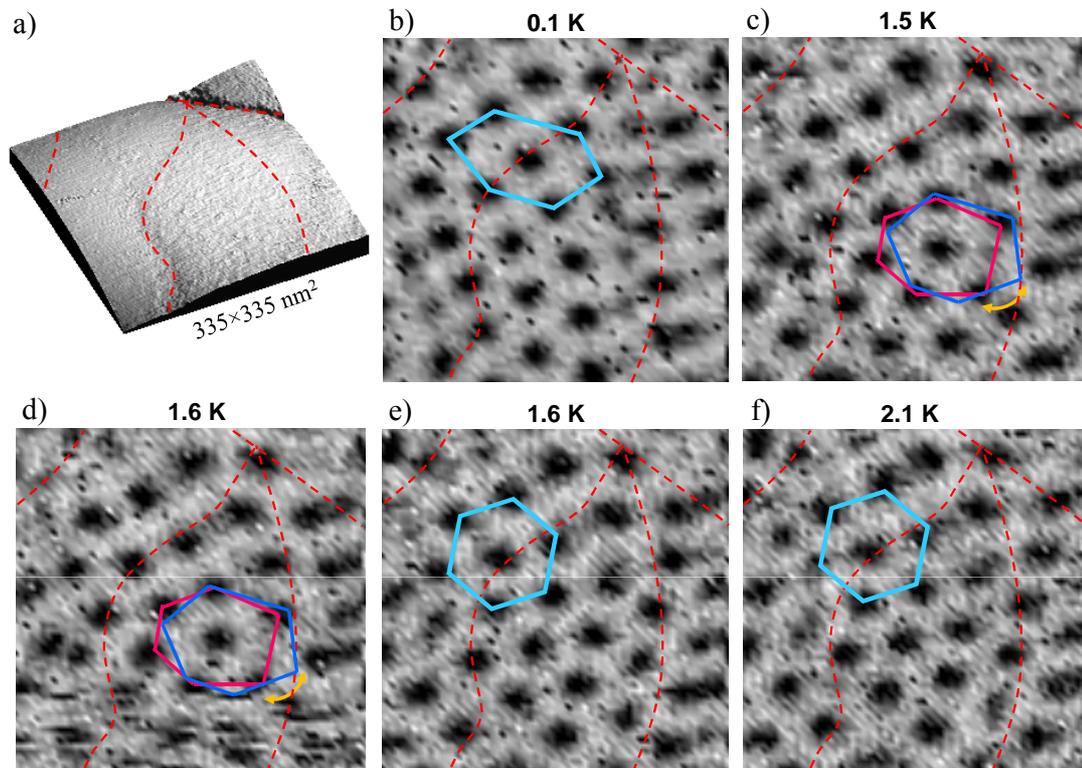


Figura 5.21: Desanclaje térmico de la red de vórtices. En a) se muestra la imagen de topografía de la región estudiada. Aparecen varios defectos superficiales marcados por líneas rojas punteadas. b) Imagen de la red de vórtices a 0.1K. El hexágono azul claro señala la distorsión de la red originada por el anclaje de los vórtices en los surcos superficiales. En c) y d), se muestran imágenes de la red de vórtices durante el desanclaje térmico a 1.5K y 1.6K, respectivamente. La flecha naranja representa, de forma esquemática, las fluctuaciones entre dos posiciones de la red durante este proceso. e) Imagen de la red de vórtices después del desanclaje térmico a 1.6K. El hexágono azul claro regular indica el mayor ordenamiento de la red con respecto a la configuración a bajas temperaturas (b). Después del desanclaje, la disposición hexagonal ordenada de la red se mantiene estable a temperaturas mayores como se observa en la imagen obtenida a 2.1K mostrada en f).

Hasta ahora, se ha discutido la configuración de la red de vórtices y su dinámica al variar el campo magnético en el región de bajas temperaturas. En este epígrafe voy a mostrar cómo se comportan los vórtices que se encuentran anclados en los surcos superficiales a 0.1K cuando, bajo un campo magnético constante, se aumenta su energía térmica al subir la temperatura.

Para realizar este experimento se escogió, de nuevo, una región con gran cantidad de desorden en la superficie, cuya topografía se muestra en la figura 5.21a. Siguiendo con la simbología utilizada hasta ahora, las líneas rojas punteadas en la imagen marcan la posición de los surcos superficiales. En esta región, a 0.1K y 1T, se forma una red de vórtices desordenada, como se indica con el hexágono azul claro distorsionado mostrado en la figura 5.21b. Los vórtices que aparecen en la imagen tienen una fuerte tendencia a

colocarse siguiendo los surcos superficiales. Ello produce una distorsión apreciable de la red que, en algunas zonas, llega incluso a tener un ordenamiento con simetría cuadrada (parte superior en la figura 5.21b). Para estudiar su evolución con la temperatura, se toman imágenes consecutivas de la red, manteniendo constante el valor del campo a 1T, mientras se sube la temperatura desde 0.1K hasta 2.9 K en pasos de 0.1K. En cada paso, la temperatura se mantiene constante aproximadamente una hora, durante la cual se toman unas 8 imágenes consecutivas. De esta forma, podemos estudiar posibles reordenamientos de los vórtices dentro de cada valor fijo de temperatura. Nuestro sistema experimental permite mantener la temperatura estable con una precisión mejor que 0.01 %. Si recordamos, como se discutió en el capítulo 2, esto se consigue gracias un controlador de temperatura de Air Liquide(modelo TRMC2 [TRMC2]), responsable del control de los termómetros utilizados en el experimento.

Analizando la secuencia completa de 144 imágenes, se observa que la configuración de la red no cambia hasta 1.5K. Entonces los vórtices comienzan a moverse. En este punto, la energía térmica de la red empieza a ser comparable a la energía de la barrera de potencial efectiva, causada por los defectos superficiales y que es responsable del anclaje de los vórtices a bajas temperaturas. El desanclaje térmico de la red tiene lugar en el intervalo de temperatura entre 1.5K y 1.6K. El mecanismo empleado por los vórtices para liberarse de sus centros de anclaje se muestra de forma esquemática en las figuras 5.21c y d, y será discutido posteriormente con mayor detalle. Antes de cambiar la temperatura de 1.6K a 1.7K, la red adopta una configuración más ordenada, con los vórtices formando hexágonos regulares como el marcado en azul claro en la figura 5.21e. Este nuevo ordenamiento de la red, producido por el desanclaje térmico de los vórtices, permanece estable al subir la temperatura, como se puede ver en la imagen a 2.1K mostrada en la figura 5.21f.

Volvamos ahora al intervalo de temperatura entre 1.5 K y 1.6K donde se produce el desanclaje térmico de la red. A 1.5K, como se indica de forma esquemática con la flecha naranja en la figura 5.21c y como se muestra de forma explícita en la imágenes de la figura 5.22a, los vórtices en la parte central sufren una rotación entre dos posiciones. Dentro de esta discusión, utilizamos un hexágono azul para representar la configuración de los vórtices observada en las imágenes obtenidas por debajo de 1.5K y un hexágono magenta para indicar su disposición en la imagen actual. Durante la hora en la que la temperatura se mantiene constante a 1.5K, esta rotación tiene lugar una sola vez. Al subir la temperatura a 1.6K, la frecuencia de las fluctuaciones aumenta. La configuración de la red es distinta en cada imagen consecutiva y los vórtices se mueven incluso dentro del tiempo de adquisición de una imagen. Ello produce en las imágenes figuras borrosas de los vórtices, como se puede observar en la parte inferior de la imagen mostrada en la figura 5.21d y en la secuencia completa de imágenes mostrada en la figura 5.22b. La frecuencia de las fluctuaciones R aumenta por tanto desde 1 oscilación/hora (R_1) a 1.5 K (T_1) hasta 8 oscilaciones/hora (R_2) a 1.6K (T_2). Esto nos permite estimar, de forma aproximada, la fuerza del anclaje local de vórtices a partir de la ley de Arrhenius que,

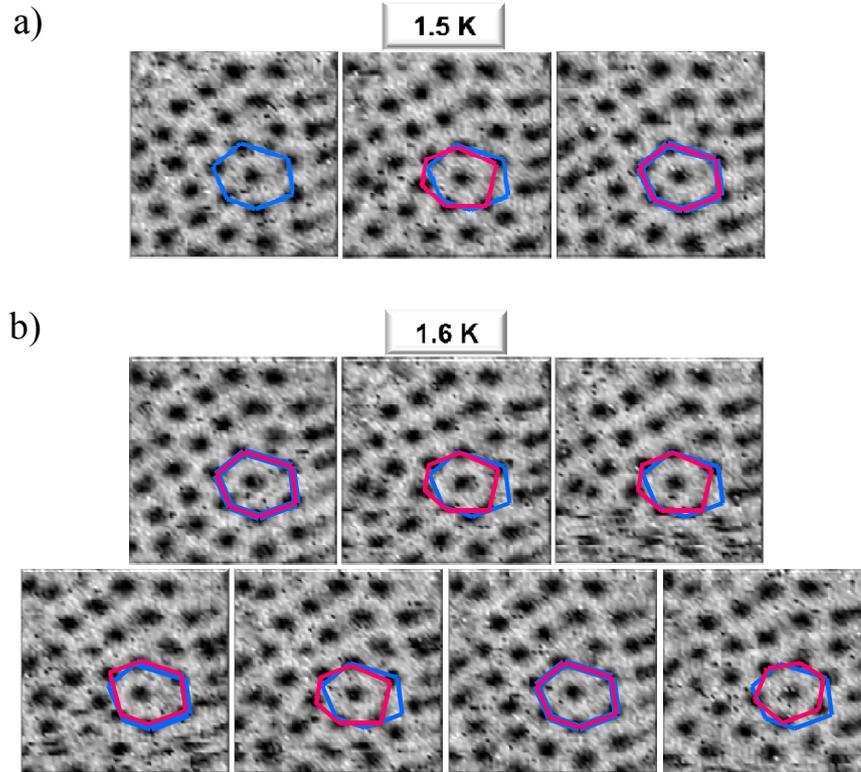


Figura 5.22: Secuencia de imágenes de la red de vórtices tomadas durante el proceso de desanclaje térmico en el intervalo de temperaturas entre 1.5K y 1.6K. El hexágono azul, se utiliza como referencia y representa la posición de seis vórtices antes de que se inicie el desanclaje térmico de la red. El hexágono magenta señala la posición de los mismos seis vórtices en cada imagen. En a), se muestran tres imágenes representativas de las 8 tomadas durante una hora a 1.5 K. Se observa que la red sufre un pequeño giro en la parte central, volviendo, justo después, a su posición inicial. Esta fluctuación entre dos posiciones aumenta de frecuencia al subir la temperatura a 1.6K. En b) se muestra la secuencia de imágenes tomadas a 1.6K durante una hora en orden cronológico. Los vórtices cambian continuamente de posición. En ciertas partes, se mueven incluso durante la adquisición de cada imagen, dando lugar a figuras borrosas como se observa en la parte inferior de algunas imágenes. La frecuencia de las fluctuaciones aumenta de 1 oscilación por hora a 1.5K hasta 8 oscilaciones por hora a 1.6K.

como sabemos, gobierna los procesos térmicamente activados de acuerdo con la expresión $R = R_0 e^{-U/k_B T}$, donde R_0 es la frecuencia característica de las vibraciones térmicas de los vórtices (típicamente de 10^{-11}s^{-1} [Brandt95]) y U , la energía de activación efectiva de la barrera de potencial debida al anclaje local [Blatter94, Kramer94]. Asumiendo que U es aproximadamente constante en este intervalo de temperaturas, obtenemos que localmente tiene un valor de unos 50K y que R_0 es aproximadamente $8 \cdot 10^{-10} \text{s}^{-1}$. La mayoría de trabajos experimentales, que estudian los fenómenos de anclaje de vórtices, están basados en medidas macroscópicas de la densidad de corriente crítica o de la relajación magnética, y obtienen, en el régimen de anclaje débil, valores típicos de U en torno a 10^2 - 10^3K [Blatter94]. Esto indica que el anclaje en los nanodepósitos de W es débil, como era de esperar teniendo en cuenta la facilidad con la que entran y salen los vórtices al poner y quitar el campo, respectivamente, en la región de bajas temperaturas.

Para cuantificar la evolución con la temperatura de la distorsión de la red, analizamos la transformada de Fourier (FFT) de las imágenes. En los paneles de la figura 5.23, se muestra la FFT de dos imágenes tomadas antes (0.1K) y después (1.7K) del desanclaje de la red. Como se puede observar, en ambas FFT aparecen seis picos de Bragg de acuerdo a lo esperado para una red hexagonal distorsionada en un caso, y regular, en otro. En la figura 5.23, se representa la dependencia con la temperatura de la diferencia entre los ángulos α_1 y α_2 que se definen, respectivamente, como el mayor y el menor ángulo formado entre dos picos de Bragg consecutivos (ver los paneles). Esto nos permite seguir la evolución de la distorsión angular de la red en el proceso de desanclaje. Como se muestra en la figura, hay un salto en la curva en torno a 1.5K, desde aproximadamente 30° a 0° , indicando la transición de una red desordenada a una ordenada a la temperatura en la que los vórtices son térmicamente desanclados.

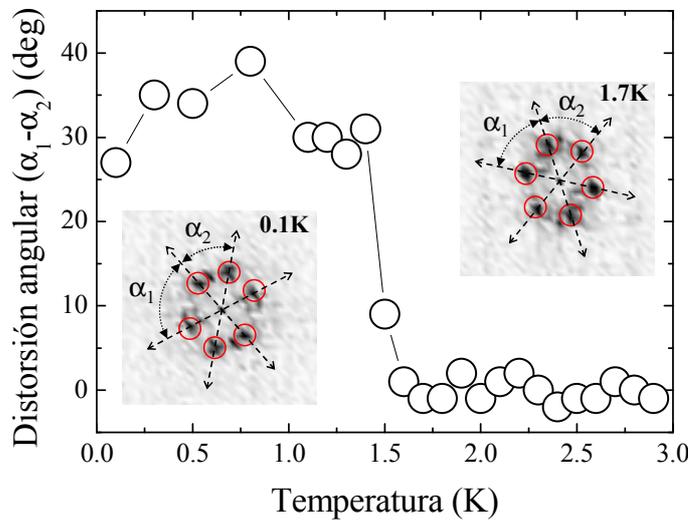


Figura 5.23: En los paneles de la figura se muestran las transformadas de Fourier de las imágenes de la red de vórtices a 0.1K y 1.7K, antes y después del desanclaje térmico, respectivamente. En la figura se muestra la dependencia con la temperatura de la distorsión angular de la red, determinada a partir de la diferencia de los ángulos α_1 y α_2 definidos en los insets. El salto observado en la curva alrededor de 1.5K evidencia el mayor ordenamiento de la red que tiene lugar a la temperatura en la que se produce el desanclaje térmico.

Ésta es la primera vez que se ha observado, de forma directa en este rango de temperaturas y campos magnéticos, el desanclaje térmico de la red de vórtices a escala local. El proceso de desanclaje estudiado aquí produce en nuestras muestras regiones de varios cientos de nm^2 , dentro de las cuales la red de vórtices está más ordenada que a bajas temperaturas. Éste es el punto de partida del siguiente epígrafe, en el que se va discutir qué ocurre con la red de vórtices desanclada térmicamente cuando se sube la temperatura hasta la transición al estado normal.

5.3.5. Fusión de la red de vórtices

La transición de sólido a líquido es, quizá, una de las transiciones de fase más estudiadas y discutidas en la literatura dentro del ámbito de la física de la materia condensada. A diferencia de otros fenómenos físicos y otras transiciones de fase, la fusión está integrada en nuestra vida cotidiana y forma parte de nuestro lenguaje coloquial. La presencia de la fusión en la naturaleza es fundamental. El deshielo asegura la continuidad del ciclo del agua y por tanto de la vida. No obstante, su exceso en los casquetes polares, a causa del polémico cambio climático, es una amenaza para el equilibrio de nuestro ecosistema. En los cursos elementales de termodinámica, nos explican que la fusión está gobernada por la ecuación de Clausius-Clayperon. A nivel de investigación, son muchos los sistemas en los que esta transición se ha estudiado, y se continua estudiando, desde el punto de vista fundamental. Sin embargo, todavía hoy no se entienden bien los detalles del mecanismo microscópico responsable de la transición. En 1910, Lindemann propuso que la fusión tiene lugar cuando la amplitud de las vibraciones térmicas de los constituyentes del sólido en torno a sus posiciones de equilibrio es suficientemente grande como para vencer la interacción que los mantiene unidos [Lindemann]. De esta forma, se rompería la estructura cristalina dando paso a la formación del líquido.

La existencia de una transición de sólido a líquido en redes de vórtices superconductores ha sido objeto de intenso debate en las tres últimas décadas. La posibilidad de observar la fusión de la red fue sugerida, por primera vez, en los trabajos teóricos de Huberman y Doniach [Huberman79] y Fisher [Fisher80] para el caso de películas delgadas. Unos años después, experimentos realizados por Gammel et al. [Gammel88] pretendían dar evidencia de esta transición en películas amorfas de In/InO_x. Sin embargo, sus resultados fueron relacionados, posteriormente, con otros posibles efectos presentes en el experimento [Brandt92].

Con el descubrimiento de los HT_c, a finales de los ochenta, se incrementaron notablemente los estudios sobre la fusión de la red de vórtices. Medidas de resistividad en el rango de campos magnéticos relativamente cercanos a B_{c2}(T), mostraron comportamientos muy alejados de lo esperado para una red de Abrikosov y de lo que había sido observado hasta entonces en superconductores de baja temperatura crítica. La explicación de estas diferencias se supo poco después. En los HT_c, las fluctuaciones térmicas responsables de la fusión de la red de vórtices empiezan a ser importantes a temperaturas bastante por debajo de su T_c [Gammel88b, Nelson89]. Ello conduce a diagramas de fase, como el mostrado de forma esquemática en la figura 5.24b, caracterizados por la aparición de una nueva fase de líquido de vórtices en la región de temperaturas y campos magnéticos cercana B_{c2}(T). Sin embargo, en los superconductores convencionales, la influencia de las fluctuaciones térmicas es prácticamente despreciable. Por ello, no se observa la fusión antes de la transición al estado normal y los diagramas de fase son como el representado en la figura 5.24a.

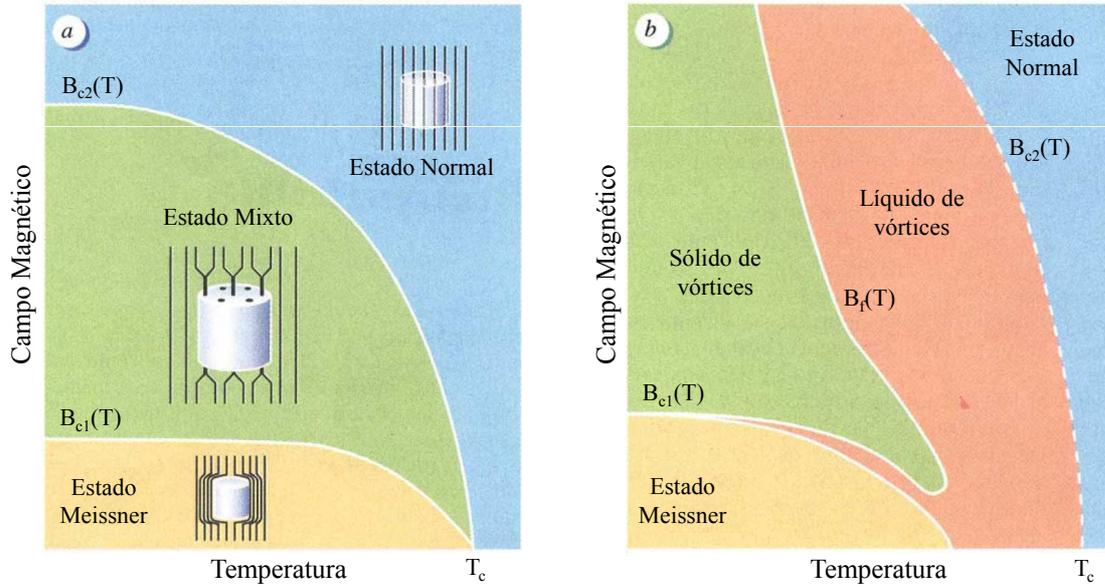


Figura 5.24: a) Diagrama de fase B-T típico para un superconductor de tipo II convencional. b) Diagrama de fase B-T simplificado para superconductores como los HT_c en los que las fluctuaciones térmicas son importantes en la región cercana a $B_{c2}(T)$, produciéndose la fusión de la red de vórtices. Nótese que la red también puede fundir a bajas temperaturas muy cerca de $B_{c1}(T)$, cuando la distancia entre vórtices es grande. $B_f(T)$ es la línea de fusión que separa el sólido del líquido de vórtices. Para una descripción más completa de este fenómeno, ver [Blatter94, Bishop93].

En el capítulo 1, se introdujo el número de Levanyuk-Ginzburg G_i (ecuación [?]) como un parámetro que mide la influencia de las fluctuaciones térmicas en las propiedades superconductoras [Levanuyuk59, Ginzburg60]. G_i está directamente relacionado con la amplitud de la región próxima a $B_{c2}(T)$ donde dichas fluctuaciones son importantes. En superconductores convencionales, G_i es muy pequeño ($\sim 10^{-11}$ - 10^{-14}). Ello conduce, como se ha mencionado antes, a diagramas de fase donde la región de líquido de vórtices es, si existe, extremadamente estrecha. En este caso, la línea de fusión $B_f(T)$ prácticamente coincide con $B_{c2}(T)$ [Brandt01]. Sin embargo, los HT_c se caracterizan por tener valores grandes de G_i ($\sim 10^{-1}$ - 10^{-3}) como consecuencia de su longitud de coherencia pequeña, y de los altos valores de temperatura crítica y anisotropía [Mikitik95]. En películas delgadas de superconductores amorfos, que, tal como se discutió en el capítulo 1, tienen un comportamiento de tipo II extremo, G_i puede tener un valor comparable a los obtenidos en los HT_c . Por ello, aunque se trata de superconductores con valores de T_c relativamente bajos, es también posible obtener valores de G_i grandes y por tanto, observar la fusión de la red de vórtices. En el caso concreto de los nanodepósitos de W estudiados aquí, a partir de la expresión 1.16 y teniendo en cuenta el valor de sus parámetros superconductores (tabla 5.1), se obtiene que $G_i = 1.15 \cdot 10^{-4}$. Como vemos, este valor, similar a los observados en otras películas delgadas de características semejantes [Kokubo07], es más parecido a los encontrados en los HT_c que en superconductores convencionales [Mikitik95]. Por ello, los nanodepósitos de W se presentan como un sistema idóneo para estudiar la fusión de la red vórtices.

Hasta ahora, los resultados obtenidos acerca de la fusión de las redes de vórtices, provienen, en su mayoría, de medidas macroscópicas. Diferentes anomalías observadas en las propiedades térmicas o en las corrientes críticas en las proximidades de $B_{c2}(T)$, han sido interpretadas como evidencia de la fusión de la red de vórtices [Koshelev94, Giamarchi96, Moon96, Roulin96, Schilling96, Zeldov95, Welp96]. La observación directa en el espacio real o en el espacio recíproco de cómo se funde la red de vórtices es una tarea complicada y hasta ahora no ha dado muchos resultados. Medidas de difracción de neutrones, sonda Hall y resonancia magnética nuclear han estudiado esta transición en los HT_c [Cubitt93, Oral97, Chen07]. No obstante, en este caso, aparecen complicaciones adicionales ya que, debido a la alta anisotropía de la estructura cristalina y electrónica de estos superconductores, los vórtices se desacoplan en distintos planos. Además, las medidas de sonda Hall están restringidas a valores pequeños del campo magnético [Oral97]. Éste ha sido también el hándicap de otras técnicas que permiten la detección de vórtices individuales pero que tienen una resolución limitada en la región cercana a la transición [Harada92, Matsuda96]. En este sentido, las medidas de STM/S que, como hemos demostrado, permiten seguir la red de vórtices a escala local en un amplio rango de temperaturas y campos magnéticos, aparecen como una herramienta ideal. Su mayor limitación es, como se ha discutido en distintas ocasiones, la necesaria presencia de una superficie con condiciones túnel adecuadas y propiedades superconductoras homogéneas. Las excelentes cualidades espectroscópicas de la superficie de los nanodepósitos de W hace viable el estudio de la fusión de la red de vórtices en este superconductor.

Otro punto fundamental que distingue a la red de vórtices en los nanodepósitos de W es su carácter bidimensional (2D). Debido a que la longitud de penetración es mucho mayor que el espesor de la película, la red de vórtices se comporta a todos los efectos como un sólido en dos dimensiones. La fusión, tal como veremos a continuación es, al igual que otros muchos fenómenos físicos, muy distinta, cuando se pasa de tres a dos dimensiones.

5.3.5.1. Transición sólido-líquido en sistemas 2D

Un sólido 2D es similar en muchos aspectos a su análogo 3D. Sus ejes de simetría están bien definidos, presenta defectos como fronteras de grano y ofrece resistencia ante las fuerzas de cizalla. De hecho, la resistencia frente a la cizalla es, quizá, la propiedad que mejor define a un sólido y una de las más usadas en la práctica [Brinkman82]. No obstante, aparece una diferencia importante cuando se reducen las dimensiones del sólido, pasando de 3D a 2D. Como sabemos, debido a la presencia de fluctuaciones térmicas y cuánticas (fonones), los constituyentes de un sólido están vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio. Ello produce desviaciones de la distancia entre dos de ellos, r , con respecto a su valor promedio \tilde{r} . En el caso 2D, la amplitud cuadrática media de dicha desviación, $\langle (r - \tilde{r})^2 \rangle$, diverge como el logaritmo de \tilde{r} para distancias grandes,

mientras que tiene un valor finito en los sistemas 3D. Por esta razón, a diferencia de lo que ocurre en sólidos 3D, en los cristales 2D no existe orden traslacional de largo alcance. En su lugar, los sólidos 2D se caracterizan por tener orden orientacional de largo alcance. Los ejes de simetría de la red, definidos localmente en cada posición, mantienen la misma orientación a lo largo del cristal. Por ello, a diferencia de lo que ocurre en un líquido, en los cristales 2D, las correlaciones entre las posiciones se extienden a lo largo de distancias grandes. De esta manera, aunque no existe verdadero orden de largo alcance, en el caso 2D se habla de cuasi-orden traslacional y orden orientacional de largo alcance. Este resultado, demostrado por Mermin en 1967 [Mermin68] y propuesto anteriormente por Peierls en los años 30 [Peierls35], fue desarrollado a principios de los 70 por Kosterlitz y Thouless (KT) para explicar las transiciones de fase en sistemas 2D [Kosterlitz73]. En su teoría, estos científicos proponen que la fusión en sólidos 2D es un proceso continuo durante el cual, el orden se pierde de forma gradual. La estructura a escala microscópica del sólido, justo por debajo de la temperatura de fusión, es similar a la del líquido justo por encima de la transición. Este comportamiento es bien distinto del observado en sólidos 3D, donde la pérdida del orden cristalino tiene lugar de forma abrupta en la transición, de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clayperon. Poco después de la publicación del trabajo de Kosterlitz y Thouless, Halperin y Nelson por un lado [HN78] y Young por otro [Young79], predijeron la existencia de una fase intermedia entre el sólido y el líquido isótropo, llamada fase hexática. De esta forma, se completó lo que hoy se conoce por teoría Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young (KTHNY) de la fusión de sólidos 2D.

De acuerdo con la teoría KTHNY, la fusión en sistemas 2D tiene lugar en dos etapas. La primera etapa comienza con el cristal 2D que, como hemos visto, tiene cuasi-orden traslacional y orden orientacional de largo alcance. Al subir la temperatura, se produce una primera transición entre la fase sólida y la fase hexática, durante la cual se pierde el cuasi-orden traslacional de largo alcance. La fase hexática está, por tanto, caracterizada por tener orden traslacional de corto alcance y mantener el orden orientacional de largo alcance del sólido. Al seguir subiendo la temperatura, tiene lugar una segunda transición entre la fase hexática y la fase de líquido isótropo. En este proceso, se pierde el orden orientacional de largo alcance de la fase hexática, dando lugar a la formación de un líquido isótropo en el que tanto el orden traslacional como el orden orientacional son de corto alcance. La teoría KTHNY explica, por tanto, la fusión en sólidos 2D como la desaparición continua del orden en la red. Además, introduce la aparición y disociación de pares de defectos topológicos, llamados dislocaciones y disclinaciones, como responsables de la pérdida del orden mencionada.

