

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE EL NUEVO
CERAMICO SUPERCONDUCTOR Y-Ba-Cu-O**

T E S I S

Que para obtener el título de **FISICO**
presenta **RAMON FERNANDO ESTRADA SOTO**

México, D. F.

1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

Agradecimientos	1
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. Antecedentes	7
I.1 Introducci3n	9
I.2 Fenomenologfa	10
I.2.1 Resistividad cero y temperatura crftica	10
I.2.2 Propiedades magn6ticas	14
I.2.3 Propiedades termodin6micas	20
I.2.4 Brecha energ6tica	23
I.2.5 Efecto isot3pico	25
I.3 Modelo microsc3pico	26
CAPITULO II. Superconductores cer6micos	33
II.1 Introducci3n	35
II.2 Estructura cristalina	38
II.3 Caracterizaci3n	42
II.4 Comparaci3n con la teorfa	45

CAPITULO III. Experimentos en superconductores de 90 K	49
III.1 Introducción	51
III.2 Método de preparación	52
III.3 Medidas eléctricas	54
III.4 Difracción de rayos x	62
III.5 Efecto Meissner	63
CAPITULO IV. Resultados y discusión	67
IV.1 Introducción	69
IV.2 Superconductividad a 90 K	70
IV.3 Transporte eléctrico y temperatura	72
IV.4 Localización y superconductividad	78
IV.5 Estructura y superconductividad	82
CONCLUSIONES	87
APENDICE A. Resistencia a 4 terminales	91
APENDICE B. Artículos publicados	99
REFERENCIAS	111

Agradecimientos.

Quiero mencionar aquí a aquellas personas que de alguna forma influyeron en la elaboración y conclusión de este trabajo.

A mi director de tesis, Dr. Roberto Escudero por haberme iniciado en el estudio de la Física de bajas temperaturas y por sus Invaluables enseñanzas.

A mis sinodales: Dr. Julio Rubio, Dr. Héctor Riveros, Dr. Rubén Barrera y M. en C. Raúl Wayne por la revisión del trabajo.

A dos espléndidas profesionales: Dra. Julia Taglieña por el apoyo, sugerencias y discusiones en la elaboración de esta tesis; por su valiosísima amistad, siempre jocososa. Dra. Ma. Eugenia López por la confianza e ideas en el trabajo de laboratorio; por su notabilísimo entusiasmo y compañerismo.

A todos mis cuates, por compartir su enorme talento y profunda amistad.

Al personal y directivos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y en especial a todos los integrantes del grupo de Investigación de Superconductividad de Alta Temperatura, por el apoyo recibido durante toda la ejecución de este trabajo. Finalmente a la UNAM, por mi formación académica.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Decir en Física que una magnitud es infinita o cero es siempre un concepto difícil de entender. Hace algunos años, en un experimento demostrativo se indujo una corriente eléctrica en un material en forma de anillo. Un año después se encontró que la corriente seguía fluyendo; y aún más, ésta no había decrecido por ninguna cantidad medible I . El secreto de este fenómeno es por supuesto que el material es enfriado por debajo de una "temperatura de transición", característica de ciertos materiales, en la cual el comportamiento electrónico normal cambia dramáticamente a un estado de resistencia eléctrica cero. A este fenómeno se le llama superconductividad.

La superconductividad es uno de los fenómenos que causa más admiración en la Física del Estado Sólido; desde su descubrimiento a principios de siglo ha causado interés por conocer sus propiedades y sus posibles aplicaciones tecnológicas.

El entendimiento del origen de la superconductividad ha probado ser uno de los problemas más difíciles para los físicos teóricos; transcurridos aproximadamente cincuenta años, en que se conocían ya las propiedades básicas, se tuvo una explicación teórica sorprendente: los electrones del material, al llegar a la temperatura de transición, espontáneamente se aparean contradiciendo lo esperado eléctricamente, ayudados por la red cristalina, y son los pares los que fluyen sin encontrar ninguna resistencia en el material. Para quien incurriera en este apasionante tema, las propiedades magnéticas de la superconductividad pueden parecerle aún más espectaculares, por ejemplo el famoso efecto Meissner que describe como un superconductor se convierte en un "espejo magnético".

Debido a que el fenómeno parecía sólo suceder a muy bajas temperaturas y por lo tanto ser incosteable económicamente para auténticas aplicaciones tecnológicas,

además de ya tener una explicación comprensible de su mecanismo, había pasado a formar parte de un buen ejemplo de libros de texto de Física y toda la excitación que surgió con el descubrimiento del fenómeno se había perdido paulatinamente.

Solamente hacia finales de 1986 la superconductividad vuelve a conectar a la comunidad científica. En febrero de 1987 algunos grupos reportan simultáneamente haber encontrado materiales superconductores con temperaturas de transición lo suficientemente altas como para poder ser alcanzadas con nitrógeno líquido. El impacto ha ocasionado una rápida respuesta, a nivel mundial, para incorporarse a trabajar en uno de los más fascinantes tópicos de la frontera del conocimiento de la Física del Estado Sólido: Superconductividad de Alta Temperatura de Transición.

Estos nuevos materiales son óxidos cerámicos y por sus características son considerados una nueva clase de superconductores. Esto ocasiona una descripción cuidadosa de las propiedades fundamentales y de las implicaciones tecnológicas, y vuelve a ser un reto la comprensión de los mecanismos en estos materiales. El efecto Meissner, que antiguamente solo algunos tuvieron el privilegio de observarlo, ahora puede mostrarse en la mesa de un salón de conferencias. Así, una nueva etapa en la Investigación en Física ha comenzado, muchas preguntas surgen y las respuestas aún no son del todo claras.

El presente trabajo, sin pretender dar una idea completa del problema, es una contribución a un campo de la Física muy extenso.

Contenido. En esta tesis se reportan algunos de los trabajos pioneros de superconductores de Y-Ba-Cu-O hechos en el IIM-UNAM.

En el Capítulo I se encuentran los antecedentes experimentales y teóricos para entender el fenómeno de superconductividad.

En el Capítulo II se hace una revisión del estado del arte en superconductores cerámicos de tierra rara-Ba-Cu-O, que permite familiarizarse con la superconductividad de alta temperatura.

En el Capítulo III se ilustran los métodos de preparación y caracterización de superconductores: el método de reacción de estado sólido, el método de medición de resistencia vs. temperatura y el método de difracción de rayos x en polvo.

En el capítulo IV se reportan los resultados más sobresalientes en cuanto al efecto de las variables críticas del proceso de preparación sobre las propiedades de

transporte y estructurales de materiales superconductores. Aunque ahora la mayor parte de estos resultados se han comprendido, en las etapas iniciales de la investigación fueron esenciales para conseguir un proceso que diera muestras reproducibles y de buena calidad; para poder incorporarse a un campo de reciente apertura y con perspectivas de un gran desarrollo.