En una red con simetría hexagonal, las disclinaciones se definen como aquellos puntos en los que el número de vecinos o número de coordinación es diferente de seis. Las disclinaciones más comúnmente encontradas son aquellas en las que hay un vecino de menos (cinco) o uno de más (siete). En tales casos, decimos que la disclinación es negativa o positiva (figura 5.25a y b, respectivamente). Nótese que alrededor de

una disclinación, los ejes de la red rotan mostrando una curvatura pronunciada en su proximidad. Se dice entonces que estos son defectos orientacionales debido a que rompen la simetría orientacional de la red. Por otro lado, las dislocaciones se forman cuando dos disclinaciones de distinto signo son próximas vecinas. Como se muestra en la figura 5.26, una dislocación introduce una línea adicional en la red que termina en lo que se conoce como núcleo de la dislocación. Además, la presencia de una dislocación destruye el orden traslacional de largo alcance mientras el orden orientacional permanece inalterado. Por ello se dice que las dislocaciones son defectos traslacionales.

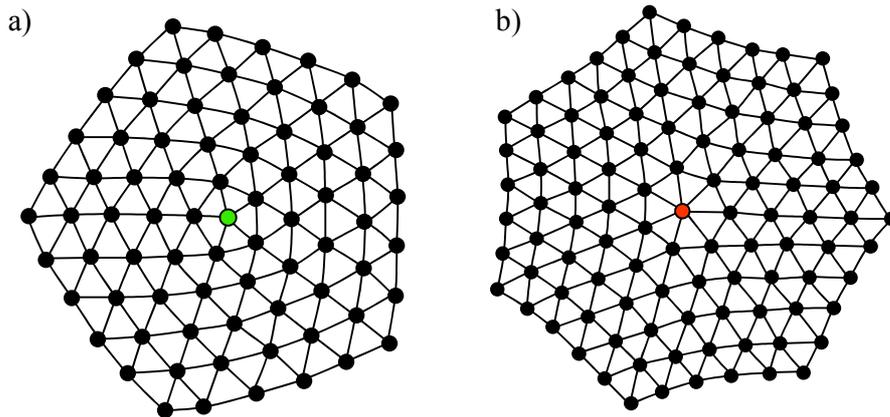


Figura 5.25: a) Disclinación negativa definida como un sitio en la red rodeado de cinco próximos vecinos (verde). b) Disclinación positiva definida como un sitio en la red rodeado de siete próximos vecinos (naranja).

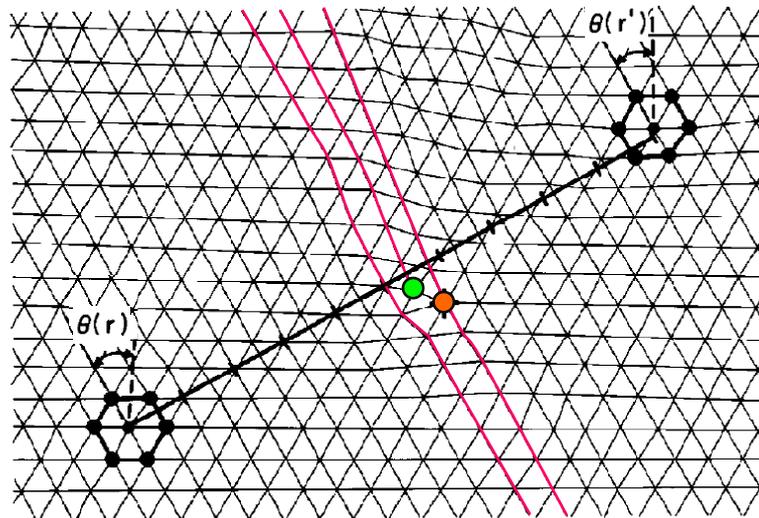


Figura 5.26: Dislocación en una red 2D con simetría hexagonal. La dislocación está formada por un par de disclinaciones enlazadas de 5 y 7 vecinos, marcadas con círculos verde y naranja, respectivamente. El orden traslacional de largo alcance de la red se pierde en el camino que pasa por el núcleo de la dislocación y que está señalado con la línea negra gruesa. El orden orientacional de largo alcance de los ejes de la red permanece inalterado. Las líneas magenta indican la aparición de una línea adicional en la red debido a la presencia de la dislocación [Gasser08].

Como discuten Kosterlitz y Thouless en su artículo original [Kosterlitz73], en un sólido 2D no pueden aparecer dislocaciones libres en el región de bajas temperaturas debido a que su coste energético es demasiado elevado. Sin embargo, las pequeñas excitaciones térmicas pueden ser suficientes para crear pares de dislocaciones enlazadas, cuyos vectores de Burgers¹ tienen magnitudes iguales pero signos opuestos. La presencia de estos pares de defectos tan sólo produce pequeñas distorsiones en la región colindante, de forma que es suficiente una reorganización pequeña en las posiciones en la red con respecto a las del cristal perfecto. Por ello, el coste energético de los pares de dislocaciones es pequeño haciendo posible su aparición a bajas temperaturas. La teoría KTHNY predice que al subir la temperatura, los pares de dislocaciones se disocian espontáneamente, dando lugar a dislocaciones libres (figura 5.27b y c). Este hecho marca la transición entre las fases sólida y hexática y el inicio del proceso de fusión. Kosterlitz y Thouless utilizan un argumento simple para calcular la temperatura de fusión, T_f , considerando la energía libre de una dislocación aislada. A bajas temperaturas, el coste de energía libre asociado a la creación de una dislocación es demasiado grande. Sin embargo, por encima de cierta temperatura, T_f , la contribución a la energía libre del término de entropía supera la del término en energía, de forma que la energía libre se vuelve negativa haciendo favorable la presencia de dislocaciones libres en el sistema [Kosterlitz73]. Con la temperatura, la concentración de dislocaciones aumenta dentro de la fase hexática. Por su naturaleza, la presencia de dislocaciones libres destruye el orden traslacional de largo alcance y deja inalterado el orden orientacional. Al seguir subiendo la temperatura, las dislocaciones libres se disocian en sus disclinaciones constituyentes. Cuando esto ocurre, se pierden tanto el orden traslacional como el orientacional de largo alcance y el sistema forma un líquido isótropo. De esta forma, la teoría de KTHNY explica la fusión de un sólido 2D en términos de dos transiciones de KT mediadas por la disociación de pares de defectos topológicos: pares de dislocaciones en la 1ª transición (sólido \rightarrow fase hexática) y pares disclinaciones en la 2ª transición (fase hexática \rightarrow líquido isótropo). Estas dos transiciones son las responsables de que la fusión de sólidos 2D sea un proceso continuo en el que el orden desaparece de forma gradual. Halperin y Nelson definen como parámetro de orden de la transición, la función de correlación del orden orientacional de enlace [HN78]. Este parámetro tiene orden de largo alcance en la fase sólida, decae algebraicamente en la fase hexática y exponencialmente en la fase de líquido isótropo.

Desde principios de los 80, la búsqueda de la confirmación de la teoría de KTHNY ha llenado la literatura de una cantidad enorme de trabajos, que ponen de manifiesto el gran interés generado por el mecanismo microscópico que hay detrás de la fusión en sistemas 2D. En los últimos años, diversos experimentos y simulaciones teóricas han mostrado que la transición parece ser consistente con el escenario de dos etapas descrito por la teoría. La fase hexática ha sido observada en cristales coloidales [Murray87, Murray89], arreglos de burbujas magnéticas [Seshadri91], cristales líquidos

¹El vector de Burgers es un vector que define la magnitud y la dirección de la distorsión sufrida en una red por la presencia de una dislocación.

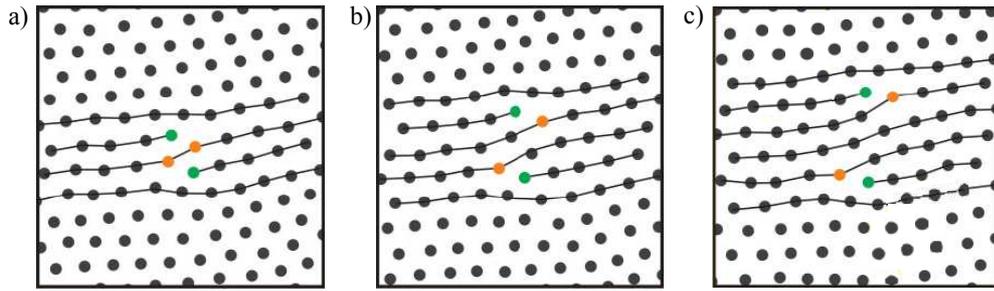


Figura 5.27: a) Par de dislocaciones. En b) y c) se muestra de forma esquemática la disociación del par de dislocaciones dando lugar a dos dislocaciones libres. Este proceso es característico de la transición entre la fases sólida y hexática durante la fusión de un cristal 2D [Gasser08].

[Chou98], ordenamientos electrónicos, como ondas de densidad de carga [Dai92], o membranas de lípidos [Veatch07]. Este tipo de transición también ha sido propuesta en otros sistemas como cristales de Wigner [Waintal06]. No obstante, existen muy pocos trabajos en los que se sigue la transición observando lo que ocurre, partícula a partícula, en el espacio real.

Los vórtices superconductores en películas delgadas, como se ha discutido, se comportan como un sólido 2D, y por tanto, es otro sistema donde el mecanismo de la fusión 2D puede ser estudiado. Distintos trabajos teóricos han predicho una transición tipo KTHNY en redes 2D de vórtices superconductores [Huberman79, Fisher80]. No obstante, hasta ahora, no hay evidencia directa de ello. Tan sólo se han obtenido algunos resultados experimentales, basados en medidas macroscópicas, que caracterizan variaciones en la resistividad [Berghuis90], la corriente crítica o la respuesta magnética [Yazdani93] en la región cercana a $B_{c2}(T)$. El comportamiento de estas magnitudes en la región crítica es interpretado como consistente con la transición en dos etapas descrita por la teoría. No obstante, como ya he mencionado, hasta ahora no se ha observado de forma directa la fusión de la red 2D de vórtices superconductores.

La red de vórtices formada en los nanodepósitos de W estudiados aquí tiene, como vimos, carácter 2D. Ello unido a las excelentes cualidades espectroscópicas de la superficie de las muestras, las convierten en buenas candidatas para estudiar y observar a escala local y de forma directa, a partir de medidas de STM, los procesos involucrados en la fusión de la red de vórtices 2D.

5.3.5.2. Observación directa de la fusión de la red de vórtices superconductores 2D

Metodología experimental

Como se discutió en el epígrafe sobre el desanclaje térmico de la red, en medidas de STM/S es posible estudiar y observar directamente fenómenos de dinámica de vórtices inducidos por la temperatura. Si recordamos, esto se consigue a partir de la adquisición

de imágenes consecutivas de la red de vórtices en una región determinada y bajo campo magnético constante mientras se sube la temperatura. Como vimos, las imágenes de espectroscopía reflejan la variación espacial de la conductancia túnel normalizada a 0 mV, $\sigma(x,y)$. El valor de $\sigma(x,y)$ puede cambiar entre 0, asociado al estado superconductor, y 1, asociado al estado normal. De esta forma, siempre que $\sigma(x,y)$ es menor de 1 se está indicando la presencia de un gap en las curvas de conductancia túnel y por tanto, existencia de superconductividad. Para seguir el proceso de fusión de la red de vórtices, el contraste en las imágenes se maximiza, ajustándolo en cada caso a la variación total de $\sigma(x,y)$ que tiene lugar en cada imagen. Como hasta ahora, se representa, en blanco, las zonas situadas entre vórtices asociadas al estado superconductor, y en negro, la región dentro del vórtice asociada al estado normal ($\sigma(x,y)=1$). De esta forma, en cada imagen de espectroscopía se proporciona, al mismo tiempo, información acerca de la posición de los vórtices y de la presencia, o no, de señal superconductora en la región de la muestra estudiada. Esto es, como veremos, crucial para identificar la formación del líquido isótropo durante el proceso de fusión en la red de vórtices superconductores.

Tal como se discutió en los epígrafes anteriores, la red de vórtices aparece desordenada a bajas temperaturas. Al subir la temperatura, tiene lugar el desanclaje térmico de la red, que produce grupos de vórtices ordenados formando una red hexagonal regular en regiones de unos cientos de nm². A continuación se va discutir lo que ocurre cuando, partiendo de esta situación, seguimos subiendo la temperatura hasta la transición al estado normal.

Para realizar el estudio, escogemos una región con pocos defectos y con una rugosidad pequeña en la superficie, evitando en la medida de lo posible los efectos producidos por el anclaje de la red. Sin embargo, aunque podemos esperar que la mayoría de efectos de anclaje desaparecen, por activación térmica, entre 1 y 2 K, los asociados con estructuras de la superficie particularmente pronunciadas pueden persistir. En la figura 5.28a, se muestra la topografía de la región escogida. Como vemos, aparece un pequeño surco en la esquina superior izquierda, con una profundidad menor de 5 nm (figura 5.28b). En el resto de la imagen, la rugosidad es del orden de 1 nm evidenciando que se trata de una superficie plana.

Nuevas fases entre el sólido y el líquido isótropo

Bajo campo magnético, en este caso de 2T, se forma una red de vórtices en dicha región. Como se muestra en la figura 5.29a, a 1.2 K la red de vórtices tiene una estructura hexagonal ordenada en la mayor parte de la imagen, y tan sólo aparece un poco distorsionada en la esquina superior izquierda debido a la presencia del surco superficial mostrado en la figura 5.28. Ello indica que a esta temperatura, la red está desanclada térmicamente en casi toda la región y es, en esta zona, en la que vamos a centrar nuestro estudio.

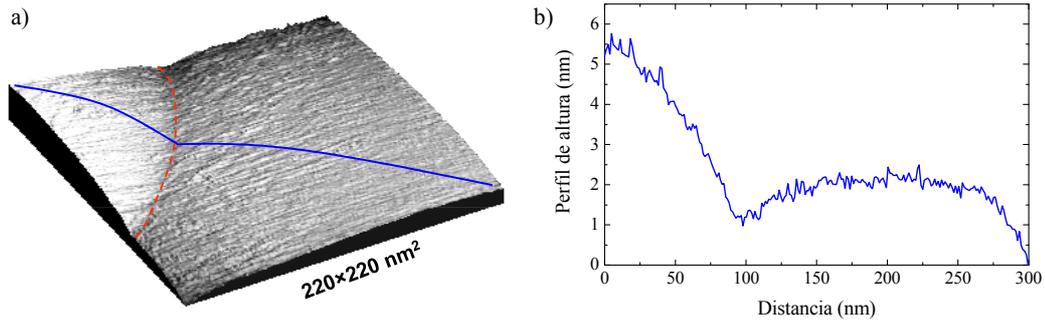


Figura 5.28: a) Imagen de topografía de la región escogida para estudiar el proceso de fusión de la red de vórtices. En la esquina superior izquierda, aparece un surco marcado por una línea roja discontinua. La línea azul representa el camino a lo largo del cual se ha obtenido el perfil de alturas mostrado en b). La rugosidad producida por el surco es menor de 5 nm, mientras que en las zonas planas que hay a su alrededor es del orden de 1 nm.

Para seguir el proceso de fusión, se sube la temperatura desde 1.2K en pasos de 0.1K. En cada paso, la temperatura se mantiene fija durante una hora, en la cual se toman varias imágenes consecutivas de la red de vórtices. Analizando la secuencia completa de imágenes, se observa que, entre 1.2K y 1.9K, la configuración de la red de vórtices mostrada en la figura 5.29a permanece estable. Como se muestra en la figura 5.29b, a 1.9K aparece una dislocación aislada en la parte inferior de la imagen, donde antes la red estaba ordenada. La dislocación permanece en la misma posición mientras se mantiene constante la temperatura pero se mueve cuando ésta sube (figura 5.29b-d). La aparición de dislocaciones libres es, si recordamos, una evidencia de la formación de la fase hexática. En nuestro caso, probablemente debido al tamaño reducido de la región de estudio, no observamos la disociación de pares de dislocaciones. No obstante, existe la posibilidad de que la disociación se produzca en otra zona de la muestra y que, las dislocaciones libres resultantes, que como hemos visto se mueven con la temperatura, se desplacen hasta nuestra región de estudio. Otra posibilidad, que no se puede descartar de nuestro experimento, es la generación espontánea de dislocaciones aisladas, inducida por la presencia de fluctuaciones térmicas. No obstante, de acuerdo con argumentos de minimización de energía, esta última opción parece menos probable [Kosterlitz73]. Al seguir subiendo la temperatura, alrededor de 2.1K, dejan de verse los vórtices en la parte superior de la imagen y, en su lugar, aparecen estructuras con forma de rayas (figura 5.29d). Por efecto de la temperatura, los vórtices comienzan a moverse a lo largo de la dirección de uno de los ejes de simetría de la red formando las rayas observadas en las imágenes, que aparecen separadas entre sí una distancia correspondiente al parámetro de red. Este fuerte movimiento 1D de los vórtices, inducido por la temperatura, no había sido predicho antes por la teoría e identifica la aparición de una nueva fase, que hemos llamado fase cuasi-esméctica. Nótese que las rayas tienen cierta curvatura, probablemente debida a la curvatura de los ejes de la red. Como muestra la figura 5.25, las disclinaciones son defectos orientacionales que producen la rotación de los ejes. La presencia de una disclinación cercana a la región de medida, podría ser la responsable de la curvatura de

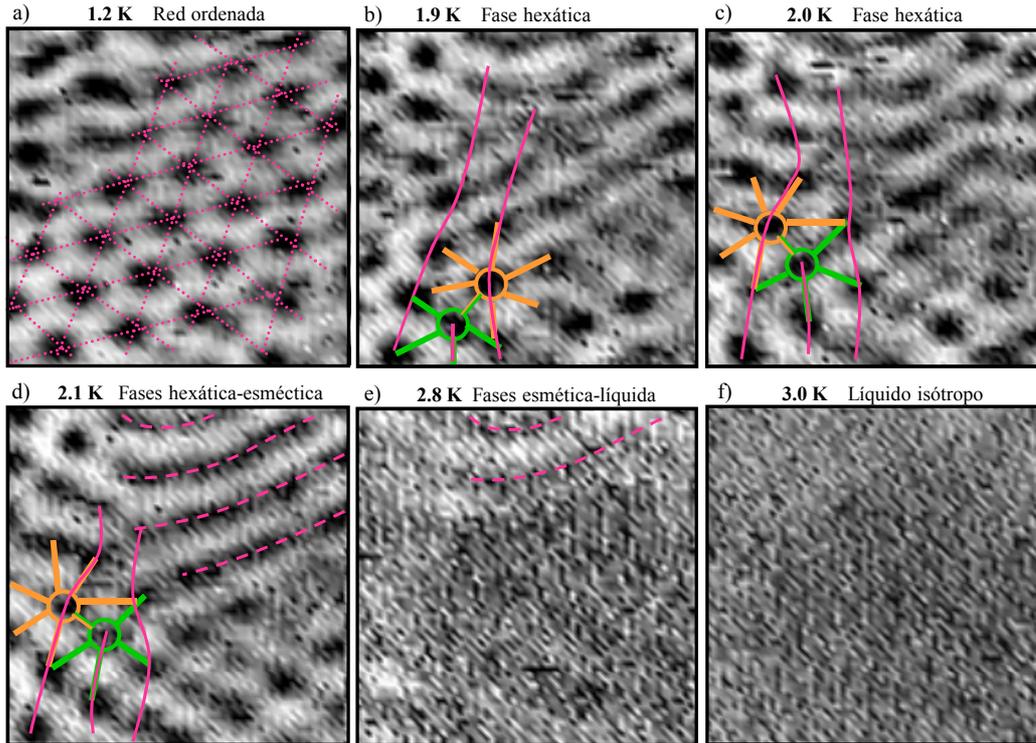


Figura 5.29: Imágenes de espectroscopía de la red de vórtices a 2T tomadas durante el proceso de fusión. a) A 1.2K la red aparece ordenada en la mayor parte de la imagen (como indican las líneas magenta punteadas) después del proceso de desanclaje térmico. b) A 1.9K, comienza a observarse la fase hexática. Aparece una dislocación libre en la parte inferior de la imagen marcada por líneas magenta y formada por la unión de dos vórtices con número de coordinación 5 y 7, señalados en verde y naranja, respectivamente (ver figura 5.26). En c y d), se muestra el movimiento de la dislocación libre al subir la temperatura. En d), además, aparecen rayas debido al movimiento 1D de los vórtices. Esto marca el inicio de la fase esméctica que coexiste con la fase hexática. e) A 2.8K, se pierde el contraste en gran parte de la imagen debido a la formación del líquido isótropo, que coexiste con la fase esméctica, visible en la parte superior. f) Imagen tomada durante la fase de líquido isótropo.

las rayas. De esta forma, parece razonable pensar que la fase cuasi-esméctica, observada en nuestros experimentos, pueda venir inducida por la disociación parcial de dislocaciones en disclinaciones libres. Como se muestra en la figura 5.29d, las fases hexática y cuasi-esméctica coexisten en la misma región. Esta situación se mantiene hasta 2.8K. A esta temperatura (figura 5.29e), los vórtices desaparecen y en su lugar, se observa un contraste homogéneo en toda la imagen salvo en la parte superior, donde se siguen intuyendo las rayas de la fase cuasi-esméctica. No obstante, a pesar de que no se observen los vórtices, las curvas de conductancia túnel medidas en esta región siguen mostrando la presencia de una pequeña señal superconductora, indicando que todavía no se ha producido la transición al estado normal. Teniendo en cuenta que la escala de tiempo que caracteriza el movimiento inducido en los vórtices por las fluctuaciones térmicas es diez órdenes de magnitud menor que el tiempo empleado durante el barrido de una línea (algunas decenas de segundos) [Brandt01], el resultado obtenido parece natural. Durante la adquisición de la imagen, los vórtices están moviéndose continuamente debajo de la punta mucho

más rápido que ésta, de forma que las curvas de conductancia túnel, medidas en cada posición, reflejan el promedio de su valor dentro y fuera del vórtice. Ello explica la observación del contraste homogéneo y es una evidencia de la formación del líquido isotrópico. La coexistencia observada en la figura 5.29e, entre las fases cuasi-esméctica y de líquido isotrópico, desaparece al subir la temperatura a 2.9K. A partir de dicho valor de temperatura, las imágenes muestran un contraste homogéneo en toda la región, indicando la presencia exclusiva de líquido isotrópico, como se puede observar en la imagen de figura 5.29f obtenida a 3K. La misma razón por la cual se pierde el contraste en las imágenes tomadas en la fase de líquido isotrópico, explica la desaparición del contraste dentro de las rayas en la fase cuasi-esméctica, donde el movimiento de los vórtices tiene lugar preferencialmente en una dirección, poniendo de manifiesto el carácter 1D de esta nueva fase. De acuerdo con la teoría de KTHNY, la transición a la fase de líquido isotrópico está inducida por la disociación de pares de dislocaciones en disclinaciones libres, mientras que, como se ha discutido antes, la formación de fase cuasi-esméctica podría ocurrir a partir la aparición parcial de este proceso. La coexistencia de las distintas fases a una misma temperatura indica que, con la misma energía térmica disponible, los vórtices se mueven apreciablemente más en las fases cuasi-esméctica y líquido isotrópico que en las fases sólida y hexática, dando lugar a la mencionada pérdida del contraste en las imágenes de STM, en 1D y 2D, respectivamente. A la vista de los resultados obtenidos, parece razonable afirmar que la movilidad térmica de los vórtices viene notablemente influenciada por la presencia de disclinaciones libres, y no tanto, por la presencia de dislocaciones libres. Dicho de otra forma, es la pérdida de orden orientacional la que parece incrementar notablemente el movimiento de los vórtices. Por encima de 3.2K, el contraste de las imágenes sigue siendo homogéneo pero desaparece por completo la presencia de la señal superconductor en las curvas de conductancia túnel. Ello indica la transición al estado normal.

Por tanto, en la red de vórtices superconductores 2D formada en los nanodepósitos de W, la fusión se ha observado, por vez primera, de forma directa, apareciendo, durante el proceso, una secuencia definida de etapas diferenciables: fase sólida \rightarrow fase hexática \rightarrow fase cuasi-esméctica \rightarrow fase de líquido isotrópico. Esta secuencia podría ser general en la fusión de las redes 2D de vórtices, en particular, de las formadas en películas delgadas de superconductores amorfos.

Identificación del líquido isotrópico

La dependencia con la temperatura del proceso de fusión, y en particular de la formación del líquido isotrópico, puede ser cuantificada a partir del análisis comparado de la transformada de Fourier (FFT) y del valor promediado, sobre toda la imagen, de la conductancia a 0 mV, $\sigma_{promedio}$, de las imágenes tomadas durante el mismo. El resultado de este análisis se muestra en la figura 5.30. Como vemos, $\sigma_{promedio}(T)$ (círculos negros) aumenta con la temperatura hasta que, a 3.2K, se iguala a 1, permaneciendo estable en dicho valor a temperaturas superiores. El aumento de $\sigma_{promedio}(T)$ refleja el incremento

del valor de la conductancia a 0 mV cuando se aumenta la temperatura, debido tanto a la disminución del valor del gap como a la aparición de efectos de redondeo térmico en las curvas de espectroscopía (ver por ejemplo la figura 4.10). Un valor de $\sigma_{promedio}$ menor de 1 indica que la muestra está en estado superconductor, mientras que en el estado normal $\sigma(x,y)$ es igual a 1 en todos los puntos de la imagen. De acuerdo con esto, la temperatura a la cual $\sigma_{promedio}$ se iguala a 1 define, de forma unívoca, el punto en el que tiene lugar la transición al estado normal, que en nuestro caso es a 3.2K (T_c). Por otro lado, en la figura 5.30, también se muestra el resultado del análisis de la evolución con la temperatura de las FFT de las mismas imágenes. Como se discutió en el epígrafe sobre el desanclaje térmico de la red, en la FFT de las imágenes de la red de vórtices aparecen seis picos de Bragg que evidencian su simetría hexagonal (ver panel superior de la figura 5.23). El promedio de la amplitud de los seis picos de Bragg es una medida del contraste que producen los vórtices en las imágenes debido a las variaciones espaciales de $\sigma(x,y)$. En la figura 5.30, se muestra su dependencia con la temperatura (círculos blancos). Como vemos, la amplitud de Fourier disminuye al subir la temperatura. Su valor se anula a 2.9K, evidenciando que el contraste producido por los vórtices ha desaparecido de las imágenes. Teniendo en cuenta que esto ocurre antes de se produzca la transición al estado normal ($\sigma_{promedio}=1$), y por tanto, dentro del estado superconductor, la pérdida de contraste es, como vimos, una indicación de la formación del líquido isotrópico ($T_{líquido\ isotrópico}$). Nótese que la dependencia con la temperatura de la amplitud de Fourier durante el proceso de fusión, además de reflejar la reducción de $\sigma_{promedio}$ (debida a a la disminución del gap y a la aparición de efectos de redondeo térmico), está influenciada por el aumento de la amplitud del movimiento térmico de los vórtices.

De acuerdo con la figura, existe una región de temperaturas entre $T_{líquido\ isotrópico}$ y T_c , de aproximadamente unos 300 mK, en la que se observa la formación del líquido isotrópico. Debido a que el número de vórtices que aparecen en nuestras imágenes es pequeño, no es posible distinguir de manera clara la formación de las fases hexática y cuasi-esméctica a partir de la evolución de las FFT con la temperatura. No obstante, estudios futuros en regiones de mayor área, y más detallados en su dependencia con la temperatura, podrían proporcionar resultados a este respecto.

Criterio de Lindemann

Nótese que, justo antes de la formación del líquido isotrópico, no se aprecia un cambio en el tamaño de los vórtices observados en las imágenes (figura 5.29). Ello es una evidencia de que la longitud de coherencia, ξ , permanece prácticamente constante, o al menos varía muy poco, en este rango de temperaturas. De acuerdo con la teoría (ecuación 1.22), el incremento esperado de $\xi(T)$ comienza a ser relevante unas decenas de mK por debajo de T_c , mientras que la pérdida de contraste observado en nuestras imágenes aparece 300 mK antes de la transición al estado normal. Por ello, podemos descartar la divergencia de $\xi(T)$ cerca de T_c como responsable de la pérdida del contraste observado en nuestras imágenes.