El trabajo se complementa con dos apéndices. En el A se discute la técnica de medición de resistencia eléctrica a 4 terminales con el propósito de justificar una medición confiable de la dependencia de la resistencia con la temperatura y por lo tanto del valor de la temperatura de transición. En el B se encuentran las reproducciones de sobretiros de los primeros artículos publicados.

Espero que la motivación sea justificada y este trabajo permita dar una idea global del problema de superconductividad de alta temperatura para información o para emprender estudios posteriores.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

I.1 Introducción

I.2 Fenomenología

I.2.1 Resistividad cero y temperatura crítica

I.2.2 Propiedades magnéticas

I.2.3 Propiedades termodinámicas

I.2.4 Brecha energética

I.2.5 Efecto isotópico

I.3 Modelo microscópico

ANTECEDENTES.

I.1 Introducción

El comportamiento físico de los materiales se describe por medio de una variedad de propiedades: eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas, las cuales están determinadas por la estructura electrónica y cristalina del material.

Las propiedades de transporte eléctrico dividen a los materiales en conductores, semiconductores y aislantes principalmente⁽¹⁾. Sólo ciertos materiales son superconductores, fenómeno que aparece cuando el material es enfriado a bajas temperaturas.

Las características de este nuevo estado del material hacen que transcurriera medio siglo, desde su descubrimiento en 1911⁽²⁾, para formalizar un modelo microscópico⁽³⁾, el cual explica cuantitativamente el estado superconductor.

En las próximas secciones se presentan los principales fenómenos del estado superconductor y una breve descripción del modelo microscópico.

1.2 Fenomenología

El fenómeno de superconductividad se conoce desde principios de siglo; desde entonces se ha avanzado en definir sus propiedades experimentales características, tales como que el fenómeno aparece por debajo de una temperatura crítica, los efectos asociados con la expulsión de campo magnético menor que un valor crítico, el cual se relaciona con una corriente crítica. La transición al estado superconductor es una transición de fase. En elementos superconductores es característica la evidencia de una brecha energética. Para algunos superconductores se observa que la temperatura de transición al estado superconductor tiene una dependencia con la masa isotópica que constituye al material.

Estas propiedades experimentales proveen las más esenciales características del estado superconductor. Al mismo tiempo se desarrollaron teorías fenomenológicas, que explican parcialmente la superconductividad. La discusión más detallada de esta fenomenología se encuentra en las secciones siguientes.

1.2.1 Resistividad cero y temperatura crítica

El estudio del comportamiento eléctrico de un material en función de la temperatura provee de cierta información acerca de su estructura electrónica. La dependencia de la resistividad eléctrica como función de la temperatura por ejemplo en un semiconductor, consiste en el aumento exponencial de la resistividad conforme disminuye la temperatura. En un conductor su dependencia es lineal y siempre disminuye cuando la temperatura decrece (fig. 1.1 curva a). Cuando la temperatura es del orden de un décimo de la temperatura de Debye, característica de cada material, la resistividad varía como T^5 o T^3 . La dependencia explícita es:

$$\rho = \rho_0 + \rho_D \quad 1.1$$

en donde ρ_0 es una contribución independiente de la temperatura y se debe a

Imperfecciones de la red cristalina, vacancias, fronteras de grano e impurezas. El término ρ_d proviene de que la energía térmica causa vibraciones atómicas de la red, los iones se mueven alrededor de su posición de equilibrio e interactúan con los electrones de conducción y es una contribución dependiente de la temperatura. En el caso de un conductor libre de imperfecciones $\rho_D=0$ para cualquier temperatura y entonces $\rho=0$ para $T=0$ K.

El comportamiento del transporte eléctrico de semiconductores y metales queda descrito por modelos teóricos, los cuales parten de que la conducción es por electrones individuales. Estos modelos se encuentran discutidos mas ampliamente en libros de estado sólido, no es de interés discutirlos en este trabajo.

En algunos materiales se presenta el fenómeno de superconductividad: La resistividad d.c. del material se vuelve cero para temperaturas mayores de cero kelvin (fig.1.1 curva b). La dependencia de la resistividad como función de la temperatura es lineal y cuando la temperatura alcanza un valor crítico la resistividad cae abruptamente hasta cero. La temperatura a la cual esto ocurre se llama temperatura de transición o temperatura crítica T_c y se entiende como la máxima temperatura a la cual el material está en estado superconductor.

La transición del estado normal al estado superconductor, en materiales de alta pureza y homogeneidad, se realiza en un intervalo de temperatura del orden de unos cuantos millikelvin, esto indica que la transición se lleva a cabo por un pequeño gasto de energía por electrón, del orden de 10^{-7} eV.

Este nuevo estado del material de resistividad esencialmente cero a d.c. y bajas frecuencias (a frecuencias altas la resistividad es la misma que en el estado normal⁽⁴⁾) se debe a un cambio en la estructura electrónica del material. Para explicar este estado de resistencia cero se han propuesto diferentes modelos, los cuales se basan en un cambio en la estructura electrónica del material, los mas sobresalientes se discuten en esta sección.

Se propone un modelo de dos fluidos⁽⁵⁾ en el que la densidad total de electrones se divide en dos tipos. Uno corresponde a los superelectrones y para $T < T_c$ fluyen en el material sin encontrar resistencia. Los electrones restantes son electrones

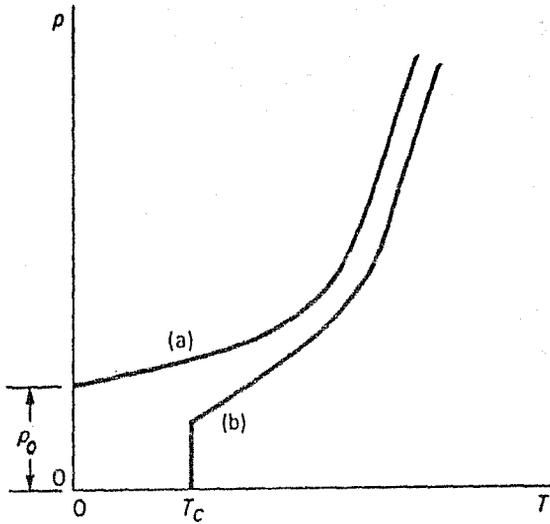


fig.I.1 Gráfica de ρ vs. T para metal y un material superconductor. La curva (a) corresponde al metal (ver el texto); cuando el material presenta superconductividad la resistencia cae abruptamente en un rango de temperatura de milikelvin y es cero a T_c , curva (b).

normales y para temperaturas menores que T_c la cantidad de estos disminuye y es cero a $T=0$ K, es decir que todos los electrones del material son superelectrones. En otro modelo se propone que la estructura de estos superelectrones es aquella en que los electrones se mueven por pares⁽⁶⁾. Se muestra que las interacciones de un electrón con las vibraciones de la red pueden producir una interacción neta atractiva entre un par de electrones. En el caso de una interacción atractiva se considera que esta sea una interacción indirecta a través de la polarización de la red iónica ocasionada por un electrón individual, ignorando la interacción coulombiana entre electrones. Estos electrones apareados no pueden moverse libremente ya que están ligados uno con el otro y existe un solo estado de energía para todos los pares. Cuando se induce una corriente eléctrica en un superconductor, los pares son forzados a moverse en la misma dirección de la corriente, los cuales tienen una longitud de onda tal que el arreglo periódico de la red no produce resistencia. El costo de energía necesario para romper un par, debido a defectos cristalinos o impurezas, es mayor que la energía resultante de la colisión, entonces el par no se rompe y se conserva el estado de resistividad cero. Para temperaturas mayores la agitación térmica de los electrones tiende a romper el par. La temperatura que hace que todos los pares se rompan es $\approx T_c$. Este concepto de pares electrónicos es el antecedente más claro del modelo microscópico (sec.1.3).

Para los elementos que presentan superconductividad el de mayor temperatura es el Nb con $T_c=9.2$ K y actualmente el de menor es el W con $T_c=0.01$ K. Para los elementos que son superconductores es interesante notar que un buen conductor eléctrico a temperatura ambiente (Cu, Ag, Au) no es superconductor a bajas temperaturas y en cambio semimetales o semiconductores pueden ser superconductores (Pb, Sn, In).

Dado que en los elementos superconductores no se puede tener superconductividad a temperaturas mayores de 10 K la búsqueda de mayores temperaturas de transición debe realizarse en aleaciones y compuestos.

Para aleaciones de metales de transición pueden obtenerse temperaturas de transición hasta de 14 K (i.e. Mo-Tc⁽⁷⁾). Para compuestos superconductores se conoce que sus propiedades dependen fuertemente de la estequiometría⁽⁸⁾. Para el sistema Nb-Ce

se puede tener la composición Nb_4Ge con $T_c = 6$ K y por técnicas de enfriamiento rápido se obtiene Nb_3Ge con $T_c = 17$ K. De hecho hasta el año de 1986 el compuesto de mayor T_c es el Nb_3Ge en película delgada con 23.1 K⁽⁸⁾.

La propiedad de resistencia cero del estado superconductor no corresponde al caso de un conductor ideal. El comportamiento diferente ante un campo magnético externo hace considerar a la superconductividad un nuevo estado del sólido. Las propiedades magnéticas de un material superconductor se discuten a continuación.

1.2.2 Propiedades magnéticas

La respuesta de un material superconductor a campos magnéticos externos define nuevas propiedades. Si un material está en estado superconductor, a temperaturas menores que T_c , y se le aplica un campo magnético $H > H_c$ entonces se rompe el estado superconductor y se le fuerza a regresar al estado normal. La cantidad H_c depende de la temperatura, de la muestra y de su geometría. Conforme la temperatura disminuye el campo magnético aplicado necesario para romper el estado superconductor aumenta hasta un valor H_0 para $T \sim 0$ K, la dependencia es:

$$H_c/H_0 = 1 - (T/T_c)^2 \quad 1.2$$

Se observa también un límite en la cantidad de corriente que puede transportar un superconductor; ese valor límite es llamado densidad de corriente crítica J_c . Cuando la corriente inducida al superconductor es mayor que J_c entonces el material regresa al estado de conducción normal.

Para campos magnéticos menores que H_c el material se conserva en estado superconductor, de hecho el campo magnético no penetra en el material salvo en una lámina superficial delgada; el grosor de esta lámina es llamada la profundidad de penetración λ .

Efecto Meissner. El proceso para observar que el campo magnético $H < H_c$ no penetra en el superconductor puede realizarse de dos formas. Para esto se considera un material en forma de esfera, como se ilustra en la fig.1.2.

En el primer caso se tiene un superconductor a una temperatura mayor que T_c sin campo magnético externo, se le lleva a una temperatura menor que T_c y en el estado superconductor se le aplica un campo magnético externo $H < H_c$ y se observa que el campo no penetra en el superconductor de manera que al quitar el campo H el material no queda magnetizado.

En el segundo caso el superconductor está a una temperatura mayor que T_c en presencia de un campo magnético externo $H < H_c$ y el campo penetra en el material. En seguida se le lleva al estado superconductor, bajando la temperatura, y entonces se observa que el campo H es expulso del material, el cual no queda magnetizado al quitar el campo.

Esta propiedad se conoce como efecto Meissner⁽⁹⁾ y es diamagnetismo perfecto y no depende del orden seguido para llegar a las condiciones finales. La respuesta diamagnética del superconductor depende críticamente de los valores presentes del campo magnético y de la temperatura, no de la forma en que se llega a esos valores. Para explicar este efecto se puede considerar un material, por ejemplo en forma de cilindro, en estado superconductor y se le aplica un campo magnético $H < H_c$ paralelo a su eje longitudinal; entonces se induce una corriente eléctrica de apantallamiento tal que genera un campo magnético H que cancela exactamente dentro del material al campo aplicado. Por lo tanto el campo magnético neto dentro del superconductor es cero. Entonces la susceptibilidad magnética

$$\chi = M/H = -1, \quad 1.3$$

en donde M es la magnetización. Por lo tanto el superconductor posee una magnetización negativa.

Sin embargo el campo magnético penetra una distancia finita dentro del superconductor, para conocer esta cantidad se sugiere⁽¹⁰⁾ que el comportamiento eléctrico de un material en estado superconductor queda descrito por

$$\Lambda \, d/dt (J) = E, \quad 1.4$$

en donde J es la densidad de corriente superconductor, E el vector eléctrico y

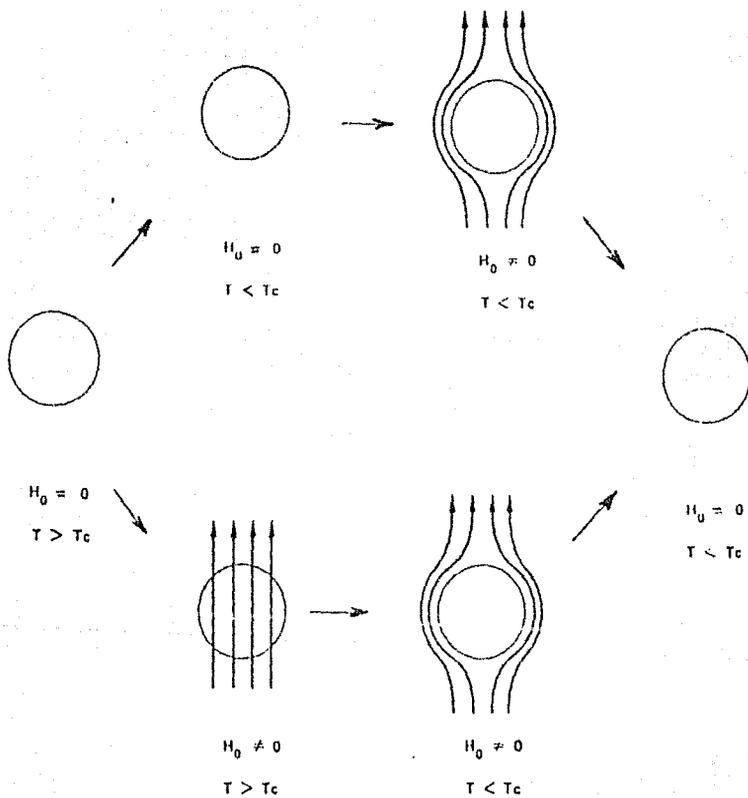


Fig.I.2 El efecto Meissner es la cancelacion del campo magnético aplicado H_0 dentro de la muestra y sólo depende de los valores actuales de campo y temperatura.