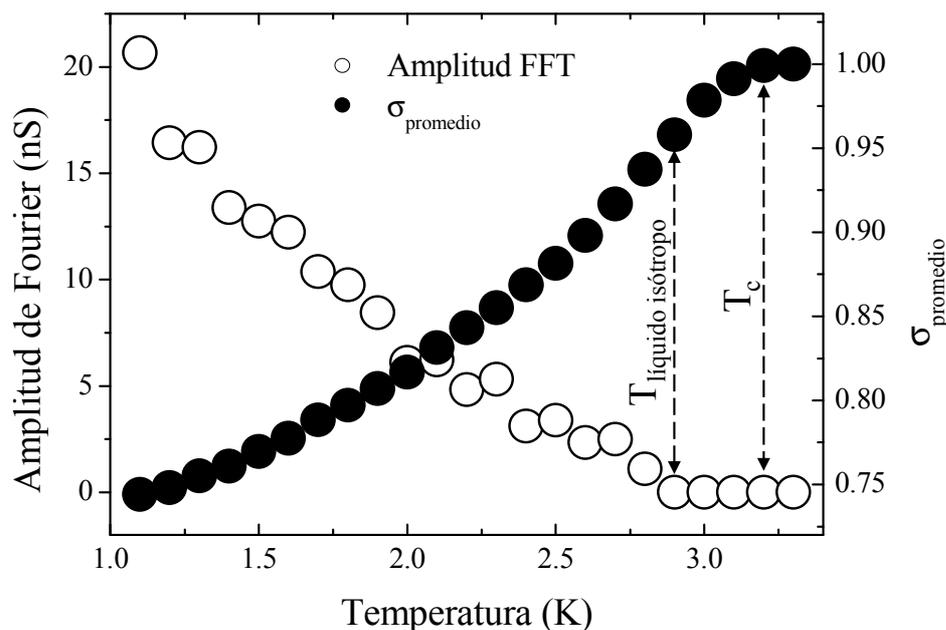


Figura 5.30: Dependencia con la temperatura de la amplitud de Fourier (círculos blancos) y el valor promediado de $\sigma(x,y)$ ($\sigma_{promedio}$, círculos negros) de las imágenes de la red de vórtices tomadas durante el proceso de fusión. La temperatura de formación del líquido isótropo ($T_{\text{líquido isótropo}}$) viene dada por el punto en el cual la amplitud de Fourier se anula. Mientras, la temperatura de la transición superconductor (T_c) está definida en el punto en el que $\sigma_{promedio}=1$. En el región entre ambas temperaturas (de unos 300mK), aparece la fase de líquido isótropo.

Como se discutió antes, los resultados obtenidos son un reflejo del incremento de la amplitud del movimiento térmico de los vórtices, que se produce en la transición a la fase de líquido isótropo. Ello, unido al hecho de que la escala de tiempo característica en el proceso de adquisición de datos es mucho mayor que la que gobierna dichas fluctuaciones térmicas, produce la pérdida de contraste en las imágenes. Como se mencionó al comienzo de esta sección, Lindemann propuso que la fusión ocurre debido al aumento de la amplitud de las fluctuaciones térmicas [Lindemann]. De acuerdo con el criterio de Lindemann, la transición de sólido a líquido se produce cuando la amplitud cuadrática media de los desplazamientos los constituyentes del sólido con respecto a su posición de equilibrio, ($\langle u^2 \rangle^{1/2}$), inducidos por las fluctuaciones térmicas, son una fracción del parámetro de la red en equilibrio (d), es decir, $\langle u^2 \rangle^{1/2} \sim c_L d$. En particular, la fusión ocurre cuando esta fracción, c_L , llamado número de Lindemann², es aproximadamente igual a 0.1-0.3. En el caso de la fusión 2D, el criterio de Lindemann también ha sido discutido en distintos sistemas [Zheng98]. No obstante, debido a que en los sólidos 2D la pérdida del orden ocurre de forma gradual, existe cierta controversia acerca de su validez [Zheng98]. A partir de nuestras medidas es posible hacer una estimación de c_L teniendo en cuenta que, la reducción de la amplitud de Fourier debida al aumento de las fluctuaciones térmicas es proporcional a $\exp(-2\pi c_L^2)$ [Klein99]. Para ello, se sustrae, de la dependencia con la

²En la literatura existe cierta dispersión acerca del valor de c_L . Ver por ejemplo la referencia [Brandt95].

temperatura de la amplitud de Fourier mostrada en la figura 5.30, la contribución debida a la reducción del gap y a la aparición de efectos de redondeo térmico que, como se ha discutido, es proporcional a la variación de $\sigma_{promedio}$. De esta forma, se obtiene el cambio en la amplitud de Fourier originado por las fluctuaciones térmicas, que se normaliza a su valor a bajas temperaturas asumiendo que, en este caso, $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ es despreciable. A partir de los datos mostrados en la figura 5.30, podemos obtener de forma aproximada la evolución con la temperatura de c_L . Como se puede observar, c_L alcanza un valor en torno a 0.2 a la temperatura en la que en nuestros experimentos se empieza a observar el proceso de fusión, de acuerdo con lo esperado. Las variaciones de c_L , mostradas a partir de este punto, están asociadas a la movilidad de los vórtices en la fase hexática.

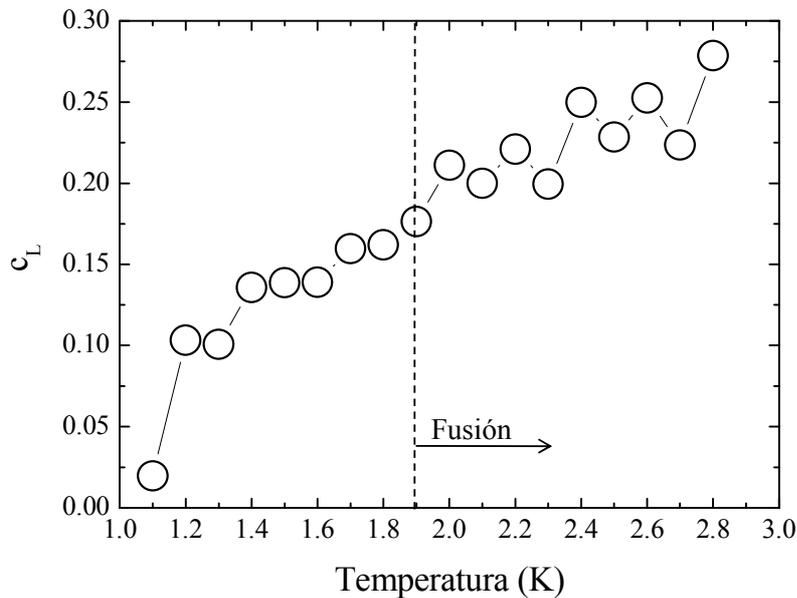


Figura 5.31: Dependencia con la temperatura del número de Lindemann, c_L , obtenida a partir de los datos mostrados en la figura 5.30. La línea discontinua indica la temperatura en la que se inicia el proceso de fusión con la aparición de dislocaciones libres en las imágenes. En la transición, c_L tiene un valor, de acuerdo con el criterio de Lindemann [Lindemann], en torno a 0.2.

Diagrama de fases B-T

El mecanismo de la fusión en tres etapas descrito ha sido estudiado en diferentes regiones de la muestra y bajo distintos valores del campo magnético aplicado. En todos los casos, hemos observado un comportamiento similar, caracterizado por la aparición de las fases hexática y cuasi-esméctica entre las fase sólida y de líquido isótropo. A modo de ejemplo, en la figura 5.32a y b se muestran, respectivamente, imágenes de la fase hexática a 3T y de la fase cuasi-esméctica a 4T. Como antes, la fase hexática está caracterizada por la aparición de dislocaciones libres, mientras que en la fase cuasi-esméctica el movimiento 1D de los vórtices da lugar a la formación de rayas.

En el diagrama de fases mostrado en la figura 5.33, se representa la dependencia con la temperatura del proceso de fusión completo para las redes de vórtices 2D obtenidas a

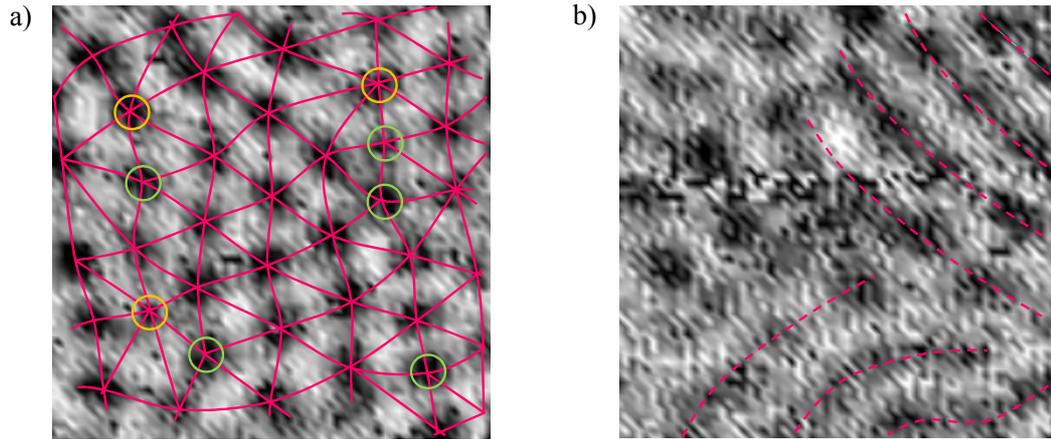


Figura 5.32: a) Imagen tomada durante el proceso de fusión en la fase hexática a 1.6K y 3T. Las líneas magenta señalan la triangulación de las posiciones de los vórtices, mientras, los círculos verdes y naranjas marcan a los vórtices con número de coordinación 5 y 7, respectivamente. Estos defectos se encuentran apareados formando dislocaciones libres características de la fase hexática. b) Imagen tomada durante el proceso de fusión en la fase cuasi-esméctica a 1.5K y 4T. Las líneas magenta punteadas marcan la posición de las rayas curvas características que aparecen en esta fase y que son debidas al movimiento 1D de los vórtices inducido por las fluctuaciones térmicas.

1T, 2T, 3T y 4T. El cambio de color indica la transición entre las diferentes fases: sólida (amarillo), hexática (verde amarillento), cuasi-esméctica (verde), líquido isótropo (azul) y normal (gris). Con puntos de los mismos colores se representan las temperaturas a las que aparecen las tres fases líquidas (hexática, cuasi-esméctica y líquido isótropo). Nótese que las fases hexática y cuasi-esméctica coexisten en un amplio rango de temperaturas, como se indica en la figura con la superposición de puntos y con el cambio de color gradual en la transición entre ambas. La fase de líquido isótropo no coexiste con la fase hexática. Sin embargo, en ciertas ocasiones sí se observa coexistencia entre la fase cuasi-esméctica y la de líquido isótropo, aunque ésta tiene lugar en un intervalo muy pequeño de temperaturas (unos 100 mK). La coexistencia entre distintas fases podría ser intrínseca de la fusión en redes 2D, aunque de nuestros experimentos no podemos descartar que venga inducida por la existencia de cierta rugosidad en la superficie causada por la presencia de defectos. Como se puede observar en la figura 5.33, la fase de líquido isótropo aparece en una región de temperaturas de unos 300 mK por debajo de $B_{c2}(T)$. El tamaño de esta región es consistente con lo esperado de acuerdo con el valor de G_i obtenido en los nanodepósitos de W [Kosterlitz73, Brandt76, Berghuis90, Levanuyuk59, Ginzburg60]. Además, las regiones ocupadas por las distintas fases en el diagrama se mantienen paralelas a la línea $B_{c2}(T)$. Ello indica que la extensión en temperatura de las fases observadas durante el proceso de fusión es similar para todos los valores del campo estudiado. Este resultado es remarcable, sobre todo, si se tiene en cuenta que el parámetro de red pasa de 50 nm a 25 nm entre 1T y 4T y por tanto, la densidad de vórtices aumenta un factor cuatro.

A modo de resumen, el diagrama de fases mostrado en la figura 5.33 sintetiza los experimentos que nos han permitido obtener la primera evidencia directa de la fusión

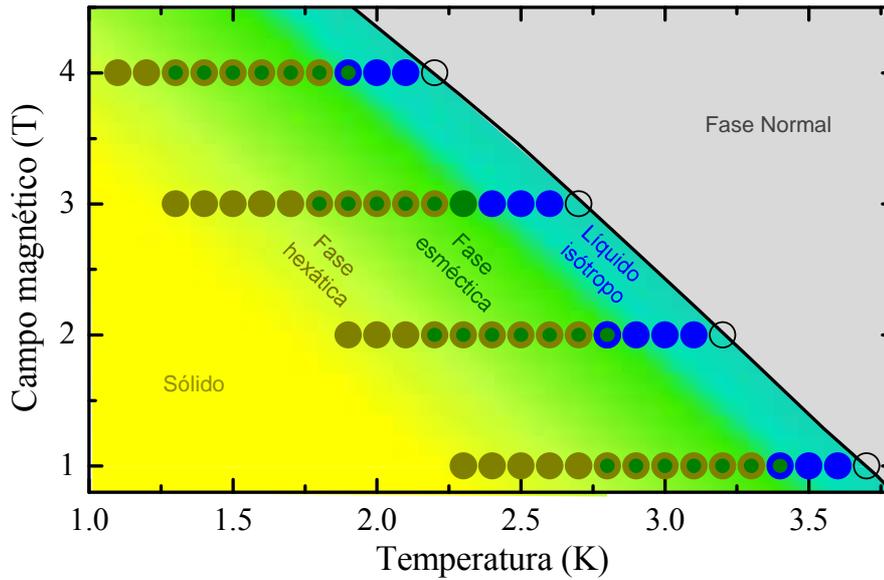


Figura 5.33: Diagrama de fases B-T en la región crítica cercana a $B_{c2}(T)$ (línea negra obtenida a partir del estudio mostrado en la figura 5.18), donde se observa la fusión de la red de vórtices 2D. Las diferentes fases que aparecen durante la transición están representadas por distintos colores: sólida, amarillo; hexática, verde amarillento; cuasi-esméctica, verde; líquido isotrópico, azul y fase normal, gris. Puntos de los mismos colores representan la presencia de estas fases para cuatro valores del campo magnético: 1T, 2T, 3T y 4T. La coexistencia entre fases está representada por la superposición, a la misma temperatura, de dos puntos con sus correspondientes colores. Los círculos negros indican la transición al estado normal.

de la red de vórtices 2D. Como ya se ha discutido, en este estudio se ha confirmado la existencia de la fase hexática predicha por la teoría KTHNY y se ha observado la formación del líquido isotrópico de vórtices. Además, se ha descubierto que entre ellas aparece una nueva fase, la fase cuasi-esméctica, caracterizada por el fuerte movimiento 1D de los vórtices. Todo ello da respuesta a muchas preguntas y también plantea otras nuevas acerca del mecanismo microscópico que gobierna el proceso general de la fusión en sólidos 2D.

5.3.5.3. Posibles efectos cuánticos a bajas temperaturas

Densidad de estados dentro y fuera de los vórtices

Hasta ahora, no se ha discutido la variación espacial de $N(E)$ en el núcleo de los vórtices de los nanodepósitos de W. Tal como se comentó en la introducción de este capítulo, en el caso de superconductores en el límite sucio, no se espera encontrar la presencia de estados localizados dentro de los vórtices. En su lugar, en el núcleo aparece una $N(E)$ plana asociada al estado normal.

Los nanodepósitos de W están en el límite sucio, dado que el recorrido libre medio electrónico ℓ es mucho menor que ξ . En el estudio de la variación espacial de $N(E)$ en el núcleo de los vórtices, se escogen regiones planas situadas lejos de surcos característicos

de la superficie de estas muestras, donde la red a 0.1K aparece, como vimos, relativamente ordenada (ver tercera columna de la figura 5.19). Para obtener buena resolución espacial, el tamaño de la zona estudiada es pequeño, de forma que tan sólo aparecen unos pocos vórtices en cada imagen. Además, se emplea más de 24 horas en la adquisición de una sólo imagen. Todo ello permite obtener una gran densidad de puntos dentro del núcleo (40×40 puntos por vórtice, que equivale a un punto cada nm) y una buena resolución en la medida de las curvas de espectroscopía túnel. En la figura 5.34, se muestra la evolución de las curvas de conductancia medidas a lo largo de una línea que va desde fuera hacia el interior de un vórtice a 0.1K y 1T (flecha roja en el inset). Como se puede observar, en contra de lo esperado, $N(E)$ dentro del vórtice no es plana. En su lugar, aparece un pequeño el gap superconductor en el centro del núcleo.

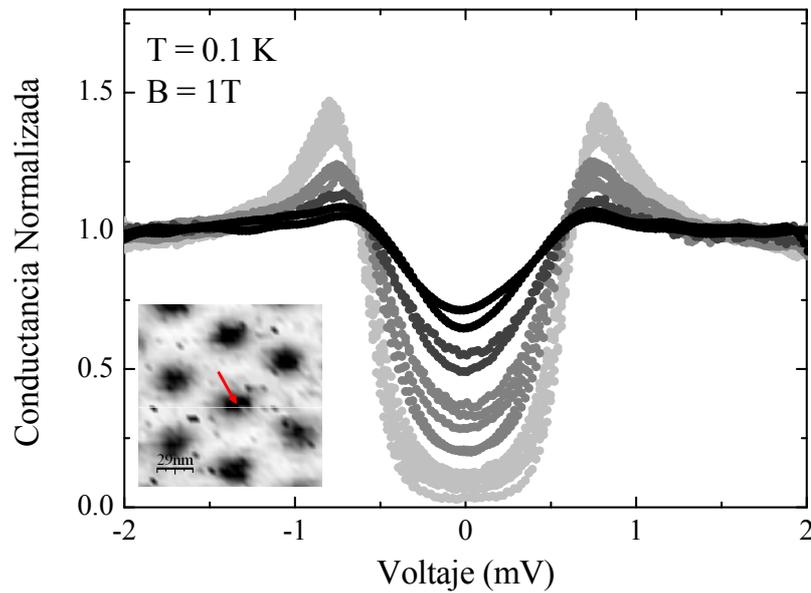


Figura 5.34: Variación de $N(E)$ medida a 0.1K y 1T a lo largo de una línea de unos 30 nm (flecha roja en el inset) que va desde fuera hacia el núcleo de un vórtice. La escala de colores es la misma en la figura y en la imagen mostrada en el inset.

Este comportamiento anómalo se reproduce para distintos valores del campo aplicado. En la figura 5.35, se representan de izquierda a derecha imágenes de la red de vórtices a 0.1K (fila superior) y $N(E)$, obtenida en cada caso, dentro (negro) y fuera (gris) de los vórtices para 0.3T, 1T, 2T y 3T. Como se puede observar, $N(E_F)$ aumenta su valor con el campo magnético tanto dentro como fuera del vórtice. No obstante, $N(E)$ no se hace plana en el núcleo evidenciado, en todos los casos, la presencia de un pequeño gap.

Para analizar este comportamiento de forma más cuantitativa, en la figura 5.36 se muestra la dependencia con el campo magnético de $N(E_F)$ dentro (puntos negros) y fuera (puntos grises) del vórtice. Fuera del vórtice, $N(E_F)$ aumenta muy lentamente con el campo hasta aproximadamente $0.5 B_{c2}$, cuando su dependencia se hace más fuerte. Este comportamiento refleja la presencia de un gap bien desarrollado en $N(E)$ medida entre vórtices hasta valores elevados del campo magnético. Por esta razón, como

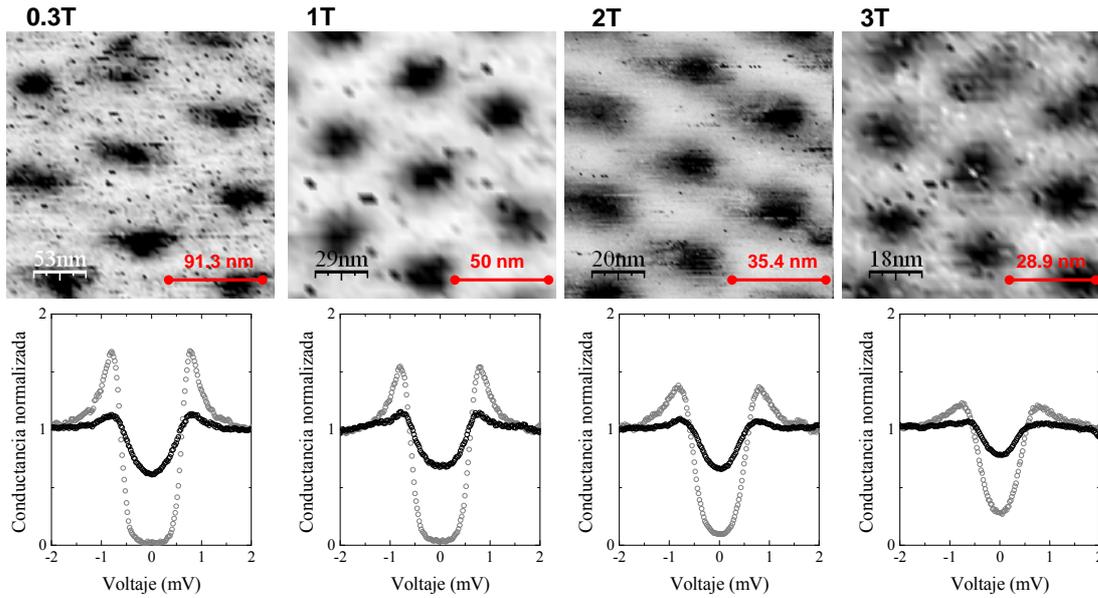


Figura 5.35: Arriba, imágenes de la red de vórtices tomadas a 0,1K con una gran densidad de puntos en las curvas y en la imagen, y debajo, $N(E)$ medida dentro (negra) y fuera (gris) de un vórtice en cada caso. El valor del campo magnético es de izquierda a derecha 0.3T, 1T, 2T y 3T. Como se puede ver, el valor del gap disminuye con el campo magnético, tanto dentro como fuera del vórtice. En las imágenes de la red de vórtices, se representa, mediante una barra roja, la distancia entre vórtices que se espera de acuerdo con el valor del campo que, como vemos, coincide con la observada en el experimento.

se ha mostrado anteriormente, es posible obtener contraste en imágenes de la red de vórtices adquiridas mediante STM/S hasta valores del campo cercanos a B_{c2} (figura 5.19). Este resultado distingue a los nanodepósitos de W de otros superconductores de tipo II estudiados hasta ahora, en los que la variación de $N(E_F)$ fuera del vórtice con el campo tiene una dependencia lineal o un poco más fuerte (ver apéndice A). En el caso de esos superconductores, el comportamiento observado se ha asociado a la existencia de anisotropía en el gap [Fischer07, Nakai06]. Por mostrar un ejemplo, en los nanodepósitos de W, $N(E_F)$ entre vórtices a 1T ($B_{c2}/6$; figura 5.18) es casi cinco veces menor que el valor obtenido en NbSe₂ bajo campos comparables (ver figura A.5 en el apéndice A, y ref.[Nakai06]). En este sentido, nuestros datos son los primeros que reflejan, a escala local, el efecto de la ruptura de pares inducido por el campo magnético en un superconductor sin anisotropía en el gap.

Por otro lado, la dependencia de $N(E_F)$ dentro del vórtice (puntos negros en la figura 5.36) es, como se ha comentado, completamente inesperada. De acuerdo con la teoría y con experimentos anteriores, en el caso de superconductores en el límite sucio como éste, se espera encontrar una $N(E)$ plana dentro de los vórtices [Watts74, Renner91]. No obstante, como se discutió brevemente en la introducción del capítulo, a excepción de NbSe₂ y el aquí estudiado NbS₂, la interpretación de los resultados obtenidos dentro del vórtice en medidas de STM/S ha resultado hasta ahora una tarea difícil.

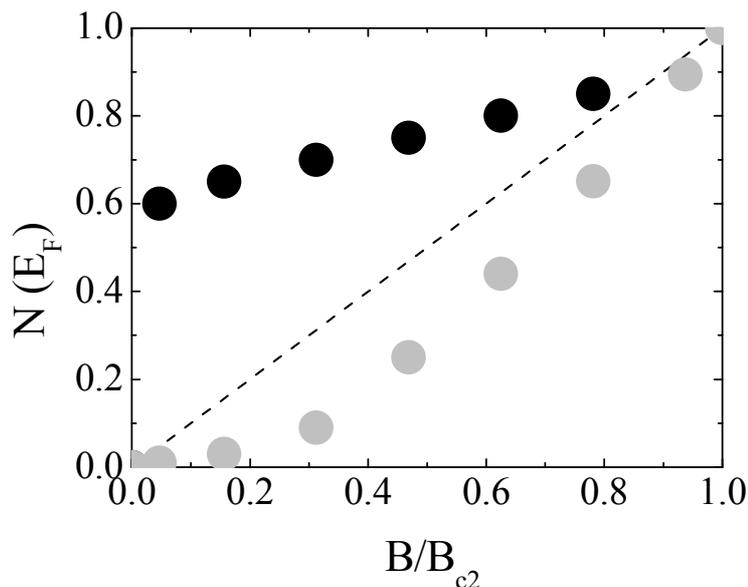


Figura 5.36: Dependencia con el campo magnético, normalizado al valor de B_{c2} , de $N(E_F)$, obtenida en el centro del núcleo (puntos negros) y en el punto medio entre vórtices (puntos grises) a partir de las imágenes medidas a 0.1K. La línea punteada representa la dependencia lineal con el campo.

Superconductores supuestamente en el límite limpio como MgB_2 [Eskildsen02] o KOs_2O_6 [Dubois08] muestran, en lugar de estados localizados, una $N(E)$ plana en sus núcleos. En otros sistemas como los HT_c [Fischer07], diamante dopado con boro [Sacepe06] o los borocarburos de níquel no magnéticos [Nishimori04] aparecen estados localizados con una dependencia espacial y en energía compleja todavía no contrastada por la teoría. En otras películas delgadas de superconductores amorfos, con características similares a los nanodepósitos de W, no hay trabajos publicados en los que se discuta la variación espacial de $N(E)$ en el núcleo de los vórtices. Ello probablemente se debe a que en estos estudios, como se ha mencionado antes, las curvas de conductancia son medidas a través de una pequeña capa de oro, que se evapora sobre la superficie del superconductor para obtener condiciones túnel adecuadas.

La presencia de un pequeño gap en el interior de los núcleos de los vórtices formados en los nanodepósitos de W, es un resultado imprevisto. Además, si recordamos, el tamaño de los vórtices observado en las imágenes es mayor que el que se espera de acuerdo al valor de ξ en este superconductor ($\sim 6\text{nm}$; ver tabla 5.1) y en algunas ocasiones, sus núcleos presentan una forma alargada. Una posible interpretación de estos resultados podría ser la existencia de fluctuaciones espaciales de los vórtices en torno a su posición de equilibrio. De esta forma, al igual que ocurre en el caso del movimiento térmicamente inducido de los vórtices durante la fase cuasi-esméctica o la fase de líquido isótropo, las curvas de conductancia túnel medidas en cada punto son el resultado del promedio temporal del valor teórico que tendría en dicho punto si no existiera movimiento, con el existente en puntos situados en la región colindante. Esto justificaría la aparición de

un gap en el centro de vórtice, donde las curvas de conductancia reflejan el promedio de $N(E)$ plana esperada en esta posición y $N(E)$ con un pequeño gap de los puntos de alrededor. Este argumento también explicaría el mayor tamaño de los vórtices observado en las imágenes. Mediante un cálculo sencillo, hemos estimado que es suficiente considerar una amplitud en la fluctuación del vórtice en torno a su posición de equilibrio de tan sólo unos pocos nm, para reproducir los resultados obtenidos en el experimento. Para ello, se ha tenido en cuenta la dependencia espacial, en la escala de ξ , de la variación del gap dentro de los vórtices y el efecto producido en $N(E)$ por el solapamiento entre ellos, que se hace más importante a campos altos. Como se muestra en la figura 5.36, $N(E_F)$ dentro del vórtice aumenta con el valor del campo magnético. De acuerdo con nuestras estimaciones, para conseguir esta dependencia no es suficiente con considerar el incremento del valor de $N(E_F)$ con el campo debido a los efectos de solapamiento entre vórtices (figura 5.36). Además, es necesario introducir una reducción de la amplitud en el movimiento de los vórtices para campos altos. Esta suposición parece natural ya que, al aumentar el campo, se incrementa la densidad de vórtices y por tanto, se reduce su capacidad de movimiento.

Posibles efectos de confinamiento

El argumento basado en el movimiento de los vórtices, como posible responsable de la aparición de un pequeño gap en $N(E)$ medida en sus núcleos, se ve reforzado por los resultados obtenidos en experimentos realizados en el borde del nanodepósito de W con el oro. Si recordamos, las películas amorfas de W están depositadas sobre un sustrato normal de oro. En el borde de los nanodepósitos, el espesor de la película disminuye de forma continua hasta que aparece el oro. En una ocasión, apareció, en el borde del nanodepósito de W con el oro, una pequeña península superconductora de unos 160 nm diámetro y unos 10 nm de espesor (figura 5.37b). Como se observa en la figura 5.37b, bajo campo magnético (0.7T) se forma la red de vórtices. Dentro de la península, los vórtices se colocan formando un hexágono regular con una orientación independiente a la observada en el interior de la muestra. Esto es una indicación de que la península está relativamente desconectada del resto de la muestra. Si además, se tiene en cuenta su tamaño nanométrico, podemos considerar a esta península como una pequeña nanoestructura donde los vórtices se encuentran confinados. En la figura 5.37c, se muestra $N(E)$ medida dentro (azul) y fuera (verde) del vórtice que aparece en el centro de la península. De acuerdo con los resultados obtenidos en el interior de la muestra y presentados en la figura 5.36, a 0.7T se esperaría encontrar un valor de $N(E_F)$ dentro del vórtice de aproximadamente 0.6. En su lugar, en el vórtice situado en el centro de la península, $N(E_F)$ dentro del núcleo es igual a 0.85, acercándose más a $N(E)$ plana esperada. Este resultado podría ser una indicación de que, debido al confinamiento de los vórtices en esta situación especial, se reduce la amplitud de su movimiento, obteniéndose, por tanto, una $N(E)$ en su núcleo más parecida a la asociada al estado normal. Ésta es una prueba más de que el comportamiento de los vórtices, observado en los experimentos

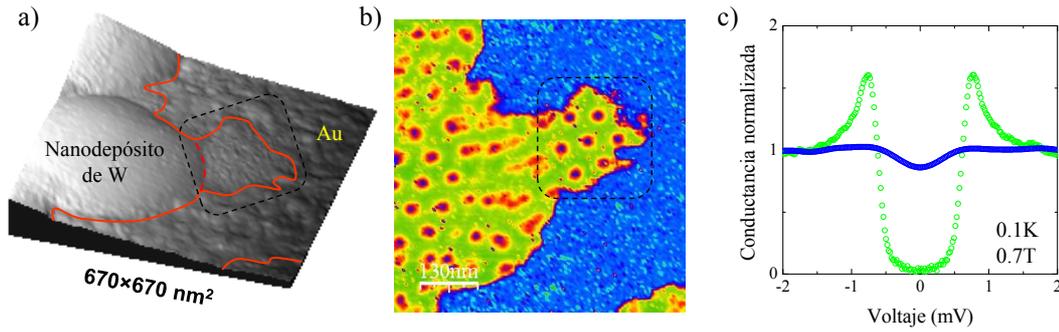


Figura 5.37: a) Imagen de topografía tomada en el borde del nanodepósito con el oro, en la que aparece una pequeña península superconductora marcada por un rectángulo punteado. b) Imagen de la red de vórtices tomada a 0.1K y 0.7T en la misma región que a). La escala de color varía de más a menos superconductor siguiendo la secuencia: verde, amarillo, rojo y azul. El oro aparece en la imagen como la región con un contraste azul homogéneo. Como se puede ver, dentro de la península los vórtices forman un hexágono perfecto. c) $N(E)$ medida dentro (azul) y fuera (verde) del vórtice situado en el centro de la península.

a bajas temperaturas, es consistente con la interpretación basada en las fluctuaciones espaciales de sus núcleos en torno a su posición de equilibrio.

Comportamiento cerca de los defectos

En ocasiones, hemos observado, en nuestras medidas a bajas temperaturas, otro tipo de conducta singular de los vórtices situados cerca de los surcos superficiales. En la figura 5.38, se muestra un ejemplo. En este caso, el experimento se realizó en una región plana, sin ningún defecto superficial salvo un surco en la esquina inferior izquierda (figura 5.38a). Como se muestra en la figura 5.38b, la red de vórtices formada a 1T y 0.1K está ordenada en casi toda la zona. Las líneas magenta punteadas sobre la imagen remarcan la disposición con simetría hexagonal de los vórtices. No obstante, cerca del surco superficial, se pierde el orden y aparecen vórtices con un comportamiento distinto. La distorsión de la red cerca de los defectos superficiales así como la influencia de éstos en su dinámica al variar el campo magnético a bajas temperaturas fue discutida anteriormente. El vórtice marcado con una elipse azul en la figura 5.38b es un ejemplo de ello. Si se mantuviera el orden traslacional de la red, este vórtice debería estar situado sobre el surco superficial, en la posición marcada por el aspa en la figura. En su lugar, se ha desplazado hacia la izquierda, posiblemente tratando de evitar la posición exactamente en el surco, que, a todas luces, en esta configuración parece inestable. Ello produce la distorsión en la red cerca del surco. Por otro lado, el vórtice marcado por la elipse verde tiene un comportamiento que también parece interesante. De acuerdo con la disposición de la red observada en la imagen y marcada por las líneas magenta, si se mantuviese la simetría traslacional, dentro de la elipse verde debería haber un sólo vórtice. Por ello, consideramos que los dos pequeños puntos negros asociados a vórtices y observados en este caso, estarían evidenciando la presencia de un único vórtice desdoblado entre dos posiciones situadas a ambos lados del surco superficial. Existen algunos argumentos a

favor de esta posible explicación. Si se tratara de dos vórtices, en lugar de uno sólo, por el hecho de estar tan cerca el uno del otro, la repulsión magnética entre ellos sería alta, y, además, se tendría un exceso de flujo magnético en dicha región. Otro aspecto a tener en cuenta es el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi, que se ve en la imagen por la escala de grises. Como se puede observar en la figura 5.38b, el vórtice desdoblado presenta puntos más claros que los vórtices cercanos.

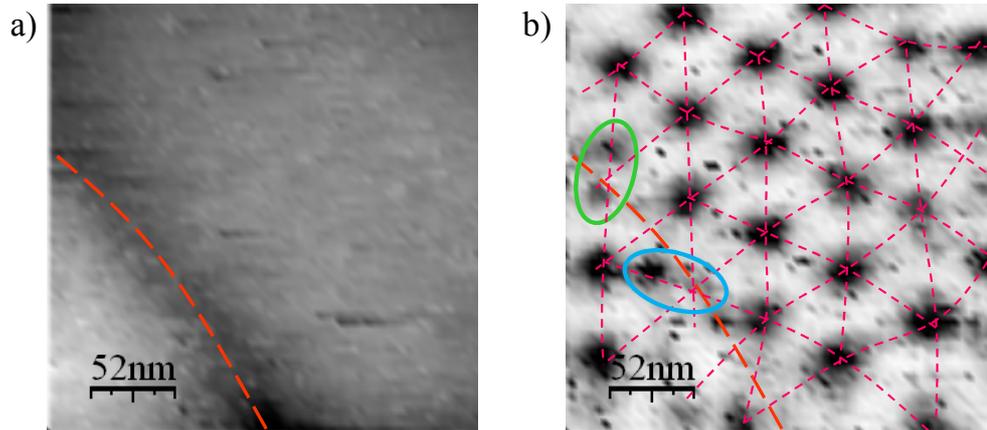


Figura 5.38: a) Imagen de topografía de una región plana en la que aparece un surco superficial en la esquina inferior izquierda, marcado por una línea roja punteada. b) Imagen de la red de vórtices tomada en dicha región a 0.1K y 1T. Las líneas magenta punteadas marcan la disposición regular de la red de vórtices en casi toda la imagen. La elipse azul señala a un vórtice que ha desplazado su posición ligeramente hacia la izquierda para evitar el surco superficial. La elipse verde distingue a un vórtice que parece estar desdoblado entre dos posiciones situadas a ambos lados del surco.

Posible origen cuántico del comportamiento a bajas temperaturas

La movilidad de la red de vórtices 2D en este superconductor ya se ha puesto de manifiesto en las medidas realizadas durante el proceso de desaclaje térmico y en las distintas fases observadas durante la fusión. Por ello, justificar la aparición del gap dentro del núcleo, o incluso, el desdoblamiento del vórtice, considerando fluctuaciones espaciales de estos parece razonable. No obstante, hasta ahora no se ha discutido nada acerca de cuál puede ser el posible origen del movimiento de los vórtices a bajas temperaturas.

Un gran número de experimentos han sugerido la posibilidad de la existencia de movimiento de vórtices incluso a 0K. Ello se debe a la aparición de efectos cuánticos, que dominan el comportamiento de los vórtices a las temperaturas más bajas [Blatter91, Chudnovsky98, Guinea84]. La presencia de fluctuaciones cuánticas puede llegar a ser relevante, induciendo, por medio de túnel cuántico, el paso de los vórtices a través de una barrera de anclaje. La dinámica de la red de vórtices originada por efectos cuánticos ha sido, especialmente, discutida para interpretar algunos experimentos realizados en los HT_c y en películas delgadas superconductoras [Blatter94, Ephron96]. El parámetro que mide la importancia de las fluctuaciones cuánticas, en cada sistema concreto, es la llamada resistencia cuántica R_Q , cuyo valor viene dado por $R_Q = (e^2/\hbar)(\rho_n/\xi)$

[Blatter91]. En superconductores convencionales de baja T_c , R_Q tiene un valor pequeño, del orden de 10^{-3} , indicando que es muy improbable observar efectos en la red de vórtices debidos a la aparición de fluctuaciones cuánticas. En los HT_c , caracterizados por valores grandes de ρ_n y pequeños de ξ , el valor de R_Q es elevado, en torno a 10^{-1} , de forma que los efectos cuánticos dominan la dinámica en la región de bajas temperaturas. En el caso de películas delgadas de superconductores amorfos, como los nanodepósitos de W, se obtienen valores de R_Q parecidos a los de los HT_c , ya que se trata de superconductores en el límite sucio que, al igual que los HT_c , están caracterizados por tener por valores grandes de ρ_n y pequeños de ξ . En particular, en los nanodepósitos de W, $R_Q \sim 10^{-1}$, indicando que las fluctuaciones cuánticas pueden ser relevantes para el comportamiento de la red de vórtices a bajas temperaturas.

La posibilidad de que nuestras observaciones estén relacionadas con efectos cuánticos es, sin duda interesante. Como ya se ha discutido, las imágenes de espectroscopía reflejan el promedio temporal y espacial de $N(E)$. En el caso de fluctuaciones cuánticas, se manejan tiempos característicos de aproximadamente 10^{-11} s [Blatter94], que son mucho más pequeños que los tiempos empleados en las medidas de STM/S (algunos segundos). Teniendo esto en cuenta, el tamaño y la intensidad en la escala de grises que muestran los vórtices en las imágenes, podrían estar relacionados con la probabilidad de que el vórtice, moviéndose por efectos cuánticos, esté debajo de la punta durante la medida. De esta forma, dichos efectos cuánticos podrían ser los responsables de la existencia de fluctuaciones espaciales de los vórtices en torno a su posición de equilibrio, en base a las cuales, hemos dado una posible justificación de la aparición de un pequeño gap en $N(E)$ dentro del núcleo y del aumento del tamaño que muestran los vórtices, con respecto al esperado, en las imágenes. Las fluctuaciones cuánticas, también podrían ser la razón por la que el vórtice que se encuentra cerca del surco, aparece deslocalizado entre dos posiciones, mostrando un tamaño e intensidad en la escala de grises distinto del que tienen el resto de vórtices cercanos.

De lo discutido hasta ahora, se podría concluir que el origen del comportamiento de los vórtices en los nanodepósitos de W a bajas temperaturas no está claro. No obstante, la aparición de posibles efectos causados por la presencia de fluctuaciones cuánticas es consistente con la fenomenología de la red de vórtices observada en nuestros experimentos a 0.1K. Ésta es una posible interpretación que necesita de mucho más estudio para poder hacer cualquier afirmación seria al respecto. Otra posible explicación de nuestros resultados podría ser el efecto que las interferencias de Andreev que ocurren en un vórtice tiene sobre $N(E)$ en sistemas de dimensiones reducidas. Dichos efectos, discutidos recientemente en un trabajo teórico [Melinkov09], producen un desplazamiento del punto o los puntos en los que se observa un máximo en $N(E)$ con respecto a la posición del centro del vórtice. De esta forma, el núcleo del vórtice podría estar situado en una posición distinta de estas en las que se observa un aumento de $N(E)$. Otro

posible argumento basado en el movimiento de disclinaciones libres a bajas temperaturas [Bowick00], también podría tener algún papel en nuestras observaciones.

5.4. Conclusiones

Hemos estudiado, a escala local, la fase de vórtices de dos materiales cuyas características y propiedades superconductoras sin campo magnético aplicado son muy diferentes. Esta caracterización nos ha permitido dar respuesta al origen de algunos fenómenos asociados a los vórtices y dar evidencia directa de otros que habían sido planteados y discutidos extensamente en la literatura.

Se han obtenido imágenes de la red de vórtices en el superconductor multibanda NbS₂. A diferencia de lo que ocurre en NbSe₂, los vórtices en este material tienen simetría radial. En sus núcleos, se ha observado la presencia de estados localizados, cuya dependencia espacial y en energía también tiene simetría esférica. Este resultado convierte a NbS₂ en el superconductor que mejor se ajusta, hasta ahora, a la propuesta inicial de Caroli, DeGennes y Matricon [Caroli64]. Mediante un análisis comparativo entre los resultados obtenidos en NbS₂ y NbSe₂, se ha demostrado que la onda de densidad de carga es la responsable de la forma de estrella que tienen los vórtices en NbSe₂. Su presencia en este material produce una fuerte anisotropía en sus propiedades superconductoras.

Por otro lado, se ha caracterizado, a escala local, la red 2D de vórtices que aparece en los nanodepósitos de W. De los resultados obtenidos en este superconductor, cabe destacar la visualización de procesos térmicamente inducidos en la red de vórtices como son el desanclaje térmico o la transición de líquido a sólido. En particular, esta última tiene especial relevancia puesto que se trata de la primera visualización directa de la fusión de una red 2D de vórtices superconductores. Hemos observado la presencia de las fases hexática y de líquido isótropo de acuerdo con el mecanismo de la fusión 2D propuesto por la teoría de KTHNY. Para ello, se ha establecido un criterio en la determinación del líquido isótropo en medidas de STM/S, a partir del análisis comparado de la transformada de Fourier (FFT) y del valor promediado de la conductancia túnel de las imágenes de espectroscopía tomadas durante el proceso de fusión. Entre las fases hexática y de líquido isótropo, hemos observado la presencia de una nueva fase, que hemos llamado fase cuasi-esméctica, y que está caracterizada por la aparición de un fuerte movimiento unidireccional de los vórtices, que podría ser interpretado como la formación de un "líquido 1D". Por tanto, el mecanismo de fusión 2D que se extrae de nuestros experimentos indica que esta transición se produce en tres etapas, separadas por transiciones de tipo KTHNY, en las el orden del sólido se pierde de forma continua mediante la generación de dislocaciones y disclinaciones. Futuros estudios tanto teóricos como experimentales en otros sólidos 2D, podrán confirmar si el mecanismo de fusión observado en nuestros experimentos es específico de la red

2D de vórtices superconductores, o si, por el contrario, es general de todos los sistemas con carácter 2D. En particular, de aquéllos cuyos constituyentes tienen, como los vórtices superconductores, cierta anisotropía en su forma. Un ejemplo son los cristales líquidos 2D en los que se ha observado la presencia de una fase intermedia entre las fases hexática y de líquido isotropo en medidas de difracción de electrones y reflectividad óptica [Chou98].

6

Resumen y conclusiones generales

Resumen

A casi un siglo del descubrimiento de la superconductividad, la sensación general es que estamos muy lejos de agotar su posibilidad de sorprendernos con nuevos materiales y nuevos fenómenos. Queda mucho camino por recorrer, tanto en el estudio de propiedades fundamentales, como en el desarrollo de dispositivos tecnológicos basados en superconductores. La invención del microscopio túnel de barrido (STM) fue otro hito importante de finales de siglo pasado. Un STM permite sondear las propiedades electrónicas, en particular las superconductoras, con una resolución en el espacio real que está por debajo de las distancias interatómicas. En esta tesis, hemos investigado mediante microscopía y espectroscopía de efecto túnel (STM/S), a temperaturas en el rango del milikelvin, algunas propiedades del estado superconductor por medio de su caracterización a escala nanométrica. En concreto, hemos estudiado cómo interactúan la superconductividad y la onda de densidad de carga (CDW) cuando ambos órdenes electrónicos coexisten en el mismo material; cómo influye el ordenamiento atómico, cristalino o amorfo, en la anisotropía de las propiedades superconductoras; cómo se refleja dicha anisotropía en las variaciones espaciales de la densidad de estados superconductor $N_S(E)$, a escala atómica y/o en el núcleo de los vórtices; y cómo se comportan los vórtices en superconductores anisótropos o isótropos, con o sin defectos, cuando la red es bidimensional, a temperaturas bajas o muy cerca de la temperatura crítica.

Los fenómenos mencionados han sido estudiados por medio de la caracterización de las propiedades superconductoras de tres materiales distintos. Dos de ellos, NbSe₂ y NbS₂, son compuestos de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición. Ambos superconductores tienen temperaturas críticas muy parecidas, 7.2K y 6K, respectivamente. Su estructura cristalina y propiedades electrónicas, reflejadas en la forma de la SF, también son similares. Se distinguen en que la superconductividad coexiste con un orden de densidad de carga en NbSe₂, que aparece en este material por debajo de 33K, y que no existe en NbS₂. Investigar los parecidos y diferencias en el comportamiento de las propiedades superconductoras de ambos compuestos es, por tanto, una vía directa para el estudio de la interacción entre superconductividad y una onda de densidad de carga. El tercer material estudiado es un superconductor amorfo, cuyo principal componente metálico es W, y que ha sido crecido en forma de película delgada, de unos 200 nm de espesor, mediante la técnica de nanodepósito inducido por haz de iones focalizados (IBID).

Nuestro sistema experimental consta de un STM especialmente diseñado para trabajar a muy bajas temperaturas, en un criostato de dilución de ³He en ⁴He, que permite alcanzar una temperatura mínima de 0.1 K y que dispone de una bobina superconductora con la que se consiguen campos magnéticos de hasta 10T. La resolución en energía está por debajo de 15 μ eV, lo cual es típicamente dos órdenes de magnitud menor que el valor del gap de los superconductores estudiados. El éxito de un experimento de STM está muy condicionado por la calidad espectroscópica de la superficie de los materiales estudiados, requisito que se cumple en los tres materiales que han sido objeto del presente trabajo. Cabe destacar que las excelentes cualidades espectroscópicas de la superficie, distinguen a los nanodepósitos de W de otros superconductores amorfos, de características similares, que han sido estudiados mediante espectroscopía túnel local.

En NbSe₂, tanto la superconductividad multibanda como el problema de la coexistencia con un orden de densidad de carga han sido temas muy investigados desde el punto de vista teórico y experimental [Corcoran94, Yokoya01, Johannes06]. Estudios de espectroscopía túnel local en este superconductor han revelado algunas y confirmado otras de sus propiedades superconductoras. En particular, sin campo magnético, $N_S(E)$ refleja la presencia de una distribución de gaps relativamente ancha en su SF, con valores del gap entre 0.6 meV y 1.4 meV [Hess89]. Bajo campo magnético, este superconductor fue el primero en el que se obtuvieron imágenes de la red de vórtices mediante STM/S y en el que se observó la presencia de estados localizados en sus núcleos [Hess90]. La variación espacial y en energía de $N_S(E)$ en los vórtices es peculiarmente compleja y da lugar a una rica fenomenología en las imágenes de espectroscopía obtenidas a energías por debajo del valor del gap. En particular, las imágenes obtenidas a 0 meV muestran vórtices con forma de estrella de seis picos, cuyo origen ha sido un tema abundantemente tratado en la literatura.

NbS₂ y los nanodepósitos de W no habían sido previamente caracterizados por espectroscopía túnel. Nuestras medidas son las primeras en las que las propiedades superconductoras de ambos compuestos se han estudiado a escala local. Se trata de dos materiales completamente distintos en cuanto a su ordenamiento atómico, cristalino y amorfo, respectivamente. Por un lado, en los nanodepósitos de W, hemos mostrado que, sin campo magnético aplicado, $N_S(E)$ medida a 0.1K está adecuadamente descrita por la teoría BCS, con un gap superconductor isótropo, muy bien desarrollado, en torno a 0.66 meV, y una densidad de estados en el nivel de Fermi despreciable. La dependencia con la temperatura del gap, obtenida en nuestras medidas de espectroscopía túnel, se ajusta a lo esperado de acuerdo con la teoría BCS para un superconductor con acoplamiento electrón-fonón débil, siendo la temperatura crítica de 4.15K. La homogeneidad espacial de $N_S(E)$ en áreas de varias μm^2 es otra característica remarcable de este material, que le diferencia de otros superconductores amorfos. En NbS₂, $N_S(E)$ medida a 0.1K tiene una estructura de doble gap demostrando que se abren dos gaps en su SF en torno a 0.5 meV y 1 meV, que se encuentran, respectivamente, por debajo y ligeramente por encima del valor esperado de acuerdo con la teoría BCS (0.9 meV). En nuestras medidas, se ha observado que ambos gaps desaparecen a 5.7K y evolucionan con la temperatura de forma que el valor esperado por la teoría BCS está comprendido entre sus valores en todo el rango de temperaturas. Estos resultados evidencian el carácter multibanda de la superconductividad de NbS₂, propiedad que comparte con el compuesto de su misma familia NbSe₂.

En NbS₂ y en los nanodepósitos de W, hemos hecho, como en el caso del NbSe₂, una caracterización detallada de sus comportamientos espectroscópicos bajo campo magnético, obteniendo imágenes de la red de vórtices en ambos superconductores. Los nanodepósitos de W son superconductores con un recorrido libre medio electrónico menor que la longitud de coherencia y un comportamiento de tipo II extremo. Las medidas de espectroscopía túnel, nos han permitido determinar la dependencia con la temperatura del campo crítico superior B_{c2} , obteniendo un valor extrapolado a 0K de 6.4T. El comportamiento de la red de vórtices se ha estudiado en todo el rango de temperaturas. A 0.1K, las imágenes de espectroscopía, obtenidas bajo campos magnéticos entre 0.3T y 5T, muestran una red de vórtices hexagonal, sin orden a largo alcance, cuya orientación está correlacionada con la morfología de la superficie. Hemos seguido, mediante visualización directa, el movimiento de los vórtices cuando entran en la muestra al subir el campo magnético a temperatura constante (0.1K). El comportamiento observado demuestra que los defectos que aparecen en la superficie son la única fuente de anclaje de vórtices en los nanodepósitos de W. También hemos estudiado, mediante visualización directa, procesos de dinámica de la red de vórtices inducidos por la temperatura bajo un campo magnético constante. Partiendo de la red formada a bajas temperaturas, hemos observado el desanclaje térmico de los vórtices a escala local. Al subir la temperatura, cuando la energía térmica es suficiente, los vórtices se liberan de sus centros de anclaje y adoptan una configuración más ordenada. El proceso de desanclaje no es instantáneo. Los

vórtices oscilan entre dos posiciones durante un intervalo pequeño de temperaturas, de acuerdo con lo esperado para procesos de activación térmica, alcanzando, finalmente, una configuración de equilibrio que se mantiene estable con la temperatura. En las regiones de la superficie estudiadas, esto ocurre a temperaturas en torno a 1.5K. A temperaturas más altas, en la región próxima a $B_{c2}(T)$, hemos observado, de forma directa, la fusión de la red de vórtices superconductores para distintos valores del campo magnético entre 1T y 4T. Debido a que el espesor de los nanodepósitos de W (~ 200 nm) es mucho menor que el valor de la longitud de penetración (~ 850 nm), la red de vórtices se comporta, a todos los efectos, como un sólido bidimensional. Esta propiedad es particularmente importante ya que determina el mecanismo seguido por la red durante fusión. En nuestros experimentos, hemos observado que la fusión de la red bidimensional es un proceso continuo, que se extiende en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 1.5K por debajo de la transición superconductora. Partiendo de la red de vórtices, prácticamente desanclada de los defectos superficiales, se observa como, al subir la temperatura, el orden se pierde de forma gradual, mediante la aparición de las fases hexática y cuasi-esméctica, antes de la formación del líquido isotrópico. La fase hexática se caracteriza por la presencia de dislocaciones libres y su existencia entre las fases sólida y de líquido isotrópico ha sido propuesta, anteriormente, por teoría de KTHNY en su descripción de la fusión de sólidos bidimensionales [Kosterlitz73, HN78, Young79]. La fase cuasi-esméctica, caracterizada por la existencia de un fuerte movimiento unidireccional de los vórtices, no había sido propuesta anteriormente por la teoría. Esta fase, que aparece en las imágenes de espectroscopía en forma de "rayas de vórtices", podría ser interpretada como un "líquido unidimensional". Del proceso de fusión descrito, cabe destacar la observación directa de la formación del líquido isotrópico de vórtices superconductores. Hasta ahora, la existencia de un líquido de vórtices sólo había sido discutido en medidas macroscópicas. En los nanodepósitos de W, esto ocurre en un rango de temperaturas de 0.3K por debajo de $B_{c2}(T)$. Para detectar el líquido isotrópico en medidas de STM, hemos establecido un criterio basado el estudio comparado de la transformada de Fourier de las imágenes de espectroscopía y de la señal superconductora promediada en cada imagen. Por último, se ha caracterizado la estructura interna los vórtices, mediante un estudio espectroscópico detallado de sus núcleos, a bajas temperaturas y campos magnéticos entre 0.3T y 5T. De forma inesperada, hemos observado la presencia de un pequeño gap en centro. El origen de este fenómeno no está claro, pero es característico de los vórtices formados en los nanodepósitos de W.

En NbS₂, se han obtenido imágenes de la red de vórtices. En nuestras medidas, realizadas a 0.1K y bajo campos magnéticos entre 0.07T y 0.7T, la red presenta simetría hexagonal. Un estudio espectroscópico detallado de los núcleos, muestra que $N_S(E)$ varía espacialmente con simetría radial de forma que, en las imágenes de espectroscopía construidas a distintas energías, los vórtices aparecen como figuras redondeadas. Este resultado diferencia a este superconductor de NbSe₂, caracterizado por la forma peculiar con simetría de orden seis que tienen sus vórtices. Al igual que en NbSe₂, en NbS₂ se

ha observado la presencia de estados localizados en el núcleo. La variación espacial y con la energía de los estados localizados es similar en ambos compuestos, pero no así la dependencia angular que está presente en NbSe₂ y no en NbS₂. Por esta razón, NbS₂ se ha convertido en el superconductor que, hasta el momento, mejor se ajusta a la propuesta inicial de Caroli, de Gennes y Matricon acerca de la presencia de estados localizados en el centro de un vórtice [Caroli64]. El estudio comparativo del comportamiento de ambos superconductores bajo campo nos ha permitido demostrar que el orden de densidad de carga, presente en NbSe₂ y no en NbS₂, es responsable de forma de estrella de los vórtices en NbSe₂. Dicho de otra forma, en NbSe₂ la onda de densidad de carga interactúa con la superconductividad modulando la distribución de gaps en la SF y produciendo, por tanto, una fuerte anisotropía de orden seis en sus propiedades superconductoras, que se manifiesta, de forma clara, en las medidas bajo campo magnético. Este resultado, que justifica el origen de la forma peculiar de los vórtices en NbSe₂, observada por Hess hace casi 20 años, da nuevas pistas acerca de cómo la superconductividad se ve afectada por la presencia de una onda de densidad de carga cuando ambos órdenes electrónicos coexisten en el mismo material.

Otro de los objetivos de la tesis ha sido estudiar cómo se comporta $N_S(E)$ superconductor, a escala atómica, en materiales puros. Hasta ahora, no existía ningún resultado previo a este respecto. Dicho estudio ha sido realizado en detalle en NbSe₂, por ser un material en el que las propiedades superconductoras, muy investigadas tanto experimental como teóricamente, son bien comprendidas y están bien descritas por la teoría BCS. Imágenes de espectroscopía túnel tomadas a 0.1K, con y sin campo magnético aplicado, muestran que $N_S(E)$ presenta una modulación en el espacio real, conmensurada con la red atómica subyacente. El estudio de la transformada de Fourier de las imágenes de espectroscopía obtenidas a distintas energías, nos permite caracterizar la dependencia con la energía de la amplitud de las modulaciones superconductoras a escala atómica. Se han observado dos características especialmente remarcables. En primer lugar, la modulación de $N_S(E)$ desaparece a energías por encima del valor del gap superconductor. En segundo lugar, las modulaciones a escala atómica no muestran dispersión con la energía, a diferencia de lo que ocurre en superconductores de alta temperatura crítica. En estos, se han observado variaciones de $N_S(E)$ a escala atómica con un comportamiento dispersivo, debido a que tienen su origen en el scattering en impurezas [Hoffman02, McElroy03]. De nuestras observaciones es posible concluir que las modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica, presentes en nuestras medidas, son exclusivas del estado superconductor e intrínsecas de NbSe₂. Un análisis más detallado de las transformadas de Fourier permite cuantificar la dependencia con la energía de la amplitud de las modulaciones superconductoras a escala atómica y extraer información de la estructura del gap en el espacio recíproco. En el caso concreto de NbSe₂, las medidas sin campo magnético aplicado muestran que se abren dos gaps modulados en su SF con simetría hexagonal de 0.75 meV y 1.2 meV, respectivamente. Los resultados bajo campo, en una región cercana al centro del vórtice, indican que la forma en la que se cierra el

gap en los vórtices y aparecen estados localizados en sus núcleos también está modulada con simetría hexagonal en el espacio recíproco. Nuestros resultados son posibles gracias a que en un STM todas las partes de la SF contribuyen a la corriente túnel medida. Por ello, modulaciones del gap en el espacio recíproco se reflejan en variaciones de $N_S(E)$ en el espacio real, que pueden ser medidas en experimentos de espectroscopía túnel local. Este resultado se ha analizado a la luz de un modelo teórico en el que se consideran los papeles, en función de la posición, de los orbitales electrónicos. De esta manera, hemos introducido el estudio de modulaciones de $N_S(E)$ a escala atómica y su dependencia en energía, mediante STM/S, como una nueva posibilidad para obtener información sobre la estructura del gap superconductor en sistemas con cierta anisotropía en la SF, en condiciones de muy bajas temperaturas, con y sin campo magnético y, sobre todo, de forma local. Es precisamente el carácter local de las medidas de STM/S, lo que distingue a esta técnica de otras como fotoemisión resuelta en ángulo o de Haas van Alphen, que también tienen resolución en el espacio recíproco pero dan información promediada en el espacio real. Esta diferencia es particularmente importante en las medidas bajo campo magnético, donde la microscopía/espectroscopía de efecto túnel aparece como la única posibilidad de obtener información local acerca de la estructura del gap y la formación de estados localizados, en el espacio recíproco, para distintas posiciones con respecto al núcleo de un vórtice.