$\Lambda = m / ne^2$, en donde n es la densidad de electrones por unidad de volumen, m la masa y e la carga del electrón, respectivamente.

Entonces el comportamiento magnético se describe por la relación:

$$\nabla^2 H = (1 / \mu_0 \Lambda) H, \quad 1.5$$

con μ_0 la permeabilidad del vacío. De manera que la distribución de campo magnético dentro del superconductor, cuando este es aplicado paralelo a la superficie es:

$$H(x) = H_0 \exp^{-x/\lambda}, \quad 1.6$$

con $\lambda = 1 / \mu_0 \Lambda$ la profundidad de penetración y H_0 el valor del campo en la superficie. Esto muestra que el efecto diamagnético es independiente del camino seguido (fig.1.2) debido a que el campo no se cancela exactamente en la lámina λ , pero dentro de ella , esto es en el cuerpo, el campo es cero.

En una modificación de la ecuación 1.4 para la densidad de corriente⁽¹¹⁾ se introduce la idea que la densidad de superelectrones no cambia abruptamente con la posición, sino que solo puede cambiar apreciablemente en un intervalo de distancia finito ξ , llamado longitud de coherencia.

Entonces el comportamiento de un superconductor en presencia de un campo magnético es que el campo penetra una profundidad λ dentro del material y entonces el número de superelectrones por unidad de volumen se incrementa desde un valor cero en la superficie hasta un valor ξ en la región donde $H(x) = 0$.

Superconductores tipo I y tipo II. Los materiales superconductores se pueden dividir en dos tipos, dependiendo de la manera en que se comportan en presencia de un campo magnético. Esta distinción se puede obtener a partir de la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau⁽¹²⁾, en la cual se provee un parámetro κ definido por el cociente de las longitudes características superconductoras:

$$\kappa = \lambda / \xi, \quad 1.7$$

con el cual se encuentra una distinción precisa entre los dos tipos de superconductores: si $\xi \gg \lambda$ es tipo I y si $\lambda \gg \xi$ es tipo II, para cualquier $T < T_c$.

Se parte del concepto de orden a largo alcance, introduciendo una función Ψ tal que Ψ^2 puede considerarse como la densidad de electrones superconductores. Ψ es una

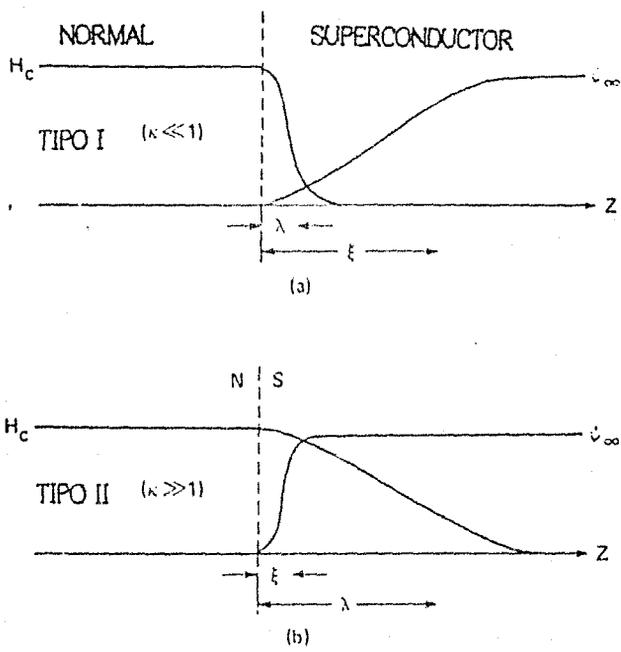


fig.I.3 Los valores de las longitudes características ξ y λ definen a dos tipos de materiales superconductores. Para $\xi > \lambda$ es tipo I (a) y para $\xi < \lambda$ es tipo II (b).

función de onda macroscópica y es llamada parámetro de orden para los electrones superconductores y se puede considerar como una medida de la condensación o del orden en un superconductor. Para temperaturas cercanas a T_c , la energía libre del sistema puede ser expresada en una serie de potencias del parámetro de orden en términos de Ψ^2 y $\nabla\Psi^2$, este último término se considera como la contribución de la variación espacial de la concentración de los electrones superconductores.

El comportamiento magnético de un superconductor tipo I se caracteriza por la dependencia $M = -H$ hasta un valor crítico H_{c1} , a partir del cual el campo entra en el material, el cual regresa simultáneamente al estado normal. Este comportamiento es típico de los materiales superconductores puros como Pb, Al, etc..

En los superconductores tipo II se observa que la dependencia $M = -H$ es hasta un valor crítico H_{c1} , a partir del cual el campo penetra parcialmente y de manera gradual en un intervalo de valores hasta que se llega a un segundo valor crítico H_{c2} en el cual el campo penetra totalmente y entonces el material regresa al estado normal. Este comportamiento es típico de las aleaciones y compuestos superconductores. De hecho el material se mantiene en estado de superconducción en el intervalo donde penetra parcialmente el campo, de H_{c1} hasta H_{c2} , esto significa que el material tiene una mezcla de regiones normales y superconductoras. Este estado se llama estado mixto.

El estado mixto consiste en dominios de regiones normales que están rodeados de corrientes superconductoras. Estos dominios forman vórtices que apantallan el campo magnético vecino. La forma de estos dominios es cilíndrica y están alineados paralelos al campo magnético aplicado. Cada línea de flujo porta un cuanto de flujo magnético Φ_0 a través del material. Esta constante universal está dada por:

$$\Phi_0 = hc/2e, \quad 1.8$$

donde h es la constante de Planck, c la rapidez de la luz y e la carga del electrón.

Puede observarse en la fig.1.3 que para los superconductores tipo I la longitud de coherencia ξ es mayor que la profundidad de penetración λ . Para los superconductores tipo II se presenta el caso contrario. Ambas longitudes son función de la temperatura y características de cada material.

El efecto Meissner y la resistividad cero son las propiedades básicas de un superconductor. El conocimiento de los fenómenos electrónicos que producen estas propiedades requiere de experimentos adicionales, los más sobresalientes se presentan a continuación.

1.2.3 Propiedades termodinámicas

Experimentalmente se observa que cuando el material pasa al estado superconductor ocurren fenómenos termodinámicos: su energía libre y su entropía son menores y continuas, pero el calor específico, la permeabilidad, compresibilidad, entre otras, presentan una discontinuidad en la transición y por lo tanto se considera una transición de segundo orden. Un ejemplo es la medición del calor específico.

Calor específico. Si se mide el calor específico de una muestra superconductor en ausencia de campo magnético entonces se observa una discontinuidad finita en la temperatura de transición (fig.1.4).

Si se aplica a la muestra superconductor un campo magnético mayor que H_c entonces la medición del calor específico no muestra la discontinuidad y la dependencia para temperaturas menores que T_c es diferente que el caso superconductor (fig.1.4)

Dado que las contribuciones al calor específico C en un material son debidas a la red cristalina C_p y a los electrones de conducción C_e y como la red cristalina no cambia del estado normal al estado superconductor entonces C_p es la misma para los dos estados. Las mediciones experimentales demuestran que el calor específico electrónico de un superconductor debajo de T_c está dado por:

$$C_{es} = \gamma T_c \exp^{-bT_c/T}, \quad 1.9$$

en donde a y b son constantes numéricas y γ es una constante de cada material.

Esta dependencia exponencial implica un mínimo de energía de excitación por partícula de alrededor de $1.5 kT_c$ para elementos superconductores.

Esta contribución electrónica al calor específico es debida a electrones normales en

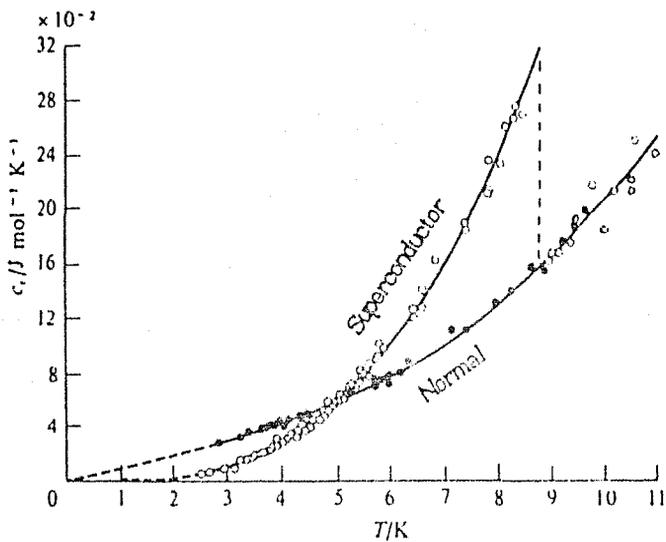


fig.1.4 Gráfica de calor específico vs temperatura para Nb en los estados normal y superconductor, se muestra que las pendientes son finitas en la transición al aproximarsele por encima o por debajo de T_c (ver texto).

el material, los cuales disminuyen debajo de T_c (los superelectrones o pares no son perturbados por las variaciones térmicas) e indica que la energía de condensación es del orden de 10^{-4} eV por electrón.

Adicionalmente el hecho de que el diamagnetismo perfecto es un proceso reversible y que sólo depende de los valores de campo y temperatura justifica la aplicación de la termodinámica en equilibrio, para derivar expresiones acerca de la naturaleza de la transición superconductor.

Entropía. Se define la energía libre de Gibbs para describir al fenómeno debido a que se obtienen directamente variables tales como la entropía. Se encuentra que la energía libre superconductor es menor que la normal⁽¹³⁾ y es de la forma:

$$G_s (0, T) = G_n (0, T) - H_c^2 / 2\mu_0 , \quad 1.10$$

en donde $H_c^2 / 2\mu_0$ es la energía de condensación que el material gana al pasar al estado superconductor; con μ_0 la permitividad del vacío. Como la entropía está dada por :

$$S = (- \partial G / \partial T)_H , \text{ entonces } S_s = S_n - (dH_c / dT) (H_c / \mu_0) , \quad 1.11$$

en donde S_s es la entropía del estado superconductor y S_n la entropía del estado normal. A partir de la dependencia de H_c con la temperatura (ec.1.2) se obtiene que dH_c / dT siempre es negativa, por lo tanto la entropía del estado superconductor siempre es menor que la del estado normal debajo de T_c . Entonces el estado superconductor es un estado de mayor orden que el estado normal.

Se puede decir que la transición superconductor es una transición de fase que involucra el efecto colectivo de los electrones para dar un estado mas ordenado y de orden de largo alcance, el cual desaparece al aumentar la temperatura por arriba de T_c , debido a que las fluctuaciones térmicas son mayores. Existe un parámetro que es la temperatura que al tomar el valor crítico T_c , para $H=0$, ocurren singularidades en propiedades como la resistividad y el calor específico entre otras.

La transición superconductor es una transición de 2º orden porque aparecen correlaciones de largo alcance, no existe calor latente ni histéresis y es una fase ordenada. Entonces se puede caracterizar por un parámetro de orden diferente de cero, este parámetro es la función ψ de la teoría de Ginsburg-Landau (sec.1.2.2) y puede demostrarse⁽¹⁴⁾ que es proporcional al parámetro brecha energética.

1.2.4 Brecha energética

La energía de excitación observada en mediciones calorimétricas se relaciona con los resultados espectroscópicos en la región $h\nu \sim kT_c$, con h la constante de Planck y ν la frecuencia: absorción electromagnética en aluminio⁽¹⁵⁾, absorción en radiación infrarroja para plomo⁽¹⁶⁾ y tunelaje electrónico en juntas de aluminio-plomo⁽¹⁷⁾. Estos resultados experimentales pueden ser interpretados en términos de una brecha de energía de tres a cuatro veces kT_c .

El origen de la brecha de energía Δ se debe al comportamiento de los electrones en el material cuando pasa al estado superconductor. Esta brecha separa el condensado de electrones superconductores de los electrones normales y su magnitud depende de la temperatura (fig.1.5); para los elementos superconductores se encuentra⁽¹⁸⁾ que

$$2\Delta(T = 0) / kT_c = 3.5. \quad 1.12$$

La brecha energética se forma alrededor a la superficie de Fermi y es una característica básica del estado superconductor, no puede contener niveles de energía y depende de la estructura electrónica del material, a diferencia de un semiconductor cuya brecha se origina por la estructura cristalina y se la puede poblar de estados introduciendo impurezas en el material.