En NbS_2 y en los nanodepósitos de W también hemos realizado un estudio de $N_S(E)$ a escala atómica. En NbS_2 , se ha observado la presencia de modulaciones de $N_S(E)$ conmensuradas con la red atómica que, como ocurre en $NbSe_2$, reflejan la estructura que tiene el gap de este superconductor multibanda en el espacio recíproco. Los resultados obtenidos en los nanodepósitos amorfos de W son distintos de los mostrados en $NbSe_2$ y NbS_2 . En este caso, $N_S(E)$ es homogénea a escala atómica evidenciando la presencia de un gap isótropo en su SF.

Conclusiones generales

En este epígrafe presento las que, en mi opinión, son las conclusiones más relevantes de mi trabajo de tesis.

Se ha introducido el estudio de las variaciones espaciales de la densidad de estados superconductor a escala atómica mediante STM/S, como nuevo método para extraer información de la estructura del gap en el espacio recíproco en sistemas con cierta anisotropía en su SF. Cabe destacar que ello es posible bajo las siguientes condiciones: muy bajas temperaturas, altos campos magnéticos, y gran resolución espacial. Todo ello, en su conjunto, distingue al STM/S de otras técnicas.

Hemos demostrado que, en el superconductor multibanda $NbSe_2$, la onda de densidad de carga interactúa con la superconductividad modulando uno, o varios, de los gaps que

se abren en su SF. Esta modulación, que tiene orden seis, es la responsable de la forma de estrella que tienen los vórtices en este material.

En el compuesto de su misma familia, NbS₂, hemos dado evidencia del carácter multibanda de sus propiedades superconductoras, mostrando una densidad de estados que refleja la presencia de dos gaps bien definidos en torno a 0.5 meV y 1 meV. Bajo campo magnético, se ha observado su red de Abrikosov. Un estudio detallado de la densidad de estados local en los núcleos de los vórtices, muestra la presencia de estados localizados con una dependencia espacial con simetría radial.

Se presenta un estudio detallado de STM/S de películas de un superconductor amorfo de espesor muy inferior a su longitud de penetración magnética. Su densidad de estados superconductoras demuestra que se trata de un superconductor BCS con un único gap isotrópico. Bajo campo magnético, se han obtenido imágenes de la red de vórtices y caracterizado su comportamiento con la temperatura y el campo magnético. Varios procesos relevantes que intervienen en el anclaje, ordenamiento y dinámica de la red de vórtices, se han seguido con detalle. Destacaré, especialmente, que se ha podido observar de forma directa, y obtener información relevante sobre el proceso de fusión de una red hexagonal bidimensional de vórtices. Creo que mis resultados van más allá de la física de un sistema concreto, y pueden ayudar a entender aspectos generales de la fusión en dos dimensiones.



Estudio de la red de vórtices en NbSe₂

Los vórtices superconductores en NbSe₂, con sus características y particularidades, han sido discutidos en diversas ocasiones a lo largo de esta tesis y vuelven a ser los protagonistas de este apéndice. Desde los trabajos pioneros de Hess [Hess89, Hess90], NbSe₂ se convirtió en un material referencia para los experimentos de espectroscopía túnel en superconductores. En particular, los estudios realizados bajo campo magnético permitieron obtener información sin precedentes acerca de la estructura interna de los vórtices que, como hemos visto, es bastante peculiar en este superconductor. Las excelentes cualidades espectroscópicas de su superficie hacen posible la obtención de resultados reproducibles que, además, en este caso son interpretados y descritos correctamente por la teoría BCS. Por esta razón, NbSe₂ es un sistema idóneo para poner a prueba la capacidad de nuevos métodos experimentales en la obtención de información del estado superconductor a escala local. En este apéndice se va a discutir la posible aplicación, en experimentos de espectroscopía túnel STM/S, de puntas superconductoras como sonda local del campo magnético en la superficie de superconductor. En particular, utilizando una punta superconductora de Al se ha estudiado la variación local del campo magnético en los vórtices de NbSe₂. Ésta es una de las numerosas aplicaciones y posibilidades de la punta superconductora como herramienta de estudio de las propiedades de estado superconductor en la nanoescala, que han sido investigadas y desarrolladas en detalle durante la tesis de Vanesa Crespo en el LBTUAM [VCrespoTesis].

Como veremos, la obtención de resultados acerca de la variación espacial del campo magnético a partir de las medidas con punta superconductor no es un proceso directo. Es necesario tomar como referencia los resultados obtenidos con punta normal. Por ello, antes de pasar a discutir los experimentos de STM/S con punta de Al en estado superconductor, voy a presentar con más detalle el estudio de los vórtices en $NbSe_2$ realizado con punta normal de Au.

A.1. Con punta normal de Au

Cuando se utiliza una punta normal, las curvas de conductancia túnel $\sigma(V)$ medidas a bajas temperaturas son un reflejo de la densidad de estados superconductor de la muestra $N_S(E)$ (ver ecuación 2.13). Por tanto, en estas condiciones, las imágenes de la red de vórtices construidas a partir de los cambios de $\sigma(V)$ reflejan las variaciones espaciales de $N_S(E)$ en sus núcleos. En el capítulo 3 vimos que los mapas de conductancia medidos a bajas temperaturas y con punta de Au en $NbSe_2$, muestran que la variación espacial de la densidad de estados superconductor $N_{NbSe_2}(E)$ y de los estados localizados en sus vórtices tiene una fuerte simetría de orden seis. Si recordamos, analizando la secuencia de imágenes de espectroscopía construidas a distintas energías se observa que, en el nivel de Fermi E_F (0 meV), los vórtices presentan una característica forma de estrella de seis picos que se desdoblan al aumentar la energía hasta que, en torno a 0.5 meV, giran 30° con respecto a su orientación a 0 meV (figura A.1).

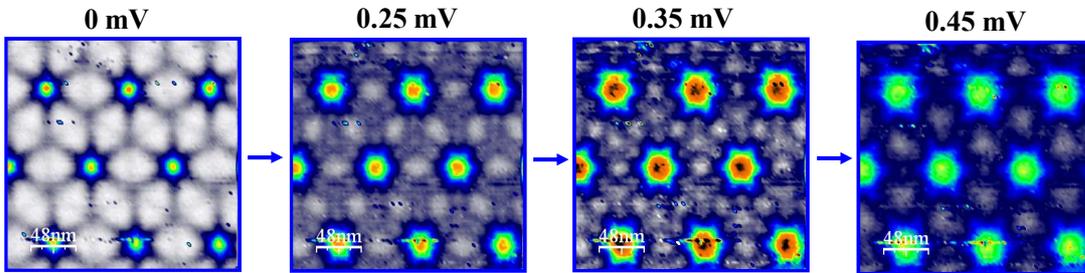


Figura A.1: Imágenes de espectroscopía de la red de vórtices de $NbSe_2$ obtenidas a partir de las variaciones espaciales de la conductancia túnel a 0.1K y 0.15T. A 0 mV, los vórtices tienen forma de estrella de seis picos (rayos). Al aumentar el voltaje los rayos se desdoblan (0.25 mV y 0.35 mV) y la estrella gira 30° (0.45 mV).

Como vimos, las curvas de conductancia túnel medidas a 0.1K muestran la presencia de estados localizados en el núcleo de los vórtices (figura A.2). En particular, en su centro aparece un pico en torno a 0 meV que se desplaza a energías mayores conforme nos alejamos de él. En la figura A.2 se puede ver como el estado localizado se desdobla de forma distinta en la dirección del rayo que en la dirección entre rayos, poniendo de manifiesto la simetría hexagonal de su dependencia espacial. Estas diferencias son, como vimos, las responsables de la rica fenomenología observada en las imágenes de espectroscopía de los vórtices de $NbSe_2$ (figura A.1)

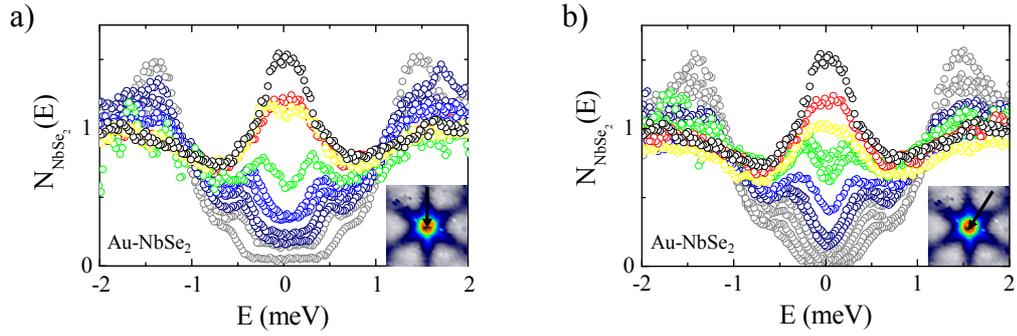


Figura A.2: Curvas de conductancia túnel obtenidas a 0.1K y 0.03T a lo largo de una línea de 60 nm desde el núcleo del vórtice hacia el exterior, siguiendo la dirección del rayo (a) y entre rayos (b), tal y como se indica de forma esquemática en los paneles de las figuras.

Dependencia con el campo magnético

En nuestras medidas de STM/S utilizando punta normal de Au hemos caracterizado la red de vórtices de NbSe₂ a bajas temperaturas (0.1K) y en un rango amplio de campos magnéticos (entre 0.03T y 3T). En la figura A.3 se muestran algunas de las imágenes obtenidas a partir de las variaciones espaciales de $N_{NbSe_2}(0)$ para distintos valores del campo. Como se puede observar, la anisotropía presente en la distribución de gaps de este superconductor, responsable de la forma de estrella de sus vórtices, es más pronunciada a campos bajos. No obstante, aunque menos evidente, se sigue apreciando en las imágenes

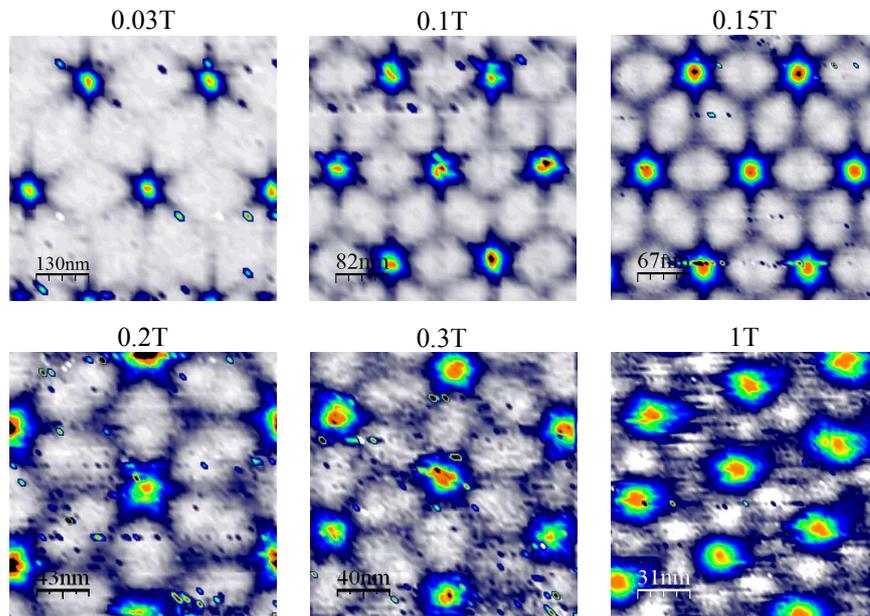


Figura A.3: Imágenes de espectroscopía de la red de vórtices obtenidas a partir de las variaciones espaciales de la conductancia túnel a 0.1K y a distintos valores del campo magnético (indicado en la parte superior de cada imagen). En todos los casos se observa la característica forma de estrella de los vórtices, siendo más definida a campos bajos. También se observa que el incremento local de $N_{NbSe_2}(0)$ en el punto medio entre tres vórtices debido al solape entre ellos es más importante conforme aumenta el campo.

obtenidas a 1T. A campos más altos, 2T y 3T, los vórtices no muestran forma de estrella apareciendo en las imágenes como figuras redondeadas. Una posible explicación de este resultado podría ser que, a estos valores del campo, ya se hubiesen cerrado parte de los gaps que se abren en la superficie de Fermi (SF) de este superconductor, en concreto, los responsables de la simetría hexagonal. No obstante, hay que tener en cuenta que para valores elevados del campo la distancia entre vórtices empieza a ser comparable a la longitud de coherencia ξ y por tanto, los efectos de solapamiento entre vórtices comienzan a ser importantes. En este caso, es más difícil determinar la forma de los vórtices ya que el cambio del valor de la conductancia entre dentro y fuera del vórtice, responsable del contraste en las imágenes, es muy pequeño.

La variación de la distancia entre vórtices con el campo magnético se puede ver claramente en la figura A.4 donde se representa el valor del parámetro de red obtenido experimentalmente a partir de las imágenes tomadas a distintos valores del campo (círculos negros). La dependencia observada se ajusta perfectamente a lo esperado de acuerdo con la teoría ($d=(4/3)^{1/4}(\Phi_0/B)^{1/2}$, línea negra). A modo de ejemplo, en los paneles de la figura A.4, se presentan imágenes de la red obtenidas en regiones del mismo tamaño para distintos valores del campo aplicado. Como se puede observar, el aumento de la densidad de vórtices con el campo es evidente. Mientras que a 0.03T aparecen 5 vórtices en la imagen, a un campo diez veces mayor, 0.3T, se observan unos 45 vórtices en la misma región.

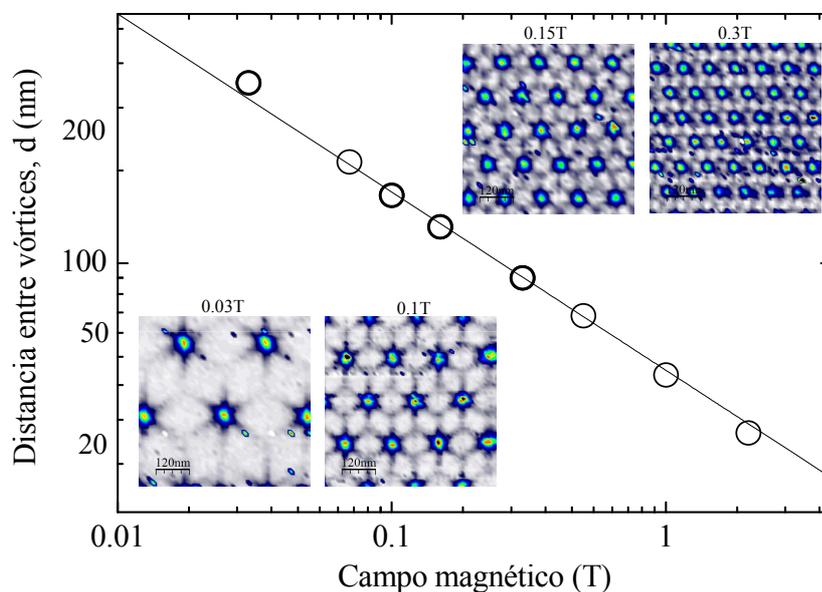


Figura A.4: Dependencia con el campo magnético de la distancia entre vórtices, d , obtenida experimentalmente a partir de las imágenes de la red de vórtices tomadas a distintos campos (puntos negros). La línea continua es la dependencia esperada de acuerdo con la teoría ($d=(4/3)^{1/4}(\Phi_0/B)^{1/2}$). Por claridad se representa el eje x en escala logarítmica. Los círculos más gruesos corresponden a los valores del campo a los que han sido tomadas las imágenes que se muestran en la figura. En todos los casos el tamaño de la región es el mismo evidenciando de forma clara el aumento de la densidad de vórtices con el campo.

Los efectos de solapamiento entre vórtices mencionados antes se hacen evidentes ya a campos relativamente bajos. Si nos fijamos, en las imágenes mostradas en la figura A.3 y figura A.4, se observa un aumento local de $N_{NbSe_2}(0)$ en el punto medio entre tres vórtices, donde intersectan los tres rayos que provienen de cada uno de ellos. Este efecto, que aumenta con el campo, es debido al solapamiento entre dichos vórtices y en particular, al solapamiento de los estados localizados de cada uno de ellos que se extienden espacialmente dando lugar al rayo. De hecho, como se puede observar, en la imagen a 0.03T donde la distancia entre vórtices es de unos 290 nm, no se aprecia el aumento de $N_{NbSe_2}(0)$ en el punto medio entre tres vórtices, que sí aparece de forma evidente en las imágenes a campos más altos donde la separación entre vórtices es mucho menor. Para analizar este comportamiento de forma más cuantitativa, en la figura A.5 se muestra la dependencia con el campo magnético de $N_{NbSe_2}(0)$ fuera del vórtice (círculos blancos) y se compara con el resultado obtenido en otros superconductores. Como se puede observar, en el caso de NbSe₂, la densidad de estados superconductor $N_S(0)$ fuera del vórtice aumenta linealmente con el campo. Esta dependencia es más fuerte que la obtenida en los nanodepósitos de W (cuadrados negros) y discutida en el capítulo 5. Si recordamos, este resultado ha sido asociado a la presencia de anisotropía en la distribución de gaps de NbSe₂, que no existe en el caso de los nanodepósitos de W. En otros superconductores magnéticos pertenecientes a la familia de los borocarburos de níquel, se ha observado una dependencia con el campo de $N_S(0)$ fuera de los vórtices aún mayor que en NbSe₂ [CrespoTesis]. Ello probablemente se debe a un efecto adicional de ruptura de pares asociado al orden magnético intrínseco presente en estos dos borocarburos de níquel.

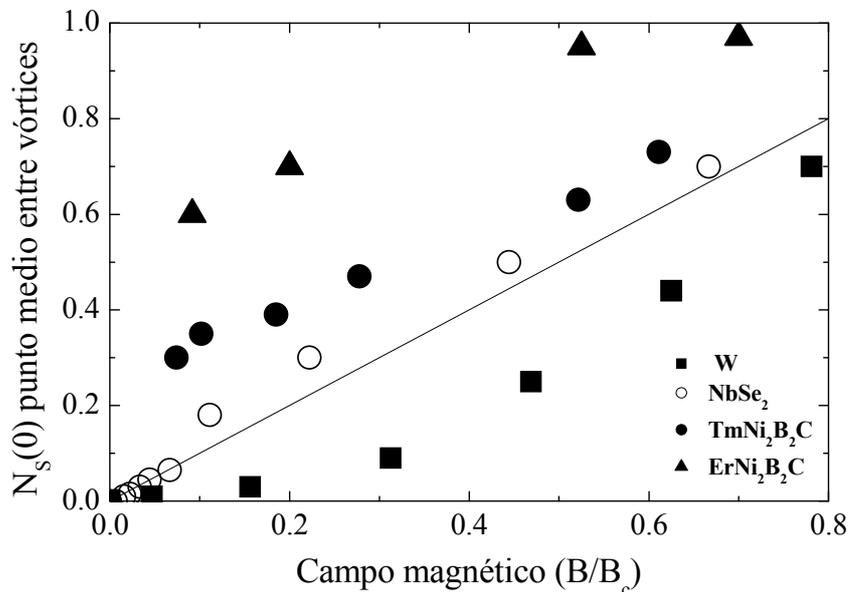


Figura A.5: Dependencia con el campo magnético de la densidad de estados superconductor en el nivel de Fermi, $N_S(0)$, fuera de los vórtices para NbSe₂ (círculos blancos), los nanodepósitos de W (cuadrados negros), TmNi₂B₂C (círculos negros) y ErNi₂B₂C (triángulos negros).

A.2. Con punta superconductora de Al

En su mayoría, las técnicas que permiten detectar cambios locales de las propiedades superconductoras lo hacen estudiando variaciones espaciales bien de $N_S(E)$ en la escala de la longitud de coherencia ξ , o de la distribución de campo magnético en la escala de la longitud de penetración λ . La espectroscopía túnel de barrido STM/S pertenece, en principio, al primer grupo. Su capacidad para medir variaciones locales de $N_S(E)$ con resolución espacial incluso en la escala atómica es la base de los resultados presentados en esta tesis. No obstante, cuando se utiliza como material de la punta un superconductor en lugar de un metal normal, es posible obtener información adicional acerca de las propiedades superconductoras de la muestra [VCrespoTesis]. En particular, se pueden medir cambios en la distribución espacial del campo magnético en su superficie ya que, en este caso, $N_S(E)$ de la punta se ve afectada por el campo local y, por tanto, es sensible a sus variaciones.

La posible aplicación de puntas superconductoras, en particular de Al, como sonda de la distribución de campo magnético en un vórtice es el tema de discusión de esta sección del apéndice que constituye una pequeña digresión con respecto al resto de medidas presentadas en la tesis en las que se ha utilizado una punta metálica no superconductora de Au. La principal razón por la cual se eligió Al como material superconductor para la punta es su bien conocido comportamiento, siendo de hecho el superconductor que mejor se ajusta a la teoría BCS, con un acoplamiento electron-fonón débil y con una temperatura crítica de 1.2 K accesible para la criogenia de dilución. Además, tiene unas propiedades mecánicas adecuadas que permiten obtener puntas atómicamente afiladas, libres de óxidos y con funciones de trabajo de varios eV mediante el proceso de fabricación de puntas a bajas temperaturas descrito en el capítulo 2 [Suderow01, Rodrigo04].

Espectroscopía túnel en uniones superconductor-superconductor

Antes de mostrar cómo podemos obtener información de las variaciones locales del campo magnético usando una punta superconductora de Al, conviene recordar las propiedades de las uniones túnel entre dos superconductores que fueron mencionadas brevemente en el capítulo 2. Como vimos, la corriente túnel que circula entre la punta y la muestra para un voltaje V aplicado entre ambos electrodos, viene dada por la expresión,

$$I(\mathbf{r}, V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_m(\mathbf{r}, E - eV) N_p(\mathbf{r}, E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (\text{A.1})$$

donde \mathbf{r} es la posición de la punta sobre la superficie de la muestra, N_p y N_m son respectivamente las densidades de estados de punta y muestra, y f es la función de distribución de Fermi ($f(E, T) = [1 + \exp((E - E_F)/k_B T)]^{-1}$). Si recordamos, esta

expresión se obtiene asumiendo que la probabilidad de transmisión de la barrera túnel $|M|^2$ es constante en función de la energía. Esta suposición es válida cuando las energías involucradas en el proceso túnel son de unos pocos meV en torno a E_F , que corresponde con el rango de energía importante para la superconductividad en el caso de los materiales estudiados aquí.

Hasta ahora, hemos visto que en uniones túnel entre una punta normal y una muestra superconductora (N-S), $I(V)$ y en particular su derivada $\sigma(V)$ obtenidas a bajas temperaturas son una medida directa de $N_S(E)$ de la muestra. Cuando ambos electrodos son superconductores (S-S), sus $N_S(E)$ varían fuertemente en el rango de energías involucradas en el proceso túnel. Por ello, a diferencia de lo que ocurre en uniones N-S, en el caso de uniones S-S, $\sigma(V)$ contiene información mezclada de $N_S(E)$ de ambos electrodos siendo, por tanto, más difícil extraer información acerca de $N_S(E)$ de la muestra. Si recordamos, en el capítulo 2 se discutió que en el caso más sencillo, en el que $N_S(E)$ de ambos electrodos estén descritas adecuadamente por la expresión BCS para un superconductor con un único gap isótropo (Δ_p y Δ_m , respectivamente), se deduce fácilmente a partir de la ecuación A.1 que, a muy baja temperatura, $I(V)$ es estrictamente 0 para $|V| < \Delta_p + \Delta_m$ y presenta un salto en $|V| = \Delta_p + \Delta_m$. Como consecuencia, su derivada $\sigma(V)$, tiene una divergencia a $|V| = \Delta_p + \Delta_m$. Cuando $N_S(E)$ de uno o ambos electrodos difiere del comportamiento esperado de acuerdo con la teoría BCS, la dependencia de $\sigma(V)$ puede ser muy complicada y por tanto, extraer información a partir de ella acerca de las propiedades superconductoras de la punta y la muestra se convierte en una tarea difícil. No obstante, si se conoce $N_S(E)$ de uno de ellos, punta o muestra, es sencillo obtener la del otro simplemente deconvolucionándola a partir de la expresión A.1. Éste es el caso, por ejemplo, de las uniones túnel entre Al y NbSe₂. La densidad de estados superconductora del Al, $N_{Al}(E)$, es conocida ya que, para una temperatura dada, está descrita correctamente por la expresión BCS tomando un gap isótropo, Δ_{Al} , igual a 0.2 meV.

STM/S en NbSe₂ con puntas de Al

En la figura A.6, se muestra una curva de conductancia túnel entre Al y NbSe₂, $\sigma_{NbSe_2-Al}(V)$, obtenida a 0.1K y sin campo magnético aplicado. Como hemos visto, de acuerdo con la ecuación A.1 y tomando la expresión BCS para $N_{Al}(E)$ es relativamente sencillo obtener la densidad de estados superconductora de NbSe₂, $N_{NbSe_2}(E)$, deconvolucionándola de $\sigma_{NbSe_2-Al}(V)$. El resultado se muestra en el inset inferior de la figura A.6 y es similar a $N_{NbSe_2}(E)$ obtenida en las curvas de conductancia medidas con punta de Au. Nótese que las curvas tomadas en NbSe₂ con punta normal de Au y con punta superconductora de Al son muy parecidas. No obstante, aparecen pequeñas diferencias. Si nos fijamos en $\sigma_{NbSe_2-Al}(V)$ el pico de cuasipartículas es un poco más alto y aparece a un voltaje ligeramente mayor, que corresponde a la suma de

los gaps de ambos superconductores ($\Delta_{NbSe_2} + \Delta_{Al}$). Por otro lado, como se muestra en el inset superior de la figura A.6, utilizando puntas de Al es posible obtener imágenes con resolución atómica en $NbSe_2$, en las que también se observa la supermodulación debida a la presencia de la onda de densidad de carga característica de este material. Todo ello es una prueba de la validez de las puntas de Al como sonda espectroscópica del estado superconductor.

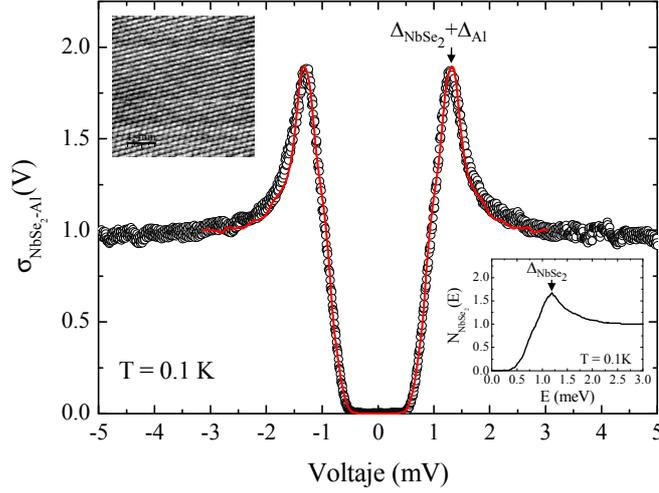


Figura A.6: Curva de conductancia túnel obtenida en una muestra $NbSe_2$ con una punta de Al, $\sigma_{NbSe_2-Al}(V)$, a 0.1K y sin campo magnético aplicado. La línea roja es el resultado de la convolución, de acuerdo con la expresión A.1, entre $N_{NbSe_2}(E)$ mostrada en el inset inferior y $N_{Al}(E)$ dada por la teoría BCS tomando $\Delta_{Al}=0.2$ meV. En el inset superior se muestra una imagen con resolución atómica obtenida con la punta de Al en la que se observa la presencia de la onda de densidad de carga.