Los resultados espectroscópicos dan una energía 2Δ y los calorimétricos Δ por partícula, esto es consistente si las excitaciones en las mediciones espectroscópicas son producidas por pares. Esto concuerda con los experimentos de cuantización de flujo (ec.1.8) en donde se observa una dependencia de dos veces la carga del electrón y con el modelo de pares electrónicos⁽⁶⁾ para el estado de resistencia cero. Para conocer el fenómeno responsable de la Interacción electrónica es necesario un experimento adicional. En seguida se presenta el efecto isotópico, el cual resalta la

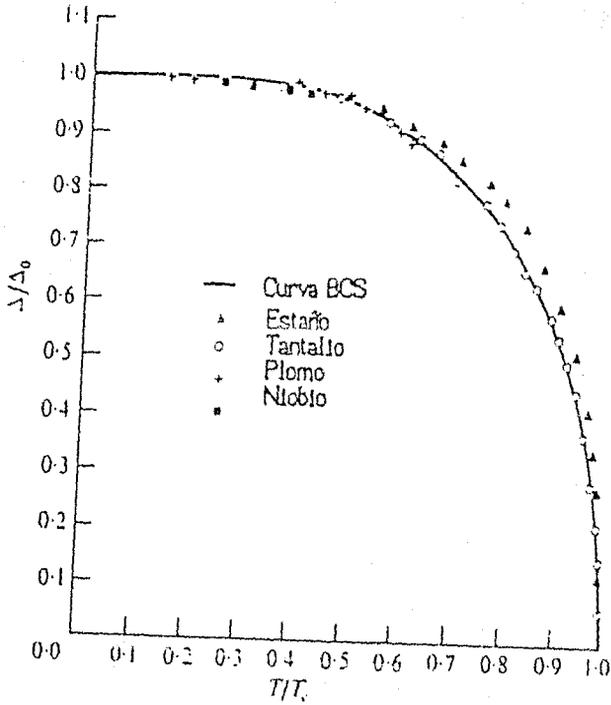


fig.1.5 Variación de la brecha energética con la temperatura, normalizada con su valor a 0 K, para Sn, Ta, Pb y Nb. La línea continua corresponde al cálculo BCS.

Importancia de las vibraciones de la estructura cristalina del material para el fenómeno superconductor.

1.2.5 Efecto Isotópico.

Aunque la red cristalina de un material no cambia cuando pasa al estado superconductor se observa una dependencia de la temperatura de transición con la masa del isótopo con que esta constituida la muestra.

A partir de datos experimentales se encuentra la relación de la temperatura de transición de muestras hechas del mismo metal pero con diferentes promedios de masas isotópicas⁽¹⁹⁾ y se encuentra que es de la forma:

$$T_c M^\alpha = \text{cte.} , \quad 1.13$$

en donde M es la masa del isótopo y el valor de $\alpha \sim 1/2$.

Este resultado está en concordancia con las predicciones de interacciones electrónicas mediadas por fonones, lo que indica que el mecanismo de superconducción se debe a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red (fonón), causantes de la resistividad eléctrica. Así se concluye que la interacción electrón-electrón mediada por fonón está ligada con la aparición del estado superconductor.

Con esto termina la presentación de los principales fenómenos del estado superconductor y en la siguiente sección se desarrolla una breve descripción del marco teórico, en el cual se calculan los parámetros fenomenológicos así como la justificación teórica de los procesos que los producen.

I.3 Modelo microscópico.

Hacia finales de los años cincuenta se publica un modelo microscópico que explica el origen del fenómeno de la superconductividad. El antecedente de este modelo microscópico, conocido como teoría BCS⁽³⁾ (Bardeen, Cooper y Schrieffer) es que la superconductividad se debe a un cambio en la estructura electrónica del material. La técnica que se utiliza en esta teoría es segunda cuantización, este formalismo puede ser consultado en textos de superconductividad^(12,20) preparados para especialistas en ésta área. A continuación se describe en forma cualitativa los principios físicos, enfatizando el aspecto fenomenológico y los resultados más sobresalientes.

Pares de Cooper. La resistividad eléctrica en un material se debe a que las vibraciones atómicas y las impurezas interactúan con los electrones de conducción, y, al ser dispersados, puede ser excitado un modo de vibración de la red y como este movimiento está cuantizado entonces sucede la emisión o absorción de fonones. La idea básica de considerar a los superelectrones como pares de electrones es que una atracción débil pueda ligarlos.

Se considera un modelo de dos electrones, interactuando entre sí, sumados al mar de Fermi a $T=0$ K. Para este sistema se obtiene que el estado mas bajo de energía es aquel que tiene momento total cero debido a que el par se compone de electrones de momento y espín iguales y opuestos. Es decir se toma en cuenta que un electrón individual $k_1 = K \uparrow$ (momento K y espín hacia arriba) se correlaciona con otro $k_2 = K \downarrow$, de manera que el electrón k_1 emite un fonón de momento q y frecuencia ω_q ($k_1 - q = k'_1$) que es absorbido por un segundo electrón k_2 ($k_2 + q = k'_2$) y por lo tanto $k_1 + k_2 = k'_1 + k'_2$ y el momento neto del par se conserva, este par de electrones es llamado par de Cooper⁽²¹⁾. El potencial de interacción que caracteriza la energía para dispersar un par de momento k_1, k_2 a otro de momento k'_1, k'_2 es aproximado a una constante ($-V$) para estados de energía $\hbar\omega_q$ alrededor de la energía de Fermi (ϵ_F) y es cero en cualquier otro caso. Se considera también como el límite débil de acoplamiento del par $N(\epsilon_F)V \ll 1$.

En donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π y $N(\epsilon_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi.

Origen de la Interacción atractiva. La Interacción coulombiana de un par de electrones es repulsiva y solo sucede una Interacción atractiva si se toma en cuenta el movimiento de los iones. La idea es que el primer electrón polariza el medio, atrayendo iones, y el exceso de carga positiva atrae al segundo electrón. Dando así una Interacción neta atractiva entre electrones. Si esta Interacción es mayor que la coulombiana entonces el potencial de Interacción es negativo; esto muestra la importancia de la Interacción electrón fonón porque si el electrón k_1 es dispersado a k'_1 se emite un fonón de momento $q = k_1 - k'_1$ y de manera simultánea es absorbido por el segundo electrón k_2 que se dispersa al estado k'_2 . Entonces se demuestra que la Interacción es atractiva ($-V$) si la energía del estado inicial ϵ_{k_1} es del orden de la energía del estado final $\epsilon_{k'_1}$, implica una emisión/absorción de un fonón de energía $\hbar\omega_q$ y entonces ambos electrones están cercanos a la superficie de Fermi.

El estado base. En la teoría BCS se propone una función de onda para más de dos electrones, de manera que los N electrones del sistema están apareados a $T=0$ K, la cual se construye tomando en cuenta la probabilidad de que el estado de un par $(k \uparrow, -k \downarrow)$ esté ocupado y se forma sumando las $N/2$ probabilidades de los estados de ocupación.

El Hamiltoniano de apareamiento. Se propone un Hamiltoniano del estado base que incluya los términos importantes para el fenómeno y omita los términos no relevantes, como las contribuciones de electrones no apareados, debido a que su valor esperado es cero en el estado base. El término de Interacción contiene la Información de la dispersión de un estado ocupado $(k \uparrow, -k \downarrow)$ a otro estado vacío $(L \uparrow, -L \downarrow)$. Este término no contribuye a la energía en el estado normal del material y queda explícito que para $T=0$ K están todos los estados vacíos o llenos. En el estado base todos los electrones forman pares de Cooper. Para temperaturas $0 < T < T_c$ la contribución a la energía es diferente de cero, debido a que la función de distribución de Fermi está suavizada.