Sin campo magnético aplicado, en primera aproximación, tanto $N_{NbSe_2}(E)$ como $N_{Al}(E)$ no varían cuando cambia la posición \mathbf{r} de la punta sobre la muestra de forma que a grandes rasgos $\sigma_{NbSe_2-Al}(V)$ es espacialmente homogénea. Bajo campo magnético la situación es muy distinta. Por un lado, en $NbSe_2$, debido a la presencia de vórtices, aparece una fuerte dependencia espacial de su densidad de estados superconductor ($N_{NbSe_2}(\mathbf{r},E)$) acompañada de una variación del campo magnético local $b(\mathbf{r})$ en su superficie. Por otro lado, la superconductividad en punta de Al se ve afectada por la presencia del campo magnético superficial $b(\mathbf{r})$. Puesto que éste es diferente en cada posición, aparece una dependencia espacial de la densidad de estados de la punta ($N_{Al}(\mathbf{r},E)$) que está únicamente determinada por la forma en la que el campo varía en la superficie y, por tanto, puede ser usada para obtener $b(\mathbf{r})$. De acuerdo con la ecuación A.1, las variaciones espaciales de $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ van a contener información acerca de los cambios en función de la posición de $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},E)$ y $N_{Al}(\mathbf{r},E)$. En particular, es sencillo ver que, a bajas temperaturas, para $V = 0$ mV se tiene que,

$$\sigma_{NbSe_2-Al}(0) = N_{NbSe_2}(\mathbf{r},0) \cdot N_{Al}(\mathbf{r},0) \quad (A.2)$$

De los experimentos realizados con punta normal de Au conocemos la forma en que $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},0)$ varía en los vórtices de NbSe₂. Por ello, a partir de la medida con punta superconductora de Al de los cambios espaciales de $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},0)$ y usando la expresión A.2, se pueden obtener las variaciones de $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ y por tanto la distribución local de campo magnético en un vórtice. Este último paso, es decir, establecer una equivalencia entre los valores de $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ y $b(\mathbf{r})$, requiere de una calibración previa del comportamiento de la punta bajo campo magnético. Para ello, se caracteriza la dependencia con el campo magnético de $N_{Al}(E)$ y, en particular de $N_{Al}(0)$, sobre una muestra de Au donde el valor del campo es homogéneo en la superficie. En la figura A.7 se muestra un ejemplo en el que se observa como la señal superconductora presente en $N_{Al}(E)$ (a) y $N_{Al}(0)$ (b) varía con el campo hasta que finalmente desaparece a 0.1T.

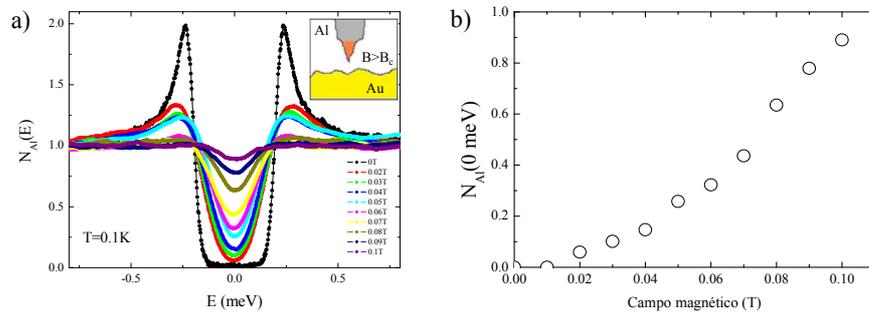


Figura A.7: a) Comportamiento de $N_{Al}(E)$ en función del campo magnético a 0.1K de una punta de Al con un $B_{c,p}$ de 0.1T. En el inset se muestra un diagrama esquemático de la configuración del experimento en el que aparece una punta de Al con el ápice superconductor sobre una muestra de Au. b) Dependencia con el campo de $N_{Al}(0)$ obtenida a partir de a). Como se puede observar, cerca de $B_{c,p}$, $N_{Al}(0)$ varía rápidamente con el campo aumentando la sensibilidad de la punta en la detección de posibles variaciones locales de la distribución espacial del campo.

Este comportamiento es un tanto peculiar si se tiene en cuenta que el Al es un superconductor de tipo I con un campo crítico B_c de 0.01T. Sin embargo, como hemos visto, en el caso de las puntas de Al se observa que la superconductividad persiste hasta campos más elevados, obteniéndose un valor del campo crítico en la punta $B_{c,p}$ que puede ser uno o dos órdenes de magnitud mayor [Suderow02, Rodrigo03]. Un resultado similar se ha observado en el caso de puntas superconductoras de plomo [Rodrigo04b]. Este comportamiento se debe a que, justo en el ápice, la dimensión lateral de la punta puede ser mucho menor que la longitud de penetración. Por ello, aunque la superconductividad desaparece en el volumen de la punta por encima de B_c , se mantiene hasta valores mayores del campo en el ápice. Esto es así siempre que el ápice sea lo suficientemente largo y afilado para que el efecto de proximidad con el volumen normal no destruya su superconductividad [Suderow02, Rodrigo03]. De esta forma, el valor de $B_{c,p}$ va a depender fuertemente de la geometría de la punta siendo más elevado cuanto más afilada sea ésta [Suderow02, Rodrigo04b]. Por esta razón, y puesto que la forma de la punta es distinta en cada experimento, es necesario calibrar su comportamiento bajo campo antes de realizar cualquier medida. Una vez establecida la relación entre los valores del campo magnético

y $N_{Al}(0)$, la punta superconductor se convierte en una sonda capaz de detectar posibles variaciones espaciales del campo local $b(\mathbf{r})$. Nótese que, como se muestra en la figura A.7b, $N_{Al}(0)$ varía más rápidamente cerca de $B_{c,p}$ aumentando considerablemente la sensibilidad de la punta ante los cambios locales de $b(\mathbf{r})$ en este rango de campos.

Vórtices con punta superconductor de Al

En la figura A.8 se muestran imágenes de espectroscopía de un vórtice a 0.1K y 0.03T tomadas en $NbSe_2$ con una punta de Al en estado superconductor, y que han sido construidas a partir de las variaciones de $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ para distintos valores del voltaje. El comportamiento bajo campo magnético de la punta había sido previamente caracterizado siendo, en esta ocasión, $B_{c,p}$ igual a 0.05T. Como se puede ver en la figura A.8, aparece la misma fenomenología que la observada en las medidas realizadas con punta normal de Au. En las imágenes construidas a voltajes cercanos a 0 mV, el vórtice tiene forma de estrella de seis picos que se desdoblan y giran 30° en las imágenes obtenidas a voltajes mayores. No obstante, se observa un comportamiento ligeramente diferente cuando se comparan los resultados obtenidos con las puntas de Au y Al. Antes de discutir estas diferencias analicemos con más detalle la dependencia espacial y en energía de la conductancia túnel obtenida con punta superconductor de Al en el vórtice de $NbSe_2$.

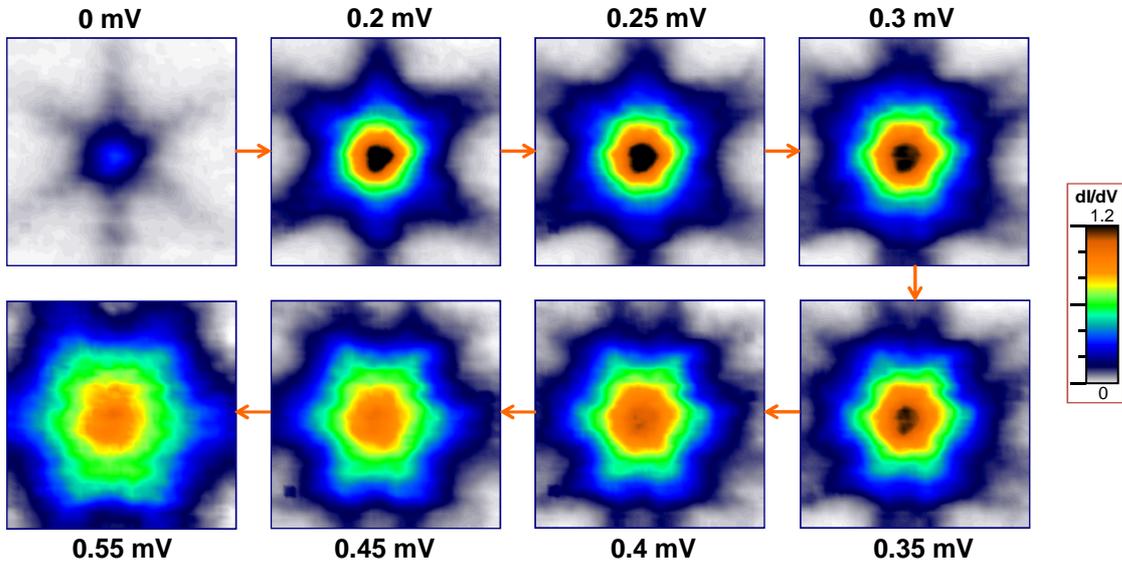


Figura A.8: Imágenes de espectroscopía de un vórtice en $NbSe_2$ a 0.1K y 0.03T tomadas utilizando una punta de Al en estado superconductor. Estas imágenes han sido construidas a partir de las variaciones de $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ para distintos valores del voltaje. A voltajes cercanos a 0 mV el vórtice tiene forma de estrella de seis picos que se desdoblan y giran 30° a voltajes mayores, tal y como se observa en las medidas tomadas con punta de Au.

En la figura A.9 se muestran las curvas $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ tomadas a lo largo de una línea de unos 60 nm que va desde fuera del vórtice hasta su núcleo en la dirección del

rayo (a) y en la dirección entre rayos (b). Como se puede observar estas curvas son muy distintas de las obtenidas utilizando una punta normal de Au para el mismo valor del campo (figura A.2).

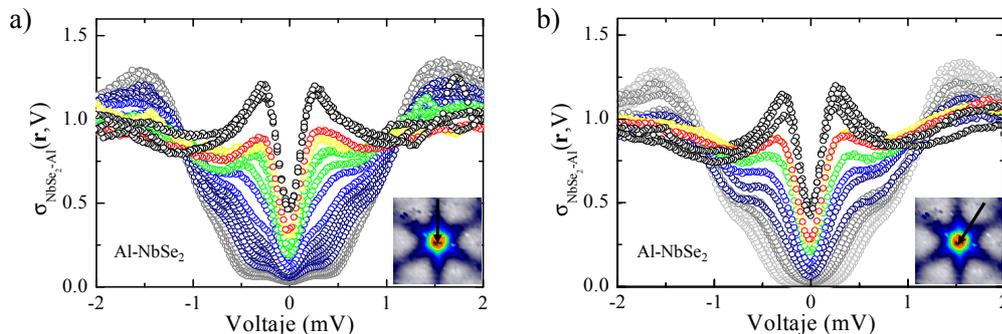


Figura A.9: Curvas $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ obtenidas en con punta de Al en estado superconductor en un vórtice de NbSe₂ a 0.1K y 0.03T. En a) se muestra la variación de dichas curvas a lo largo de una línea de unos 60 nm que va desde fuera del vórtice hasta su núcleo en la dirección del rayo y en b) en la dirección entre rayos.

Para mostrar de forma esquemática el efecto de la punta superconductor de Al en las curvas de conductancia túnel, en la figura A.10 se presenta la convolución entre $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},E)$ medida con punta normal fuera y dentro del vórtice (figura A.10a) y $N_{Al}(E)$ de la punta obtenida a 0.03T sobre una muestra de Au (figura A.10b). El resultado de dicha convolución dado por la expresión A.1 se muestra en la figura A.10c.

Como vemos, en las curvas $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ aparecen los mismos rasgos que en $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},E)$ pero desplazados en energía el valor del gap de la punta de Al, Δ_{Al} , que en este caso, a 0.03T, es de aproximadamente 0.1 meV. Véase por ejemplo, la posición del pico del estado localizado o del pico de cuasipartículas marcadas con flechas en la figura. Por esta razón, se observa exactamente la misma fenomenología en las imágenes de espectroscopía tomadas con ambas puntas, con la salvedad de que en el caso de la punta de Al tanto el desdoblamiento del rayo como el giro de la estrella aparecen a valores del voltaje ligeramente superiores que con la punta de Au (ver figura A.11).

Si nos fijamos, cuando se comparan las curvas tomadas con punta de Au y punta de Al, las mayores diferencias aparecen a voltajes en torno a 0 mV. Como se indica con las flechas rojas en la figura A.10c, en las curvas $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ se observa la presencia del gap del Al tanto dentro como fuera del vórtice. Este resultado es cierto para el caso de las curvas tomadas en la dirección del rayo, ya que $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},V)$ tiene un valor finito en torno al nivel de Fermi, incluso a distancias grandes del centro del vórtice. Por el contrario, en la dirección entre rayos, $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},0)$ se anula mucho más cerca del núcleo de forma que no es posible obtener evidencia de la presencia del gap de Al en las curvas tomadas en esta posición (figura A.9b). Por esta razón, y puesto que estamos interesados en obtener información acerca de las posibles variaciones de $N_{Al}(\mathbf{r},E)$ asociadas a cambios locales

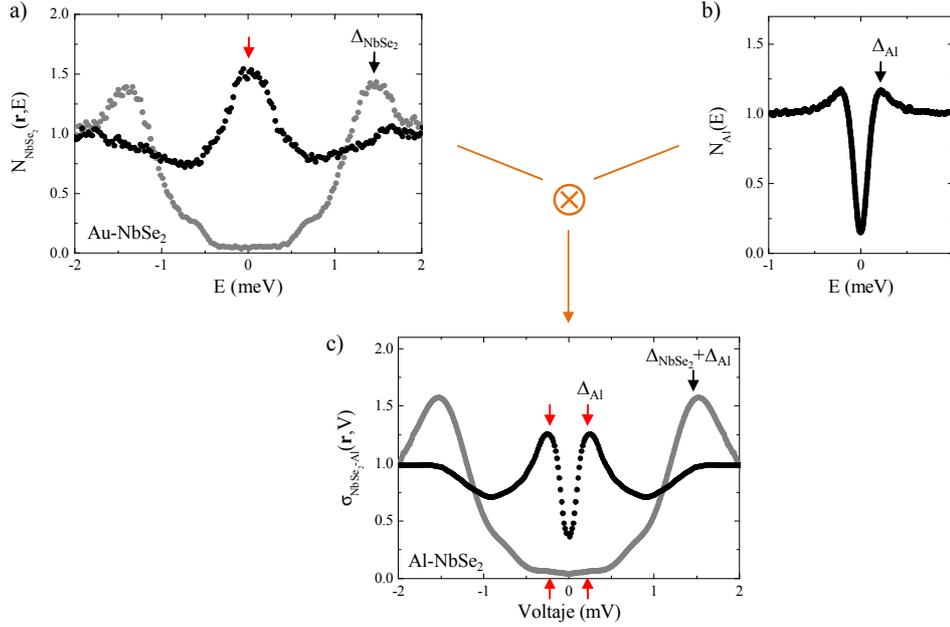


Figura A.10: a) $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},E)$ obtenida dentro y fuera del vórtice con punta de Au a 0.1K y 0.03T. La flecha roja indica la posición del estado localizado a 0 meV y la flecha negra la posición del pico de cuasipartículas a Δ_{NbSe_2} . b) $N_{Al}(E)$ medida sobre una muestra de Au a 0.1K y 0.03T. La flecha negra indica la posición del pico de cuasipartículas en torno a Δ_{Al} (aproximadamente 0.1 meV). c) Resultado de la convolución entre a) y b) de acuerdo con la expresión dada en la ecuación A.1. Como se puede observar, aparecen las mismas características que en $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},E)$ pero desplazadas en energía Δ_{Al} .

del campo magnético $b(\mathbf{r})$ en el mayor rango de distancias posibles, nos hemos centrado en el análisis de las curvas medidas en la dirección del rayo.

Si recordamos, de acuerdo con la expresión A.1, a partir de los valores de $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},0)$ y $N_{NbSe_2}(\mathbf{r},0)$ medidos experimentalmente es posible conocer la variación espacial de $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ que conduce directamente, puesto que el comportamiento de la punta bajo campo está calibrado, a $b(\mathbf{r})$. No obstante, hay que tener en cuenta que la variación esperada de $b(\mathbf{r})$ debida a un vórtice es muy pequeña. En particular, se espera un cambio del orden de unas pocas decenas de mT en un rango de distancias de varias decenas de nm. Ello hace que sea relativamente complicado detectar variaciones significativas $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ inducidas por cambios en $b(\mathbf{r})$ tan pequeños. Por esta razón, es fundamental trabajar en el rango de campos en el que la sensibilidad de la punta es máxima que, si recordamos, ocurre cerca de $B_{c,p}$. En la figura A.12 se muestra un ejemplo ilustrativo en el que se presentan las curvas $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},V)$ obtenidas en un vórtice a lo largo de una línea en la dirección del rayo para 0.03T (a) y 0.04T (b) utilizando la misma punta de Al con $B_{c,p}$ igual a 0.05T. Como se puede ver, a 0.03T se observa la presencia del gap de Al tanto dentro como fuera del vórtice. La variación espacial obtenida de $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ es muy pequeña y no permite determinar la dependencia de $b(\mathbf{r})$. Por otro lado, a 0.04T se observa que mientras fuera del vórtice las curvas muestran la presencia de un gap en la punta de Al, en el núcleo éste ha desaparecido. Por tanto, aunque la variación neta del campo

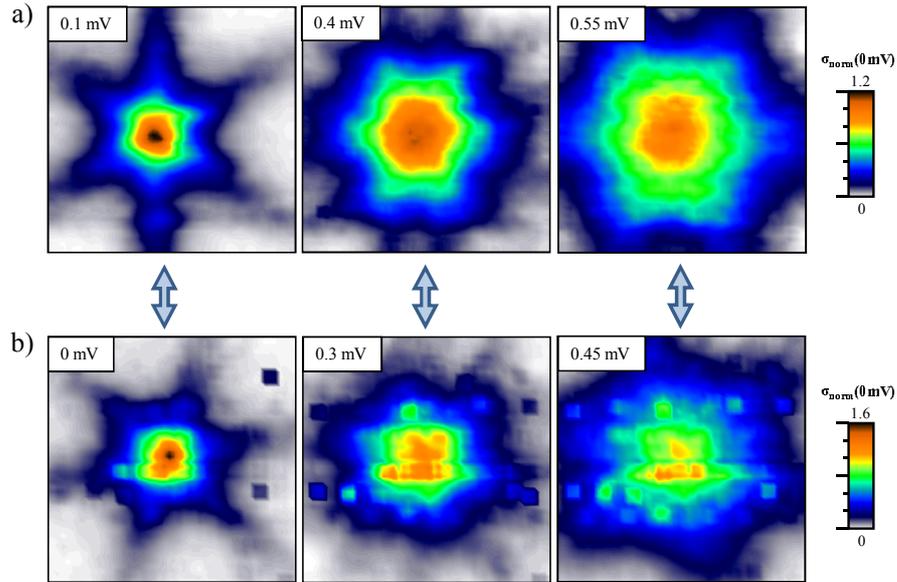


Figura A.11: Comparación entre las imágenes de espectroscopia de un vórtice tomadas en NbSe₂ a 0.1K y 0.03T con punta superconductor de Al (a) y punta normal de Au (b). En ambas se observa el mismo comportamiento del vórtice: la forma de estrella (primera columna), el rayo desdoblándose (segunda columna) y la estrella girada 30° (tercera columna). La diferencia está que, en el caso de la punta de Al, todo ello aparece a un voltaje ligeramente superior que corresponde al valor del gap de la punta, Δ_{Al} .

magnético entre dentro y fuera del vórtice sea la misma para ambos valores del campo externo aplicado (0.03T y 0.04T), el efecto sobre $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ es mayor a 0.04T porque está más cerca de $B_{c,p}$.

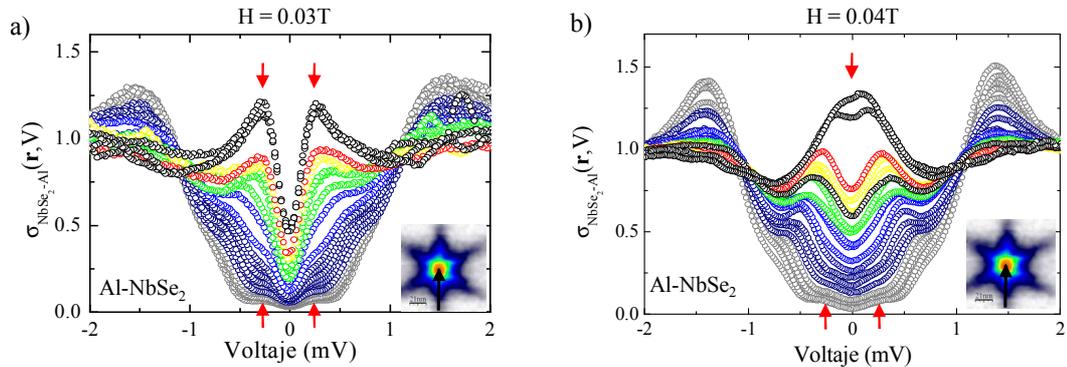


Figura A.12: Curvas $\sigma_{NbSe_2-Al}(\mathbf{r},0)$ tomadas a 0.1K a lo largo de una línea de 60 nm que va desde fuera del vórtice hasta su núcleo para un campo externo aplicado de 0.03T (a) y 0.04T (b). Las flechas rojas reflejan en las curvas la presencia de un gap en la punta de Al. En ambos casos la punta está en estado superconductor fuera del vórtice mientras que, en el núcleo, a 0.04T parece haber transitado al estado normal.

De esta forma, de las medidas mostradas en la figura A.12b si es posible obtener la variación local de $b(\mathbf{r})$, a partir de los cambios de $N_{Al}(\mathbf{r},0)$ a lo largo de la línea que va desde el núcleo del vórtice hacia fuera. Dicha dependencia se muestra en la figura A.13a (círculos rojos). Como se puede ver, a distancias por debajo de unos 25 nm del

centro ($\mathbf{r} = 0$ nm), el valor de $b(\mathbf{r})$ está saturado a 0.05T. Ello se debe a que el campo magnético real que hay en dicha región es mayor que $B_{c,p}$ (0.05T) y por tanto no puede ser detectado por la punta. A distancias mayores, $b(\mathbf{r})$ decrece lentamente de acuerdo con lo esperado por la teoría para una longitud de penetración de unos 200 nm (línea negra). Este valor es consistente con los datos en la literatura para $NbSe_2$ [Fletcher07]. En la figura A.12b se muestra la estimación teórica de la variación espacial del campo local en los vórtices de $NbSe_2$ para un campo externo aplicado de 0.04T. Como se puede ver, se espera un campo máximo en el centro del vórtice de unos 0.058T y un campo mínimo fuera del vórtice de 0.037T, lo que corresponde a una variación total de unos 0.02T. Esta estimación es consistente con los resultados preliminares obtenidos en nuestros experimentos, que demuestran que las puntas superconductoras de Al pueden ser usadas para medir variaciones espaciales del campo magnético local.

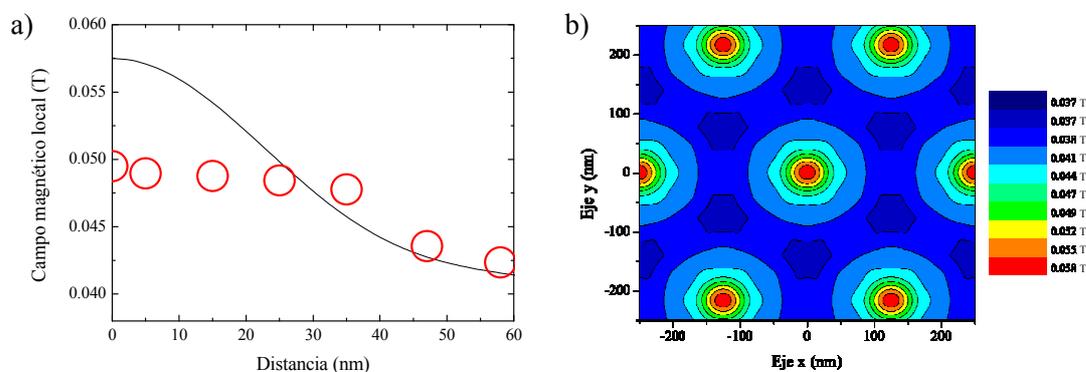


Figura A.13: a) Variación del campo magnético local $b(\mathbf{r})$ a lo largo de una línea de 60 nm que va del núcleo hacia fuera de vórtice a 0.1K y 0.04T (círculos rojos). La línea negra es el resultado esperado de acuerdo con la teoría para la variación de $b(\mathbf{r})$ en una dirección y cuya dependencia espacial completa se muestra en b). En dicha estimación se asume un valor de la longitud de penetración de unos 200 nm.

A.3. Conclusiones

Hemos observado la red de vórtices en $NbSe_2$ a 0.1K usando tanto puntas normales de Au en un amplio rango de campos magnéticos como puntas de Al en estado superconductor a campos bajos. Un análisis comparativo entre las medidas realizadas con ambas puntas bajo el mismo campo magnético externo, nos ha permitido extraer información sobre la distribución de campo magnético en un vórtice aislado a través de la variación de la densidad de estados de la punta superconductor, cuyo comportamiento bajo campo magnético había sido previamente caracterizado. En particular, se han observado variaciones de campo de decenas de mT en distancias desde el centro de un vórtice de varias decenas de nm. Este resultado, aunque preliminar, muestra el potencial de la punta superconductor como sonda magnética a escala local.



Modelo teórico: Densidad de estados superconductora a escala atómica en NbSe₂

Como se discute en el capítulo 3, nuestras medidas de NbSe₂ a escala atómica demuestran que es posible observar variaciones de la densidad de estados $N(E)$ superconductora en un rango de distancias por debajo de la longitud de coherencia ξ . Estas modulaciones superconductoras con simetría hexagonal observadas en el espacio real reflejan la simetría hexagonal del gap en la superficie de Fermi (SF) de este material. El modelo presentado aquí y realizado por el profesor F. Guinea del Instituto de Ciencias de los Materiales de Madrid (ICMM) refuerza este resultado. A partir de un cálculo sencillo de las propiedades electrónicas y la SF de NbSe₂, este modelo demuestra que la presencia de un gap con cierta dependencia angular en la SF origina modulaciones de $N(E)$ superconductora en el espacio real con periodicidad en la escala del átomo y que reflejan la simetría del gap en el espacio recíproco. Como se discute en los siguientes epígrafes, este modelo teórico sencillo parte de dos supuestos que conducen a variaciones espaciales de $N(E)$ superconductora a escala atómica y que, además, ya habían sido utilizados con anterioridad para explicar algunos de los resultados experimentales obtenidos en NbSe₂. Así, por un lado, se tiene en cuenta la degeneración de las bandas electrónicas en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin (ZB) y, por otro lado, la modulación del gap en la SF.

B.1. Hamiltoniano para la estructura de bandas de NbSe₂

En primer lugar, voy a introducir el Hamiltoniano utilizado en el modelo. Un cálculo sofisticado de la SF de este material debería incluir todas contribuciones electrónicas. No obstante, en nuestro caso, construimos un modelo sencillo que recoge y reproduce las principales características obtenidas en cálculos previos de la estructura electrónica de NbSe₂. Para ello, considerando una única capa atómica hexagonal de Nb y usando un modelo tight binding a primeros vecinos que incluye los orbitales $d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} , se obtiene de forma aproximada la estructura de bandas de este material. Como he comentado, un cálculo tridimensional más complejo debería además tener en cuenta p_z del Se, los orbitales s y otros orbitales d del Nb. Estos orbitales podrían ser incluidos perturbativamente en el modelo si estuvieran lo suficientemente lejos de la SF y el acoplamiento entre las capas atómicas fuera débil. No obstante, el Hamiltoniano que se obtiene en ese caso, tiene las mismas degeneraciones y simetrías que el calculado en nuestro caso, teniendo en cuenta únicamente los orbitales $d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} .

Definimos los parámetros:

$$\begin{aligned} c_1 &= \cos(k_x a) \\ c_2 &= \cos\left(\frac{k_x a}{2} + \frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \\ c_3 &= \cos\left(-\frac{k_x a}{2} + \frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

donde a es el parámetro de red. Además, el modelo incluye dos parámetros de “hopping” entre primeros vecinos, $t_{dd\sigma}$ and $t_{dd\pi}$. Obtenemos el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} \equiv \begin{pmatrix} t_{dd\sigma} (2c_1 + \frac{c_2+c_3}{2}) + \frac{3t_{dd\pi}(c_2+c_3)}{2} & \frac{\sqrt{3}(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})(c_2-c_3)}{2} \\ \frac{\sqrt{3}(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})(c_2-c_3)}{2} & \frac{3t_{dd\sigma}(c_2+c_3)}{2} + t_{dd\pi} (2c_1 + \frac{c_2+c_3}{2}) \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Cuando expandimos el hamiltoniano alrededor del punto Γ ($k_x, k_y = 0$), obtenemos:

$$\mathcal{H}_\Gamma \equiv \begin{pmatrix} 3(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi}) \left[1 + \frac{(k_x^2+k_y^2)a^2}{4}\right] + \frac{3(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})(k_x^2-k_y^2)a^2}{8} & \frac{3(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})k_x k_y a^2}{4} \\ \frac{3(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})k_x k_y a^2}{4} & 3(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi}) \left[1 + \frac{(k_x^2+k_y^2)a^2}{4}\right] - \frac{3(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})(k_x^2-k_y^2)a^2}{8} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Este hamiltoniano se puede reescribir en coordenadas angulares, de forma que,

$$\mathcal{H}_\Gamma \equiv 3(t_{dd\sigma}+t_{dd\pi}) \left(1 + \frac{k^2 a^2}{4}\right) \mathcal{I} + \frac{3(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})k^2 a^2 \cos(2\theta)}{8} \sigma_z + \frac{3(t_{dd\sigma}-t_{dd\pi})k^2 a^2 \cos(2\theta)}{8} \sigma_x \quad (\text{B.4})$$

donde \mathcal{I} es la matriz unidad (2×2), y σ_z y σ_x son las matrices de Pauli. A partir de aquí, obtenemos que los autovalores de esta matriz son,

$$\epsilon_k \approx 3(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi})(1 + \frac{k^2 a^2}{4}) \pm 3(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})(ka)^2/8 \quad (\text{B.5})$$

y las autofunciones,

$$\begin{aligned} |\Psi_{\vec{k}}\rangle &\equiv \cos(\theta^\Gamma) |dd\pi\rangle_{\vec{k}} + \sin(\theta^\Gamma) |dd\sigma\rangle_{\vec{k}} \\ |\Psi_{\vec{k}}\rangle &\equiv -\sin(\theta^\Gamma) |dd\pi\rangle_{\vec{k}} + \cos(\theta^\Gamma) |dd\sigma\rangle_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

donde \vec{k} es un vector en la SF, θ^Γ es el ángulo asociado a la posición \vec{k} en la SF y $|dd\pi\rangle_{\vec{k}}$ y $|dd\sigma\rangle_{\vec{k}}$ son las funciones de Bloch correspondientes a los orbitales atómicos $dd\pi$ y $dd\sigma$, respectivamente. Las bandas son isotropas y el índice (winding number en inglés) de las autofunciones es igual a 2π alrededor del punto Γ .