De este Hamiltoniano se obtienen términos como la energía de excitación de los pares y un parámetro llamado brecha energética, que ya ha sido mencionado. Se encuentra que sólo se pueden producir excitaciones de un par del estado base con un gasto finito de energía, llamada brecha energética. Esta brecha de energía se evalúa con una condición de autoconsistencia y aparece porque un par individual no puede ser roto sin este gasto de energía.

El potencial de interacción $V(k, L)$ se iguala a $-V$ si la energía de la partícula sencilla es cercana a la energía de Fermi, esto es, menor que $\hbar\omega_q$. También se considera el caso isotrópico en la esfera de Fermi y se reemplaza la densidad de estados dependiente de la energía por su valor en la superficie $N(\epsilon_F)$ y entonces la brecha resulta ser una constante Δ , la cual describe un solo estado cuántico para el sistema formado por la superposición del conjunto de muchos electrones con varias ocupaciones de un electrón. El valor de la brecha para $T=0$ K es:

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp \left[-1/N(\epsilon_F)V \right], \quad 1.14$$

esto resulta de considerar la energía $\hbar\omega_q = \hbar\omega_D$ con ω_D la frecuencia de Debye y el límite de acoplamiento débil, para superconductores típicos $N(\epsilon_F)V \sim 0.3$.

Energía del estado base. La energía más baja del sistema es aquella en que el momento de cada par es el mismo: $k + L = q$. Para $q=0$ significa que cualquier estado $k\uparrow$ está ocupado entonces $-k\downarrow$ también y no puede haber un flujo neto de corriente; el caso contrario para q distinto de cero representa estados con un flujo neto de corriente. La diferencia del valor esperado de energía del estado base superconductor y del estado normal queda en términos de Δ , V y $N(\epsilon_F)$ y resulta que la energía interna del sistema es menor que para el estado normal.

Temperatura finita. Para temperaturas mayores de cero kelvin y menores que T_c la energía de excitación de pares disminuye debido a que el sistema gana energía térmica y algunos electrones apareados ahora actúan como electrones libres. Para describir este proceso se introduce la función de distribución de Fermi referida a excitaciones de pares y entonces la brecha de energía es función de la temperatura. Esto permite encontrar relaciones que describan al estado superconductor.

Temperatura crítica. La expresión para la temperatura de transición a $H=0$ es:

$$kT_c = 1.33 \hbar \omega_D \exp \left[-1 / N(\epsilon_F) V \right], \quad 1.15$$

esta relación indica la dependencia de T_c con la densidad de estados en el metal normal y es consistente con los siguientes resultados experimentales:

- Como $\omega_D \propto M^{-1/2}$, entonces explica la dependencia de T_c con la masa isotópica.
- Explica cualitativamente por qué metales, aleaciones y compuestos con alta densidad de estados a nivel de Fermi tienen alta T_c .

Brecha energética. Combinando las ecuaciones 1.14 y 1.15 se encuentra que:

$$2\Delta(0) / kT_c = 3.53, \quad 1.16$$

la cual concuerda con los resultados experimentales en elementos⁽¹⁸⁾.

La dependencia con la temperatura es:

$$\Delta(T) / \Delta(0) = 1.74 \left[1 - T/T_c \right]^{1/2}, \text{ para } T \sim T_c. \quad 1.17$$

La dependencia exacta se compara con los resultados experimentales en la fig.1.5.

Campo magnético. Para el campo crítico a bajas temperaturas se encuentra:

$$H_c(T) / H_c(0) = 1 - 1.06 \left[T/T_c \right]^2, \quad 1.18$$

que es muy similar a la ecuación 1.2, la cual se obtiene empíricamente.

Propiedades termodinámicas. Para el calor específico predice una discontinuidad, a campo magnético cero, cercana a T_c :

$$(C_s - C_n) / C_n = 1.43. \quad 1.19$$

El calor específico electrónico a bajas temperaturas es:

$$C_s / \gamma T_c = 1.34 \left[\Delta(0) / T \right] \exp \left[-\Delta(0) / kT \right]; \quad 1.20$$

queda explícita la dependencia exponencial, determinada por la brecha.

Otro resultado es que la energía de amarra del par es del orden de kT_c (10^{-4} eV), suponiendo que el radio del par sea ξ (longitud de coherencia) y que se forma cuando la energía fonónica es menor que $\Delta(0)$. Entonces la longitud de coherencia ξ_0 a $T=0$ K es del orden de 10^{-4} cm, lo que indica que el tamaño del par es mayor que el espaciado medio entre pares. Entonces la condensación coherente es un ordenamiento en el espacio de momento y no en el espacio real (Implica que no puede considerarse como un condensado de Bose) lo que produce un orden a largo alcance y un movimiento coherente (el mismo momento) de todos los pares.

Se pueden puntualizar los aspectos más importantes: 1) La transición superconductor es una transición de 2º orden. 2) El origen de la transición es debida a una interacción de pares de electrones que forman un estado de pares de Cooper en superposición. 3) Aparece una brecha de energía, debida a la condensación de electrones individuales en pares electrónicos, en la superficie de Fermi. 4) La interacción entre pares electrónicos es atractiva, debido al intercambio de fonones y da un orden de largo alcance. 5) Los resultados teóricos están en función de tres parámetros T_c , v_F y γT , los cuales no son calculados de primeros principios sino tomados de resultados experimentales. El único parámetro que se asocia al estado superconductor es T_c , porque γ y v_F son propiedades del estado normal. 6) Debajo de T_c , el parámetro de orden se considera la brecha energética, la cual explica los fenómenos del estado superconductor⁽²²⁾.

Sin embargo la teoría BCS sólo explica materiales superconductores que tienen un acoplamiento débil, lo que predice T_c pequeña. Las principales limitaciones están en materiales con acoplamiento fuerte. Una extensión de la teoría BCS son las ecuaciones de Eliashberg. En estas la idea central es tener una teoría más elaborada que incluya: 1) La dinámica electrónica, como los detalles de la superficie de Fermi. 2) La dinámica de la red, esto es las relaciones de dispersión de fonones. 3) La interacción electrón fonón en detalle.

Esta teoría describe a superconductores con acoplamiento fuerte, que en términos de BCS el parámetro $N(\epsilon_F)V$ es mayor, lo que permite dar valores mayores de 3.5 para la relación de la brecha con la T_c , encontrado en algunos superconductores.

El acoplamiento fuerte puede no provenir del intercambio de fonones, por ejemplo para los materiales que presentan un efecto isotópico casi nulo, $\alpha \sim 0$, (el efecto indica que si $\alpha \sim 1/2$, sec.1.2.5, entonces los electrones están apareados por intercambio de fonones) solo puede ser explicada la superconductividad si se admite que las interacciones entre pares de electrones, que deben resultar atractivas, provienen de otro mecanismo que no sean solamente los fonones existentes en el material.