Vemos lo que ocurre ahora alrededor de los puntos K y K' . Así, para el punto K , definimos:

$$\begin{aligned} k_x a &= \frac{\pi}{3} + \delta k_x a \\ k_y a &= \frac{\sqrt{3}\pi}{3} + \delta k_y a \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Entonces, haciendo una expansión del hamiltoniano dado en la ecuación B.2 alrededor del punto K , similar a la realizada en torno al punto Γ , obtenemos:

$$\mathcal{H}_K \equiv \begin{pmatrix} -\frac{3}{2}(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi}) + \frac{3\sqrt{3}}{4}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})\delta k_x a & \frac{3\sqrt{3}}{4}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})\delta k_y a \\ \frac{3\sqrt{3}}{4}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})\delta k_y a & -\frac{3}{2}(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi}) - \frac{3\sqrt{3}}{4}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})\delta k_x a \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

que en coordenadas angulares se puede reescribir como,

$$\mathcal{H}_K \equiv -\frac{3}{2}(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi})\mathcal{I} + \frac{3\sqrt{3}}{4}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})\delta k a \cos(\theta^K)\sigma_z + \frac{3\sqrt{3}}{4}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})\delta k a \sin(\theta^K)\sigma_x \quad (\text{B.9})$$

con autovalores

$$\epsilon_k = -3(t_{dd\sigma} + t_{dd\pi})/2 + 3\sqrt{3}(t_{dd\sigma} - t_{dd\pi})|\delta k a|/4 \quad (\text{B.10})$$

y autofunciones,

$$\begin{aligned} |\Psi_{\vec{k}}\rangle &\equiv \cos\left(\frac{\theta^K}{2}\right) |dd\pi\rangle_{\vec{k}} + \sin\left(\frac{\theta^K}{2}\right) |dd\sigma\rangle_{\vec{k}} \\ |\Psi_{\vec{k}}\rangle &\equiv -\sin\left(\frac{\theta^K}{2}\right) |dd\pi\rangle_{\vec{k}} + \cos\left(\frac{\theta^K}{2}\right) |dd\sigma\rangle_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

En esta ocasión el índice es π .

Como vemos, a partir de este análisis y de la diagonalización del hamiltoniano dado por la ecuación B.2 se justifica la obtención de capas de la SF casi circulares (ver figura B.1). Además, las simetrías de las autofunciones son consistentes con el comportamiento general de un hamiltoniano con degeneración doble definido en una red hexagonal. En particular, la relación de dispersión lineal (Dirac) obtenida cerca de los puntos K y K' es similar a la observada en las esquinas de la ZB en grafeno [? ?].

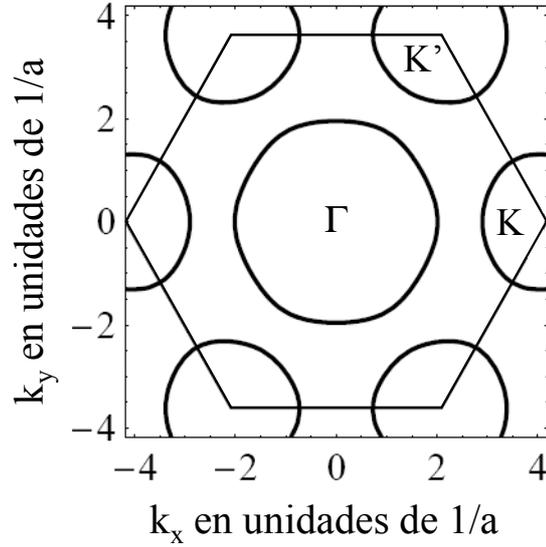


Figura B.1: Superficie de Fermi obtenida por el modelo presentado aquí, donde a es el parámetro de red atómico. Los puntos de alta simetría son nombrados como Γ , K y K' .

Como comenté antes, el modelo se puede ampliar incluyendo en el cálculo los orbitales p_z del Se y los d_{z^2} del Nb y sus correspondientes parámetros de hopping, lo cual da lugar a cuatro bandas que dispersan en todas las direcciones. Sin embargo, los resultados obtenidos en ese caso no muestran cambios cualitativos con respecto a los encontrados aquí a partir de este modelo más sencillo de dos bandas.

B.2. Interacción punta-muestra

Ahora vamos a introducir dentro del modelo la interacción entre la punta y la muestra. Como sabemos, la corriente que circula entre ambos electrodos es una medida de la densidad de estados $N(E)$. Cuando la punta no está colocada sobre un átomo de Nb, va a estar acoplada más fuertemente a cierta combinación de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} . Suponemos que la punta interactúa con más de un átomo y que esta interacción es anisótropa. En la figura B.2, se representa de forma esquemática dicha anisotropía mediante una elipse centrada en la posición de la punta. De esta manera, la corriente túnel es proporcional al solapamiento entre una combinación sencilla de orbitales atómicos de la punta $|punta\rangle$ y los orbitales atómicos del sustrato. Estos solapamientos se pueden escribir en términos de las componentes σ y π .

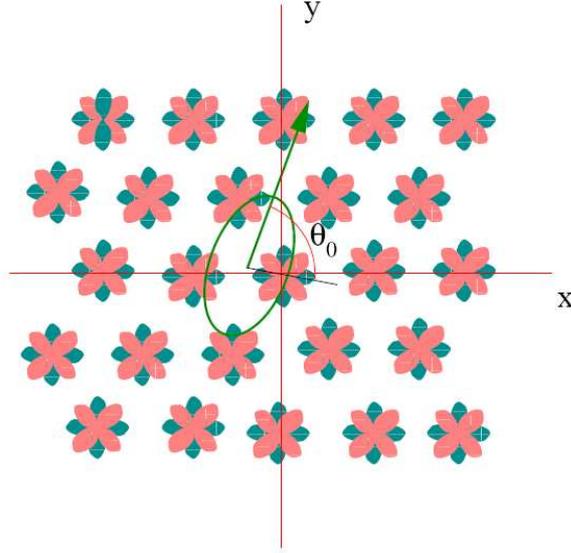


Figura B.2: Representación esquemática de la interacción entre la punta y la muestra. La elipse en la figura muestra de forma gráfica la anisotropía de esta interacción. Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} se representan como lóbulos en el plano verdes y rojos, respectivamente. θ_0 es el ángulo entre el eje que define la anisotropía de la punta y la línea que une el centro de la punta con el átomo de Nb más cercano lo cual se representa de forma esquemática en el centro del sistema de coordenadas bidimensional de la figura.

Los orbitales del sustrato importantes en el proceso túnel son las funciones de Bloch cercanas al nivel de Fermi derivadas de los orbitales atómicos discutidos previamente. En primer lugar, consideramos la capa de la SF centrada en el punto K y las funciones de Bloch $|d_{x^2-y^2}\rangle_{\vec{k}}$ and $|d_{xy}\rangle_{\vec{k}}$ definidas en la ecuación B.11. La punta del STM, situada a cierta distancia sobre los átomos de Nb, se acopla a una combinación de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} . La orientación en el plano del acoplamiento con respecto a los ejes de la red se describe en términos de θ_0 , siendo θ_0 el ángulo que forma el eje que define la anisotropía de los orbitales de la punta (eje de la elipse mostrado de forma esquemática en la figura B.2) con respecto a la línea que une la punta con el átomo de Nb más cercano. De esta forma, los solapamientos para la contribución σ vienen dados por,

$$\begin{aligned}
 \langle \text{punta} | d_{x^2-y^2} \rangle_{\vec{k}} &\propto \sum_{i,j} e^{i\delta k r_{ij} \cos(\theta_{ij} - \theta^K)} f(r_{ij}) \cos[2(\theta_{ij} - \theta_0)] \approx \\
 &\approx \int e^{i\delta k r \cos(\theta - \theta^K)} f(r) \cos[2(\theta - \theta_0)] r dr d\theta = \\
 &= \cos[2(\theta^K - \theta_0)] \int J_2(\delta k r) f(r) r dr \\
 \langle \text{punta} | d_{xy} \rangle_{\vec{k}} &\propto \sum_{i,j} e^{i\delta k r_{ij} \cos(\theta_{ij} - \theta^K)} f(r_{ij}) \sin[2(\theta_{ij} - \theta_0)] \approx \\
 &\approx \int e^{i\delta k r \sin(\theta - \theta^K)} f(r) \sin[2(\theta - \theta_0)] r dr d\theta = \\
 &= \sin[2(\theta^K - \theta_0)] \int J_2(\delta k r) f(r) r dr
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

donde los subíndices i, j indican las posiciones de la red definidas con respecto a los ejes mostrados en la figura B.2 mediante las coordenadas angulares r_{ij} , θ_{ij} . Como vemos, hay una contribución de cada posición atómica tiene una contribución radial

incluida en la función $f(r_{ij})$. $J_2(x)$ es la función de Bessel y, como antes, θ^K es la coordenada angular definida con respecto al punto K . Por otro lado, para la contribución π del solapamiento entre punta y muestra, se encuentran expresiones similares a las mostradas en las ecuaciones B.12 pero con los factores $\cos[2(\theta^K - \theta_0)]$ y $\sin[2(\theta^K - \theta_0)]$ intercambiados.

B.3. Densidad de estados a escala local

La contribución anisótropa mostrada en la ecuación B.12 se integra sobre toda la SF. Además, como comenté al inicio, el modelo supone la presencia de una modulación del gap superconductor en el espacio recíproco compatible con la simetría hexagonal de la red atómica y con la estructura del gap utilizada en trabajos anteriores [Hayashi96, CastroNeto01, Suderow05d, Fletcher07]). Así, el gap (onda s) tiene una componente isótropa Δ_0 y una componente modulada Δ_1 , que en el caso de la capa de la SF centrada en el punto K se puede escribir como $\Delta_0^K + \Delta_1^K \cos(3\theta^K)$. Ello da lugar a una contribución a la densidad de estados $N(E)$ medida por la punta que depende de la posición, y que conduce a una corrección en la función de Green de la forma:

$$\delta G_{punta,K}(\omega) = \int d\theta^K \frac{\left| \cos[2(\theta^K - \theta_0)] \cos\left(\frac{\theta^K}{2}\right) + \sin[2(\theta^K - \theta_0)] \sin\left(\frac{\theta^K}{2}\right) \right|^2 \omega}{\sqrt{\omega^2 - [\Delta_0^K + \Delta_1^K \cos(3\theta^K)]^2}} \quad (\text{B.13})$$

Una expresión similar describe la contribución para el punto K' , con $\Delta_1^{K'} = -\Delta_1^K$. En ambos casos, se obtienen variaciones espaciales con simetría hexagonal.

Aplicando el mismo análisis para el caso de la SF alrededor del punto Γ , se obtiene:

$$\delta G_{punta,\Gamma}(\omega) = \int d\theta^\Gamma \frac{\left| \cos[2(\theta^\Gamma - \theta_0)] \cos(\theta^\Gamma) + \sin[2(\theta^\Gamma - \theta_0)] \sin(\theta^\Gamma) \right|^2 \omega}{\sqrt{\omega^2 - [\Delta_0^\Gamma + \Delta_1^\Gamma \cos(6\theta^\Gamma)]^2}} \quad (\text{B.14})$$

Como se obtiene de las expresiones B.13 y B.14, mientras $\delta G_{punta,K}$ en la SF centrada en el punto K tiene una notable dependencia con θ_0 que da lugar a variaciones espaciales de $N(E)$, $\delta G_{punta,\Gamma}$ en la SF centrada en el punto Γ , no produce anisotropía en la fase superconductor. Por tanto, dentro de esta aproximación, se deduce que las modulaciones de $N(E)$ superconductor observados a escala atómica, están asociadas a la proximidad con el borde de la ZB.

En la figura B.3, se muestra la contribución de la SF centrada en el punto K a $N(E)$ superconductor medida con la punta situada en distintas posiciones alrededor de un átomo de Nb asociadas a diferentes valores del ángulo θ_0 . Vemos que hay cambios

claros en función de la posición producidos por la combinación de la degeneración de los orbitales del Nb con la modulación del gap en la SF.

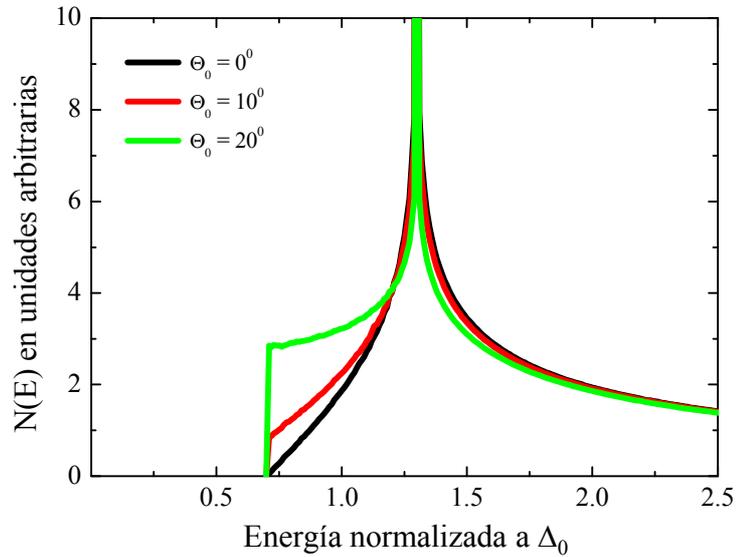


Figura B.3: Contribución a la densidad de estados $N(E)$ de la SF centrada en el punto K , para diferentes valores del ángulo θ_0 asociados a distintas posiciones de la punta alrededor de un átomo de Nb ($\theta_0 = 0^\circ$, en negro, 10° en rojo; y 20° en verde). Los parámetros utilizados para el gap son $\Delta_0 = 1$ meV and $\Delta_1 = 0.3$ meV.

B.4. Conclusiones

Este modelo muestra que la combinación de la degeneración de las funciones de onda cerca de los puntos de alta simetría, con la dependencia angular del gap alrededor de la SF, son suficientes para producir modulaciones espaciales de la corriente medida con la punta del STM. No obstante, otras aproximaciones que tengan en cuenta un acoplamiento entre la punta y la muestra con distinta simetría, o dependencia angular del gap diferente, podrían producir también variaciones espaciales de $N(E)$.

Por primera vez, se ha demostrado de forma teórica, que es posible observar variaciones espaciales de $N(E)$ superconductor a escala atómica, cuya simetría en el espacio real refleja la estructura del gap en la SF.

Bibliografía

- [Abrikosov61] ABRIKOSOV, A. A., y L. P. GORKOV. «Theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities.» *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 39, (1961), 1781.
- [A57] ABRIKOSOV, A.A. «On the magnetic properties of superconductors of the second group.» *Sov. Phys. JETP*, 5, (1957), 1174.
- [Anderson58] ANDERSON, P. W. «Absence of Diffusion in Certain Random Lattices.» *Phys. Rev.*, 109, (1958), 1492.
- [Anderson59] ANDERSON, P. W., y H. SUHL. «Spin Alignment in the Superconducting State.» *Phys. Rev.*, 116, (1959), 898.
- [Baarle03] VAN BAARLE, G. J. C., A. M. TROIANOVSKI, T. NISHIZAKI, P. H. KES, y J. AARTS. «Imaging of vortex configurations in thin films by scanning-tunneling microscopy.» *Appl. Phys. Lett.*, 82, (2003), 1081.
- [Baarle02] VAN BAARLE, G.J.C., A.M. TROIANOVSKI, P.H. KES, y J. AARTS. «STM imaging of vortex configurations in films of a-Mo₃Ge through a Au layer.» *Physica C*, 369, (2002), 335.
- [Balatsky06] BALATSKY, A. V., I. VEKHTER, y Jian-Xhi ZHU. «Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors.» *Rev. Mod. Phys.*, 78, (2006), 373.
- [Bannerjee93] BANNERJEE, I., y L.H. LIVENGOOD. «Applications of Focused Ion Beams.» *J. Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 183.
- [Bardeen61] BARDEEN, J. *Phys. Rev. Lett.*, 6, (1961), 57.
- [BCS57b] BARDEEN, J., L. N. COOPER, y J. R. SCHRIEFFER. «Microscopic Theory of Superconductivity.» *Phys. Rev.*, 106, (1957), 162.
- [BCS57] —. «Theory of Superconductivity.» *Phys. Rev.*, 108, (1957), 1175.

- [Bednorz85] BEDNORZ, J.G., y K.A. MULLER. «Possible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system.» *Z. Phys. B, Condensed Matter*, 64, (1985), 189 – 193.
- [Berghuis90] BERGHUIS, P., A. L. F. VAN DER SLOT, y P. H. KES. *Phys. Rev. Lett.*, 65, (1990), 2583.
- [Bergmann73] BERGMANN, G., y D. RAINER. *Z. Phys.*, 263, (1973), 59.
- [Binnig80] BINNIG, G., A. BARATOFF, H.E. HOENIG, y J.G. BEDNORZ. *Phys. Rev. Lett.*, 45, (1980), 1352.
- [Binnig] BINNIG, G., H. ROHRER, Ch. GERBER, y E. WEIBEL. *Appl. Phys. Lett.*, 40, (1982), 178.
- [Bishop93] BISHOP, D. J. «Those melting moments.» *Nature*, 365, (1993), 394.
- [Blatter91] BLATTER, G., M.V. FEIGEL'MAN, V.B. GESHKENBEIN, A.I. LARKIN, y V.M. VINOKUR. «Vortices in high temperature superconductors.» *Rev. Mod. Phys.*, 66, (1994), 1125.
- [Blatter94] BLATTER, G., V. B. GESHKENBEIN, y V. M. VINOKUR. «Quantum collective creep.» *Phys. Rev. Lett.*, 66, (1991), 3297.
- [Boaknin03] BOAKNIN, E., M. A. TANATAR, J. PAGLIONE, D. HAWTHORN, F. RONNING, R. W. HILL, M. SUTHERLAND, L. TAILLEFER, J. SONIER, S. M. HAYDEN, y J. W. BRILL. «Heat Conduction in the Vortex State of NbSe₂: Evidence for Multiband Superconductivity.» *Phys. Rev. Lett.*, 90, (2003), 117003.
- [Bowick00] BOWICK, M. J., D. R. NELSON, y A. TRAVESSET. «Interacting topological defects on frozen topographies.» *Phys. Rev. B.*, 62, (2000), 8738.
- [Brandt95] BRANDT, E. H. «The flux-line lattice in superconductors.» *Rep. Prog. Phys.*, 58, (1995), 1465.
- [Brandt01] BRANDT, E. H., y G. P. MIKITIK. *Supercond. Sci. Technol.*, 14, (2001), 651.
- [Brandt76] BRANDT, E.H. *Phys. Status Solidi B*, 77, (1976), 551.
- [Brandt92] —. «Double peaks in the dissipation of vibrating superconductors.» *Phys. Rev. Lett.*, 68, (1992), 3769.
- [Brinkman82] BRINKMAN, W. F., D. S. FISHER, y D. E. MONCTON. «Melting of two-dimensional solids.» *Science*, 217, (1982), 693.

- [Buckel54] BUCKEL, W., y R. HILSCH. «Superconductivity and electrical resistance in new kinds of tin-bismuth alloys.» *Z. Phys.*, 138, (1954), 109.
- [Buckel56] —. «Superconductivity and electrical resistance in new kinds of tin-bismuth alloys.» *Z. Phys.*, 146, (1956), 27.
- [Caroli64] CAROLI, C., P. G. DE GENNES, y J. MATRICON. «Bound fermion states on a vortex line in a type II superconductor.» *Phys. Lett.*, 9, (1964), 307.
- [CastroNeto01] CASTRO NETO, A. H. «Charge Density Wave, Superconductivity, and Anomalous Metallic Behavior in 2D Transition Metal Dichalcogenides.» *Phys. Rev. Lett.*, 86, (2001), 4382 – 4385.
- [Chen07] CHEN, B., W. P. HALPERIN, P. GUPTASARMA, D. G. HINKS, V. F. MITROVI, A. P. REYES, y P. L. KUHN. «Two-dimensional vortices in superconductors.» *Nature Physics*, 3, (2007), 239.
- [Chen92] CHEN, C. J. «Electromechanical deflections of piezoelectric tubes with quartered electrodes.» *Appl. Phys. Lett.*, 60, (1992), 132.
- [Choi02b] CHOI, H.J., D. ROUNDY, H. SUN, M.L COHEN, y S.G. LOUIE. *Nature*, 418, (2002), 758.
- [Chou98] CHOU, C. F., A. J. JIN, S. W. HUI, C. C. HUANG, y J. T. HO. «Multiple-step melting in two-dimensional hexatic liquid-crystal films.» *Science*, 280, (1998), 1424.
- [Chudnovsky98] CHUDNOVSKY, E. M., y J. TEJADA. *Macroscopic quantum tunneling of the magnetic moment*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [CMR] CMR, Cambridge Magnetic Refrigerator Ltd. Cambridge (England). <http://www.cmr.uk.com/>.
- [Collver73] COLLIVER, M. M., y R. H. HAMMOND. *Phys. Rev. Lett.*, 30, (1973), 92.
- [Cooper56] COOPER, L. N. «Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas.» *Phys. Rev.*, 104, (1956), 1189.
- [Corcoran94] CORCORAN, R., P. MEESON, Y. ONUKI, P.A. PROBST, M. SPRINGFORD, K. TAKITA, H. HARIMA, G.Y. GUO, y B.L. GYOFFRY. «Quantum oscillations in the mixed state of the type II superconductor 2H-NbSe₂.» *J. Phys. Cond. Matt.*, 6, (1994), 4479 – 4492.
- [CrespoTesis] CRESPO, M. *Espectroscopía túnel local en superconductores magnéticos: Los borocarburos de níquel TmNi₂B₂C y ErNi₂B₂C*. Tesis Doctoral, Dpto de Física de la Materia Condensada. Universidad Autónoma de Madrid, 2006.

- [VCrespoTesis] CRESPO, V. Tesis Doctoral, Dpto de Física de la Materia Condensada. Universidad Autónoma de Madrid, En proceso de elaboración.
- [Crespo08] CRESPO, V., J. G. RODRIGO, y S. VIEIRA. «unpublished.»
- [Cubitt93] CUBITT, R., E. M. FORGAN, G. YANG, S. L. LEE, D.McK. PAUL, H. A. MOOK, M. YETHIRAJ, P. H. KES, T. W. LI, A. A. MENOVSKY, Z. TARNAWSKI, y K. MORTENSEN. *Nature*, 365, (1993), 407.
- [Dai92] DAI, H., y C. M. LIEBER. «Solid-hexatic-liquid phases in two-dimensional charge-density waves.» *Phys. Rev. Lett.*, 69, (1992), 1576.
- [G89] DEGENNES, P. G. *Superconductivity of Metals and Alloys*. Addison-Wesley, New York, 1989.
- [Ratta93] DELLA-RATTA, A.D., J. MELNGAILIS, y C.V. THOMPSON. «Focused-ion beam induced deposition of copper.» *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11, (1993), 2195.
- [deWilde97] DEWILDE, Y., M. IAVARONE, U. WELP, V. METLUSHKO, A. E. KOSHELEV, I. ARANSON, G. W. CRABTREE, y P. C. CANFIELD. «Scanning Tunneling Microscopy Observation of a Square Abrikosov Lattice in $LuNi_2B_2C$.» *Phys. Rev. Lett.*, 78, (1997), 4273.
- [Ding96] DING, H., M. R. NORMAN, J. C. CAMPUZANO, M. RANDERIA, A. F. BELLMAN, T. YOKOYA, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU, y K. KADOWAKI. «Angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gap anisotropy in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$.» *Phys. Rev. B*, 54, (1996), R9678.
- [Dubois08] DUBOIS, C., G. SANTI, I. CUTTAT, C. BERTOD, N. JENKINS, A.P. PETROVIC, A.A. MANUEL, Ø. FISCHER, S.M. KAZAKOV, Z. BUKOWSKI, y J. KARPINSKI. «Scanning Tunneling Spectroscopy in the Superconducting State and Vortex Cores of the β -pyrochlore KOs_2O_6 .» *Phys. Rev. Lett.*
- [Ephron96] EPHRON, D., A. YAZDANI, A. KAPITULNIK, y M. R. BEASLEY. «Observation of Quantum Dissipation in the Vortex State of a Highly Disordered Superconducting Thin Film.» *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996), 1529.
- [Eskoffier04] ESCOFFIER, W., C. CHAPELIER, N. HADACEK, y J. VILLÉGIÉ. *Phys. Rev. Lett.*, 93, (2004), 217005.
- [Eskildsen97] ESKILDSEN, M.R., P. L. GAMMEL, B. P. BARBER, A. P. RAMIREZ, D. J. BISHOP, N. H. ANDERSEN, K. MORTENSEN, C. A. BOLLE, C. M. LIEBER, y P. C. CANFIELD. «Structural Stability of the Square Flux

- Line Lattice in YNi_2B_2C and $LuNi_2B_2C$ Studied with Small Angle Neutron Scattering.» *Phys. Rev. Lett.*, 79, (1997), 487.
- [Eskildsen02] ESKILDSEN, M.R., M. KUGLER, J. JUN, S.M. KAZAKOV, J. KARPINSKI, y Ø. FISCHER. «Vortex Imaging in the π Band of Magnesium Diboride.» *Phys. Rev. Lett.*, 89, (2002), 187003.
- [Essmann67] ESSMANN, U., y H. TRÄUBLE. «The direct observation of individual flux lines in type II superconductors.» *Phys. Lett. A*, 24, (1967), 526.
- [Feynman59] FEYNMAN, R. P. "There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter in a new field of physics". Diciembre, 1959. Caltech Eng. And Sci. Volumen feb. La transcripción de esta conferencia esta disponible en www.zyvex.com/nanotech/feynman.html.
- [Fischer07] FISCHER, O., M. KUGLER, I. MAGGIO-APRILE, y C. BERTHOD. «Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors.» *Review of Modern Physics*, 79, (2007), 353.
- [Fisher80] FISHER, D. S. *Phys. Rev. B*, 22, (1980), 1190.
- [Fletcher07] FLETCHER, J. D., A. CARRINGTON, P. DIENER, P. RODIÉRE, J.P. BRISON, R. PROZOROV, T. OLHEISER, y R. W. GIANNETTA. «Penetration Depth Study of Superconducting Gap Structure of $2H-NbSe_2$.» *Phys. Rev. Lett.*, 98, (2007), 057003.
- [Frohlich50] FRÖHLICH, H. «Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature.» *Phys. Rev.*, 79, (1950), 845.
- [Friend87] FRIEND, R. H., y A. D. YOFFE. «Electronic Properties of Intercalation Complexes of the Transition Metal Dichalcogenides.» *Advances in Physics*, 36, (1987), 1.
- [Gabovich02] GABOVICH, A. M., A. I. VOITENKO, y M. AUSLOOS. «Charge- and spin- density waves in existing superconductors: Competition between Cooper pairing and Peierls or excitonic instabilities.» *Phys. Rep.*, 367, (2002), 583.
- [Gammel88] GAMMEL, P. L., A. F. HEBARD, y D. J. BISHOP. «Flux lattice melting in amorphous composite In/InO_x two dimensional superconductors.» *Phys. Rev. Lett.*, 60, (1988), 144.
- [Gammel88b] GAMMEL, P. L., L. F. SCHNEEMEYER, J. V. WASCZAK, y D. J. BISHOP. «Evidence from Mechanical Measurements for Flux-Lattice Melting in Single-Crystal $YBa_2Cu_3O_7$ and $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_8$.» *Phys. Rev. Lett.*, 61, (1988), 1666.

- [Garoche76] GAROCHE, P., J.J. VEYSSIÉ, P. MANUEL, y P. MOLINIÉ. *Solid State Comm.*, 19, (1976), 455.
- [Gasser08] GASSER, U., G. MARET, y P. KEIM. «Das Schmelzen zweidimensionaler Kristalle.» *Phys. Unserer Zeit*, 1, (2008), 36.
- [Giaever60] GIAEVER, I. «Energy Gap in superconductor Measured by Electron Tunneling.» *Phys. Rev. Lett.*, 5, (1960), 147.
- [Giamarchi96] GIAMARCHI, T., y P. LEDOUSSAL. *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996), 3408.
- [Gianuzzi05] GIANUZZI, L.A., y F.A. STEVIE. *Introduction to Focused Ion Beams*, (2005), Boston.
- [Ginzburg60] GINZBURG, V. L. *Sov. Phys. Solid State*, 2, (1960), 1284.
- [GL50] GINZBURG, V. L., y L. D. LANDAU. «On the theory of superconductivity.» *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 20, (1950), 1064.
- [Gomes07] GOMES, K. K., A. N. PASUPATHY, A. PUSHP, S. ONO, Y. ANDO, y Ali YAZDANI. «Visualizing pair formation on the atomic scale in the high T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$.» *Nature*, 447, (2007), 569–572.
- [G59] GORKOV, L. P. «Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity.» *Sov. Phys. JETP*, 9, (1959), 1364.
- [Gruner] GRUNER, G. *Density waves in solids*. Addison-Wesley, Massachusetts, 1994.
- [Guillamon08] GUILLAMON, I., H. SUDEROW, F. GUINEA, y S. VIEIRA. «Intrinsic atomic-scale modulations of the superconducting gap of 2H-NbSe_2 .» *Phys. Rev. B*, 77, (2008), 134505.
- [Guillamon08c] GUILLAMÓN, I., H. SUDEROW, S. VIEIRA, L. CARIO, P. DIENER, y P. RODIÉRE. «Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS_2 .» *Phys. Rev. Lett.*, 101, (2008), 166407.
- [Guillamon08b] GUILLAMON, I., H. SUDEROW, S. VIEIRA, A. FERNANDEZ-PACHECO, J. SESE, R. CORDOBA, J.M. De TERESA, y M.R. IBARRA. «Nanoscale superconducting properties of amorphous W-based deposits grown with focused-ion-beam.» *New J. Phys.*, 10, (2008), 093005.
- [Guillamon07] GUILLAMON, I., H. SUDEROW, S. VIEIRA, y P. RODIERE. *Physica C*, 468, (2008), 537.
- [Gupta04] GUPTA, A.K., L. CRÉTINON, N. MOUSSY, B. PANNETIER, y H. COURTOIS. «Anomalous density of states in a metallic film in proximity with a superconductor.» *Phys. Rev. B*, 69, (2004), 104514.

- [Guinea84] HAKIM, V., A. MURAMATSU, y F. GUINEA. «Two-state system coupled to phonons: A renormalization-group analysis of the transition.» *Phys. Rev. B*, 30, (1984), 464.
- [HN78] HALPERIN, B. I., y D. R. NELSON. «Theory of two-dimensional melting.» *Phys. Rev. Lett.*, 41, (1978), 121.
- [Hamaue86] HAMAUE, Y., y R. AOKI. *J. of the Phys. Soc. of Japan*, 55, (1986), 1327.
- [Harada92] HARADA, K., T. MATSUDA, J. BONEVICH, M. IGARASHI, S. KONDO, G. POZZI, U. KAWABE, y A. TONOMURA. *Nature*, 360, (1992), 51.
- [Harper77] HARPER, J. M. E., T. H. GEBALLE, y F. J. DISALVO. *Phys. Rev. B*, 15, (1977), 2943.
- [Hayashi96] HAYASHI, N., M. ICHIOKA, y K. MACHIDA. «Star-Shaped Local Density of States around Vortices in a Type-II Superconductor.» *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 4074.
- [HDL] HDL, Hightech Development Leiden. Leiden (Holanda). <http://www.xs4all.nl/~hdleiden/>.
- [Helfand66] HELFAND, E., y N.R. WERTHAMER. «Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} II.» *Phys. Rev.*, 147, (1966), 288.
- [Hess89] HESS, H. F., R. B. ROBINSON, R. C. DYNES, J. M. VALLES, y J. V. WASZCZAK. «Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid.» *Phys. Rev. Lett.*, 62, (1989), 214.
- [Hess90] HESS, H. F., R. B. ROBINSON, y J. V. WASZCZAK. «Vortex-core structure observed with a scanning tunneling microscope.» *Phys. Rev. Lett.*, 64, (1990), 2711.
- [Hess91] —. «STM spectroscopy of vortex cores and the flux lattice.» *Physica B*, 169, (1991), 422.
- [Hoffman02a] HOFFMAN, J. E., E. W. HUDSON, K. M. LANG, MADHAVAN, H. EISAKI, S. UCHIDA, y J. C. DAVIS. «A Four Unit Cell Periodic Pattern of Quasi-Particle States Surrounding Vortex Cores in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$.» *Science*, 295, (2002), 466.
- [Hoffman02] HOFFMAN, J. E., K. MCELROY, D.-H. LEE, K. M. LANG, H. EISAKI, S. UCHIDA, y J. C. DAVIS. «Imaging quasiparticle interference in $Bi_2Sr_2CeCuO_{8+\delta}$.» *Science*, 297, (2002), 1148.

- [Hoogenboom00] HOOGENBOOM, B. W., M. KUGLER, B. REVAZ, I. MAGGIO-APRILE, y Ø. FISCHER. *Phys. Rev. B*, 62, (2000), 9179.
- [Huberman79] HUBERMAN, B. A., y S. DONIACH. *Phys. Rev. Lett*, 43, (1979), 950.
- [Hudson99] HUDSON, E.W., S.H. PAN, A. K. GUPTA, K.-W. NG, y J. C. DAVIS. «Atomic-scale quasi-particle scattering resonances in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.» *Science*, 285, (1999), 88.
- [Ibach] IBACH, H., y H. LÜTH. *Solid-State Physics*. Springer, New York, 1993.
- [IBID] IBID, Focused Ion Beam Deposition. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Focused_ion_beam.
- [Johannes06] JOHANNES, M. D., I. I. MAZIN, y C. A. HOWELLS. «Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe_2 .» *Phys. Rev. B*, 73, (2006), 205102.
- [Johnson82] JOHNSON, W.L. «Superconductivity in metallic glasses.» *Topics in Applied Physics. Glassy Metals I. Eds. H.J. Guntherodt and H. Beck*, (1981), Springer (Berlin).
- [Jones72] JONES, R. E., H. R. SHANKS, D. K. FINNEMORE, y B. MOROSIN. «Pressure effect on superconducting NbSe_2 and NbS_2 .» *Phys. Rev. B*, 6, (1972), 835.
- [Kamihara08] KAMIHARA, Y., T. WATANABE, M. HIRANO, H. HOSONO, y J. AM. *Chem. Soc.*, 130, (2008), 3296.
- [Kapitulnik85] KAPITULNIK, A., y G. KOTLIAR. *Phys. Rev. Lett.*, 54, (1985), 473.
- [Kes83] KES, P.H., y C.C. TSUEI. «Two-dimensional collective flux pinning, defects, and structural relaxation in amorphous superconducting films.» *Phys. Rev. B*, 28, (1983), 5126.
- [Kiss07] KISS, T., T. YOKOYA, Aa. CHAINANY, S. SHIN, T. HANAGURI, M. NOHARA, y H. TAKAGI. *Nature Physics*, (2007), 12 August issue.
- [Kittel] KITTEL, C. *Introduction to Solid States Physics*. Wiley, Berkeley, 2005.
- [Klein99] KLEIN, T., I. JOUMARD, J. MARCUS, y R. CUBBIT. «Neutron scattering from the flux line lattice in the cube $(\text{K,Ba})\text{BiO}_3$ superconductor.» *Journal of Low Temperature Physics*, 117, (1999), 1353.
- [Kobayashi77] KOBAYASHI, N., K. NOTO, y Y. MUTO. *Journal of Low Temp. Phys.*, 27, (1977), 217.
- [Kogan97] KOGAN, V. G., M. BULLOCK, y B. HARMON. «Vortex lattice transitions in borocarbides.» *Phys. Rev. B.*, 55, (1997), 8693(R).

- [Kogan96] KOGAN, V. G., A. GUREVICH, J. H. CHO, D. C. JOHNSTON, Ming XU, J. R. THOMPSON, y A. MARTYNOVICH. «Nonlocal electrodynamics and low-temperature magnetization of clean high-k superconductors.» *Phys. Rev. B*, 54, (1996), 12386.
- [Kokubo07] KOKUBO, N., T. ASADA, K. KADOWAKI, K. TAKITA, T. G. SOROP, y P. H. KES. *Phys. Rev. B*, 75, (2007), 184512.
- [Koshelev94] KOSHELEV, A. E., y V. M. VINOKUR. *Phys. Rev. Lett.*, 73, (1994), 3580.
- [Kosterlitz73] KOSTERLITZ, J. M., y D. J. THOULESS. *J. Phys. C*, 6, (1973), 1181.
- [Kramer94] KRÄMER, A., y M. L. KULIĆ. «Flux creep through columnar defects.» *Phys. Rev. B*, 50, (1994), 9484.
- [Levanuyuk59] LEVANUYUK, A. P. *Sov. Phys. JETP*, 36, (1959), 571.
- [Wuxia08] LI, Wuxia, J. C. FENTON, Yiqian WANG, D. W. MCCOMB, y P. A. WARBURTON. *J. Appl. Phys.*, 104, (2008), 093913.
- [Lin03] LIN, J.F., J.P. BIRD, L. ROTKINA, y P.A. BENNETT. «Classical and quantum transport in focused-ion-beam-deposited Pt nanointerconnects.» *Appl. Phys. Lett.*, 82, (2003), 802.
- [Lindemann] LINDEMANN, F. A. *Physik. Zeits.*, 11, (1910), 609.
- [Lipp96] LIPP, S., y ET AL. «A comparison of focused ion beam and electron beam induced deposition processes.» *Microelectronics and Reliability*, 36, (1996), 1779.
- [Liu01] LIU, A. Y., I. I. MAZIN, y J. KORTUS. «Beyond Eliashberg superconductivity in MgB₂: Anharmonicity, two-phonon scattering, and multiple gaps.» *Phys. Rev. Lett.*, 87, (2001), 87005.
- [London35] LONDON, F., y H. LONDON. *Proc. Roy. Soc.*, A149, (1935), 71.
- [Lounasmaa] LOUNASMAA, O.V. *Experimental Principles and methods Below 1 K*. Academic Press, London, 1974.
- [Luthin00] LUTHIN, J., y Ch. LINSMEIER. «Carbon films and carbide formation on tungsten.» *Surface Science*, 454-456, (2000), 78–82.
- [Luxmoore07] LUXMOORE, I.J., y ET AL. «Low temperature electrical characterisation of tungsten nano-wires fabricated by electron and ion beam induced chemical vapour deposition.» *Thin Solid Films*, 515, (2007), 6791.
- [Maggio95] MAGGIO-APRILI, I., Ch. RENNER, A. ERB, E. WALKER, y O. FISHER. *Phys. Rev. Lett.*, 75, (1995), 2754.

- [deMarco04] MARCO, A. De, y J. MELNGAILIS. «Maskless fabrication of JFETs via focused ion beams.» *Solid State Electronics*, 48, (2004), 1833.
- [Martinez03] MARTÍNEZ-SAMPER, P., J.G. RODRIGO, G. RUBIO-BOLLINGER, H. SUDEROW, S. VIEIRA, S. LEE, y S. TAJIMA. «Scanning tunneling spectroscopy in MgB₂.» *Physica C*, 385, (2003), 233.
- [Matsuda96] MATSUDA, T., K. HARADA, H. KASAI, O. KAMIMURA, y A. TONOMURA. *Science*, 271, (1996), 1393.
- [Matsui96] MATSUI, S., y Y. OCHIAI. «Focused ion beam applications to solid state devices.» *Nanotechnology*, 7, (1996), 247.
- [Mazin02b] MAZIN, I. I., O. K. ANDERSEN, O. JEPSEN, O. V. DOLGOV, J. KORTUS, A. A. GOLUBOV, A. B. KUZ'MENKO, y D. VAN DER MAREL. «Superconductivity in MgB₂: Clean or Dirty?» *Phys. Rev. Lett.*, 89, (2002), 107002.
- [McElroy03] MCELROY, K., R. W. SIMMONDS, J. E. HOFFMAN, D.-H. LEE, J. ORENSTEIN, H. EISAKI, S. UCHIDA, y J. C. DAVIS. «Relating atomic-scale electronic phenomena to wave-like quasiparticle states in superconducting Bi₂Sr₂CeCuO_{8+δ}.» *Nature*, 422, (2003), 592.
- [Melnikov09] MELNIKOV, A. S., D. A. RYZHOV, y M. A. SILAEV. «Local density of states around single vortices and vortex pairs: effect of boundaries and hybridization of vortex core states.», (2009), arXiv:0902.1639.
- [Mermin68] MERMIN, N. D. «Crystalline order in two dimensions.» *Phys. Rev.*, 176, (1968), 250.
- [Mersevey94] MERSEVEY, R., y P.M. TEDROW. «Spin-polarized electron tunneling.» *Phys. Rep.*, 238, (1994), 173.
- [Mikitik95] MIKITIK, G. P. *Physica C*, 245, (1995), 287.
- [Miranovic95] MIRANOVIC, P., y Lj. DOBROSAVLJEVIC-GRUJIC. «Ginzburg-Landau theory of vortex lattice structure in deformable anisotropic superconductors.» *Phys. Rev. B.*, 52, (1995), 12852.
- [Moncton75] MONCTON, D. E., J. D. AXE, y F. J. DISALVO. *Phys. Rev. Lett.*, 34, (1975), 734.
- [Moncton77] —. «Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in 2H - TaSe₂ and 2H - NbSe₂.» *Phys. Rev. B*, 16, (1977), 801.
- [Moon96] MOON, K., R. SCALETTAR, y G. T. ZIMÁMNY. *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 2778.

- [Moshchalkov09] MOSHCHALCOV, V., M. MENGHINI, T. NISHIO, Q. H. CHEN, A. V. SILHANEK, V. H. DAO, L. F. CHIBOTARU, N. D. ZHIGADLO, y J. KARPINSKI. «Type-1.5 Superconductivity.» *Phys. Rev. Lett.*, 102, (2009), 117001.
- [Motizuki86] MOTIZUKI, K., y N. SUZUKI. *Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds*. edited by K. Motizuki, Reidel, Boston, 1986.
- [Mott79] MOTT, N. F., y E. A. DAVIS. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, N. Y., 1979.
- [Murray89] MURRAY, C. A., y R. WENK. «Microscopic particle motions and topological defects in two-dimensional hexatics and dense fluids.» *Phys. Rev. Lett.*, 62, (1989), 1643.
- [Murray87] MURRAY, C. A., y D. H. Van WINKLE. «Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened coulomb system.» *Phys. Rev. Lett.*, 58, (1987), 1200.
- [Nagamatsu01] NAGAMATSU, J., N. NAKAGAWA, T. MURANAKA, Y. ZENITANI, y J. AKIMITSU. «Superconductivity at 39 K in magnesium diboride.» *Nature*, 410, (2001), 63.
- [Nakai06] NAKAI, N., P. MIRANOVIC, M. ICHIOKA, H. F. HESS, K. UCHIYAMA, H. NISHIMORI, S. KANEKO, N. NISHIDA, y K. MACHIDA. «Ubiquitous V-Shape Density of States in a Mixed State of Clean Limit Type II Superconductors.» *Phys. Rev. Lett.*, 97, (2006), 147001.
- [Nelson89] NELSON, David R., y H. Sebastian SEUNG. «Theory of melted flux liquids.» *Phys. Rev. B*, 39, (1989), 9153.
- [Niazi01] NIAZI, A., y A. K. RASTOGI. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, (2001), 6787.
- [Nishimori04] NISHIMORI, H., K. UCHIYAMA, S. KANEKO, A. TOKURA, H. TAKEYA, K. HIRATA, y N. NISHIDA. «First Observation of the Fourfold-symmetric and Quantum Regime Vortex Core in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy.» *Journal of the Physical Society of Japan*, 73, (2004), 3247.
- [Nishizaki03] NISHIZAKI, T., A. M. TROYANOVSKI, G.J.C. VAN BAARLE, P. H. KES, y J. AARTS. «STM imaging of vortex structures in NbN thin.» *Physica C*, 338, (2003), 777.
- [OI] OI, Oxford Instruments. England.
<http://www.oxford-instruments.com/>.

- [Onabe78] ONABE, K., M. NAITO, y S. TANAKA. «Anisotropy of upper critical field in superconducting 2H-NbS₂.» *Journal of the Physical Society of Japan*, 45, (1978), 50.
- [Oral97] ORAL, A., S. J. BENDING, R. G. HUMPHREYS, y M. HENINI. «Microscopic measurement of penetration depth in YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films by scanning Hall probe microscopy.» *Supercond. Sci. Technol.*, 10, (1997), 17.
- [Pan00] PAN, S.H., E.W. HUDSON, K. M. LANG, H. EISAKI, S. UCHIDA, y J. C. DAVIS. «Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.» *Nature*, 403, (2000), 746.
- [Paul98] PAUL, M. Mck., C. V. TOMY, C. M. AEGERTER, R. CUBITT, S. H. LLOYD, E. M. FORGAN, S. L. LEE⁵, y M. YETHIRAJ. «Nonlocal Effects and Vortex Lattice Transitions in YNi₂B₂C.» *Phys. Rev. Lett.*, 80, (1998), 1517.
- [Peierls35] PEIERLS, R. E. *Ann. Inst. Henri Pointcare*, 5, (1935), 177.
- [Peierls55] —. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, London, 1955.
- [Poon78] POON, S. J., y T. H. GEBALLE. «Eliashberg function $\alpha^2F(\omega)$ and phonon spectrum $F(\omega)$. A simple model for an amorphous s-p superconductor.» *Phys. Rev. B*, 18, (1978), 233.
- [Puers01] PUERS, R., y S. REYNTJENS. «Fabrication and testing of custom vacuum encapsulations deposited by focused ion beam direct-write CVD.» *Sensors and Actuators A*, 92, (2001), 249.
- [Renner91] RENNER, Ch., A. D. KENT, Ph. NIEDERMANN, ϕ . FISCHER, y F. LEVY. «Scanning tunneling spectroscopy of a vortex core from the clean to the dirty limit.» *Phys. Rev. Lett.*, 67, (1991), 1650.
- [Renner98] RENNER, Ch., B. REVAZ, K. KADOWAKI, I. MAGGIO-APRILE, y ϕ . FISCHER. «Observation of the Low Temperature Pseudogap in the Vortex Cores of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.» *Phys. Rev. Lett.*, 80, (1998), 3606.
- [Rice75] RICE, T.M., y G.K. SCOTT. «New Mechanism for a Charge-Density-Wave Instability.» *Phys. Rev. Lett.*, 35, (1975), 120.
- [Richards61] RICHARDS, P. L. «Anisotropy of the superconducting energy gap in pure and impure tin.» *Phys. Rev. Lett.*, 7, (1961), 412.
- [Ro94] RO, J.S., C.V. THOMPSON, y J. MELNGAILIS. «Mechanism of Ion Beam Induced Deposition of Gold.» *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12, (1994), 73.

- [Rodrigo03] RODRIGO, J.G., H. SUDEROW, y S. VIEIRA. «Superconducting nanobridges under magnetic fields.» *Phys. Stat. Sol. (b)*, 237, (2003), 386.
- [Rodrigo04] —. «On the use of STM superconducting tips at very low temperatures.» *European Phys. Journal B*, 40, (2004), 483.
- [Rodrigo04b] RODRIGO, J.G., H. SUDEROW, S. VIEIRA, E. BASCONES, y F. GUINEA. «Superconducting nanostructures fabricated with the scanning tunnelling microscope.» *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, (2004), 1151.
- [Rodrigo04c] RODRIGO, J.G., y S. VIEIRA. «STM study of multiband superconductivity in NbSe₂ using a superconducting tip.» *Physica C*, 404, (2004), 306.
- [Roulin96] ROULIN, M., A. JUNOD, y E. WALKER. *Science*, 273, (1996), 1210.
- [Sacepe08] SACÉPÉ, B., C. CHAPÉLIER, T. I. BATURINA, V. M. VINOKUR, M. R. BAKLANOV, y M. SANQUER. «Disorder-Induced Inhomogeneities of the Superconducting State Close to the Superconductor-Insulator Transition.» *Phys. Rev. Lett.*, 101, (2008), 157006.
- [Sacepe06] SACÉPÉ, B., C. CHAPÉLIER, C. MARCENAT, J. KACMARCIK, T. KLEIN, M. BERNARD, y E. BUSTARRET. «Tunneling Spectroscopy and Vortex Imaging in Boron-Doped Diamond.» *Phys. Rev. Lett.*, 96, (2006), 097006.
- [Sadki04] SADKI, E.S., S. OOI, y K. HIRATA. «Focused-ion-beam-induced deposition of superconducting nanowires.» *Appl. Phys. Lett.*, 85, (2004), 6206.
- [Sadki05] —. «Focused ion beam induced deposition of superconducting thin films.» *Physica C*, 426-431, (2005), 1547.
- [Sakata00] SAKATA, H., M. OOSAWA, K. MATSUBA, N. NISHIDA, H. TAKEYA, y K. HIRATA. «Imaging of a Vortex Lattice Transition in YNi_2B_2C by Scanning Tunneling Spectroscopy.» *Phys. Rev. Lett.*, 84, (2000), 1583.
- [Schilling96] SCHILLING, A., R. A. FISHER, N. E. PHILLIPS, U. WELP, D. DASGUPTA, W. K. KWOK, y G. W. CRABTREE. *Nature*, 382, (1996), 791.
- [Schroeder78] SCHROEDER, B., W. GROBMAN, W. L. JOHNSON, C. C. TSUEI, y P. CHAUDHARI. *Solid State Commun.*, 78, (1978), 631.
- [Seshadri91] SESHADRI, R., y R. M. WESTERVELT. «Hexatic-to-liquid melting transition in two-dimensional magnetic-bubble lattices.» *Phys. Rev. Lett.*, 66, (1991), 2774.

- [Shen08] SHEN, D. W., Y. ZHANG, L. X. YANG, J. WEI, H. W. OU, J. K. DONG, B. P. XIE, C. HE, J. F. ZHAO, B. ZHOU, M. ARITA, K. SHIMADA, H. NAMATAME, M. TANIGUCHI, J. SHI, y D. L. FENG. «Primary role of the barely occupied in the charge density wave formation of NbSe₂.» *Phys. Rev. Lett.*, 101, (2008), 226406.
- [Shubnikov37] SHUBNIKOV, L. V., V. I. KHOTKEVICH, Y. D. SHEPELEV, y Y. N. RIABININ. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 7, (1937), 221.
- [Smith75] SMITH, T. F., R. N. SHELTON, y R. E. SCHWALL. «Superconductivity of TaS_{2-x}Se_x layer compounds at high pressure.» *J. Phys. F: Met. Phys.*, 5, (1975), 1713.
- [Spoddig07] SPODDIG, D., y K. «Transport properties and growth parameters of PdC and WC nanowires prepared in a dual-beam microscope.» *Nanotechnology*, 18, (2007), 495202.
- [Suderow02] SUDEROW, H., E. BASCONES, A. IZQUIERDO, F. GUINEA, y S. VIEIRA. «Proximity effect and strong-coupling superconductivity in nanostructures built with an STM.» *Phys. Rev. B*, 65, (2002), 100519(R).
- [Suderow01] SUDEROW, H., P. MARTÍNEZ-SAMPER, S. VIEIRA, N. LUCHIER, J. P. BRISON, y P. C. CANFIELD. «Tunneling spectroscopy in the magnetic superconductor TmNi₂B₂C.» *Phys. Rev. B*, 64, (2001), 020503(R).
- [Suderow05d] SUDEROW, H., V.G. TISSEN, J.P. BRISON, J.L. MARTINEZ, y S. VIEIRA. «Pressure Induced Effects on the Fermi Surface of Superconducting 2H-NbSe₂.» *Phys. Rev. Lett.*, 95, (2005), 117006.
- [Suhl59] SUHL, H., B.T. MATTHIAS, y L.R. WALKER. *Phys. Rev. Lett.*, 3, (1959), 552.
- [Tauc67] TAUC, J. «Electronic properties of amorphous materials.» *Science*, 158, (1967), 1543.
- [Tersoff83] TERSOFF, J., y D. R. HAMANN. «Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope.» *Phys. Rev. Lett.*, 50.
- [Tersoff85] TERSOFF, J., y D.R. HAMANN. «Theory of the scanning tunneling microscope.» *Phys. Rev. B*, 31, (1985), 805.
- [T96] TINKHAM, M. *Introduction to Superconductivity*. McGraw International, Singapore, 1996.
- [TRMC2] TRMC2, Temperature Regulator. Institut Néel. <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article862&lang=en>.

- [Tsuei94] TSUEI, C. C., J. R. KIRTLEY, C. C. CHI, Lock See YU-JAHNES, A. GUPTA, T. SHAW, J. Z. SUN, y M. B. KETCHEN. «Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.» *Phys. Rev. Lett.*, 73, (1994), 593.
- [Veatch07] VEATCH, S., O. SOUBIAS, S. KELLER, y K. GAWRISCH. «Critical fluctuations in domain-forming lipid mixtures.» *Proc. Natl. Acad. Science*, 45, (2007), 17650.
- [Vershinin04] VERSHININ, M., S. MISRA, S. ONO, Y. ABE, Y. ANDO, y A. YAZDANI. «Local Ordering in the Pseudogap State of the High-Tc Superconductor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+}$.» *Science*, 303, (2004), 1995–1998.
- [Vieira86] VIEIRA, S. «The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM.» *IBM J. Res. Develop.*, 30, (1986), 553.
- [Volodin02] VOLODIN, A., K. TEMST, C. Van HAESENDONCK, Y. BRUYNSERAEDE, M. I. MONTERO, y I. K. SCHULLER. «Magnetic-force microscopy of vortices in thin niobium films: Correlation between the vortex distribution and the thickness-dependent film morphology.» *Europhys. Lett.*, 58, (2002), 582.
- [Waintal06] WAIN TAL, X. «On the quantum melting of the two-dimensional Wigner crystals.» *Phys. Rev. B*, 73, (2006), 075417.
- [Watts74] WATTS-TOBIN, R., L. KRAMER, y W. PESCH. *J. Low Temp. Phys.*, 17, (1974), 71.
- [Welp96] WELP, U., J. A. FRENDRINCH, W. K. KWOK, G. W. CRABTREE, y B. W. VEAL. *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996), 4809.
- [Werthamer66] WERTHAMER, N. R., E. HELFAND, y P. C. HOHENBERG. «Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects.» *Phys. Rev.*, 147, (1966), 295.
- [Wilson74] WILSON, J. A., F. J. DiSALVO, y S. MAHAJAN. «Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides.» *Phys. Rev. Lett.*, 32, (1974), 882.
- [Wilson75] —. *Adv. Phys.*, 24, (1975), 117.
- [Wolf] WOLF, E.L. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [Wu94] WU, Wenhao, y P. W. ADAMS. «Superconductor-Insulator Transition in a Parallel Magnetic Field.» *Phys. Rev. Lett.*, 73, (1994), 1412.

- [Xu07] XU, M., W. ZHANG, Z. WU, y S. PU. «Evolution mechanism of nanocrystalline tungsten-carbon and effects.» *J. Appl. Phys.*, 102, (2007), 11357.
- [Yazdani97] YAZDANI, A., B. A. JONES, C. P. LUTZ, M. F. CROMMIE, y D. M. EIGLER. «Probing the Local Effects of Magnetic Impurities on Superconductivity.» *Science*, 275, (1997), 1767.
- [Yazdani93] YAZDANI, Ali, W. R. WHITE, M. R. HAHN, M. GABAY, M. R. BEASLEY, y A. KAPITULNIK. *Phys. Rev. Lett.*, 70, (1993), 505.
- [Yethiraj97] YETHIRAJ, M., D. McK. PAUL, C. V. TOMY, y E. M. FORGAN. «Neutron Scattering Study of the Flux Lattice in YNi_2B_2C .» *Phys. Rev. Lett.*, 78, (1997), 4849.
- [Yokoya01] YOKOYA, T., T. KISS, A. CHAINANI, S. SHIN, M. NOHARA, y H. TAKAGI. «Fermi Surface Sheet-Dependent Superconductivity.» *Science*, 294, (2001), 2518.
- [Young79] YOUNG, A. P. «Dislocation-mediated melting in two dimensions.» *Phys. Rev. B*, 19, (1979), 2457.
- [Zeldov95] ZELDOV, E., D. MAJER, M. KONCZYKOWSKI, V. B. GESHKENBEIN, y V. M. VINOKUR. *Nature*, 375, (1995), 373.
- [Zheng98] ZHENG, X. H., y J. C. EARNSHAW. «On the Lindemann criterion in 2D.» *Europhys. Lett.*, 41, (1998), 635.