La teoría BCS provee un fundamento microscópico para una simple explicación fenomenológica de la superconductividad. Las propiedades experimentales características y el modelo microscópico son los antecedentes para explorar los fenómenos superconductores en diversos materiales. En el siguiente capítulo se presenta una revisión del avance en superconductores cerámicos de alta temperatura.

CAPITULO II SUPERCONDUCTORES CERAMICOS

II.1 Introducción

II.2 Estructura cristalina

II.3 Caracterización

II.4 Comparación con la teoría

SUPERCONDUCTORES CERAMICOS.

II.1 Introducción

Desde el descubrimiento de la superconductividad se han hecho intentos para encontrar materiales con más alta temperatura de transición. Estos intentos se extienden a la creación de nuevos materiales, compuestos y aleaciones, que puedan no tener condiciones favorables, desde el marco de la teoría BCS, por ejemplo baja densidad de estados electrónicos (eq. 1.15), para producir superconductividad. Un ejemplo de estos compuestos son los cerámicos.

Los materiales cerámicos contienen elementos metálicos y no metálicos (usualmente oxígeno), los cuales tienen un arreglo atómico particular. La estructura cristalina de estos compuestos es generalmente en forma cúbica con 3 elementos, un catión se coloca en el centro, el segundo en las esquinas y los aniones ocupan posiciones intermedias de manera que la proporción de los tres cumple el número requerido para satisfacer el enlace covalente. Ligeras modificaciones pueden formar distintas estructuras y por lo tanto con diferentes propiedades eléctricas. La estructura cristalina conocida como perovskita está basada en un sistema cúbico, en cuya celda unidad se localizan más de dos iones, un ejemplo es el sistema Ti-Ca-O⁽²³⁾. Se ha encontrado que algunos óxidos presentan superconductividad, aunque es conocido que la oxidación degrada las características de metales y superconductores^(24,25). La mayor parte de los óxidos superconductores son compuestos intermetálicos como:

SrTiO_{3-x} ⁽²⁶⁾, NaWO_3 ⁽²⁷⁾, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ⁽²⁸⁾, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ⁽²⁹⁾.

La temperatura de transición superconductor es de alrededor de 13 K para los sistemas LiTi_2O_4 y $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Este último consiste de elementos que no son metales de transición, no posee una alta densidad de estados electrónicos y el Bi desde el punto de vista químico trabaja con valencia mixta.

Estos materiales dan la base para sintetizar un óxido superconductor formado con metales de transición, los cuales puedan tener valencia mixta, es decir que puedan tomar varios estados de oxidación y varias coordinaciones simultáneamente. Para esto se prueba el cobre (Cu) porque puede tomar varias coordinaciones y tiene interacciones magnéticas débiles, lo que se obtiene es un estado de oxidación +3 en la perovskita LaCuO_3 . Para introducir una oxidación parcial en el Cu se introduce un catión de tierra alcalina, que puede ser bario (Ba), estroncio (Sr) o calcio (Ca). Se encuentra un nuevo óxido de valencia mixta para el sistema: $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{14-\delta}$ ⁽³⁰⁾ y adicionalmente es un compuesto anisotrópico debido al arreglo del oxígeno en una dirección particular.

Bednorz y Muller⁽³¹⁾ investigan el cambio de valencia en los átomos de Cu al cambiar la concentración de Ba y reportan que el sistema $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{15(3-\delta)}$ con $x=1$ y 0.75 presenta superconductividad, con el inicio de la transición a 30 K. Este material presenta una nueva estructura cristalina identificada como perovskita deficiente en oxígeno del tipo K_2NiF_4 ⁽³²⁾ (Fig.11.1) y al someterlo a presiones hidrostáticas externas se observa un aumento de T_c ; por éste efecto es hasta 52 K⁽³³⁾. La presión externa puede simularse al reemplazar el Ba por un ión más pequeño el Sr y se obtiene un aumento de T_c hasta 48 K⁽³⁴⁾ en el sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$, con $x=0.1$. Sin embargo al sustituir el Sr por un ión aún más pequeño, el Ca, se observa una disminución en T_c . Esto sugiere que la reducción de la distancia interatómica, debida al metal alcalino térreo, ya no puede llevar al aumento de T_c en estos óxidos. Entonces la superconductividad a más alta temperatura se intenta lograr en compuestos con estructura diferente.

Wu et al⁽³⁵⁾ posteriormente sintetizan una mezcla de fases de compuestos ABaCuO en donde A son iones isoelectrónicos del La, no magnéticos y con un radio iónico menor (Y, Yb, Lu), con esto se simula una presión interna en el material y se tiene para el sistema $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_{4-\delta}$ una temperatura de transición alrededor de 90 K,

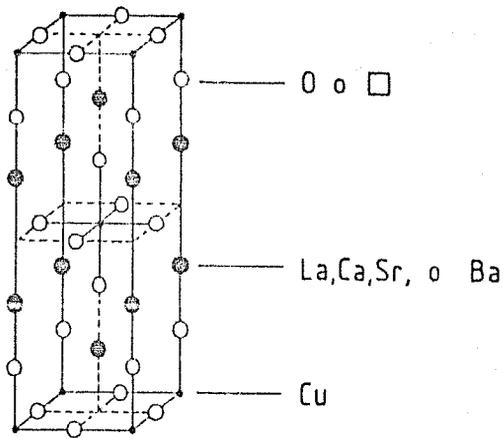


fig.II.1 Estructura del sistema La-Ba-Cu-O, que corresponde al tipo K_2NiF_4 si se sustituye el oxígeno/vacancia por flúor, el lantano o bario por potasio y el cobre por el níquel. gráfica tomada de Z. Phys. B, 66, 141(1987).

con una nueva estructura cristalina diferente de la estructura del compuesto encontrado por Bednorz y Muller.

Debido a que existen reportes de materiales con T_c mayor de 100 K, en compuestos de tierra rara TR-Ba-Cu-O ⁽³⁶⁾, que no son reproducibles entonces se continúa la búsqueda de superconductores a más alta temperatura. Y sólo recientemente se han encontrado materiales reproducibles de más alta T_c en compuestos de Bi ⁽³⁷⁾ y Tl ⁽³⁸⁾, sin embargo éstos no se tratan en el presente estudio.

El sistema $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ es de interés de estudio por su fácil reproducibilidad y porque los mecanismos que provocan superconductividad de alta temperatura son actualmente un misterio. A partir de la próxima sección el trabajo está centrado en definir las características del superconductor Y-Ba-Cu-O.

II.2 Estructura cristalina

La superconductividad a 90 K se describe en términos de una estructura única, representada por el sistema $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, la cual puede verse como tres perovskitas aplastadas, como se observa en la fig. II.2. Esta es una estructura cristalina laminar porque está compuesta de planos de cadenas bidimensionales de Cu(2)-O y planos con cadenas unidimensionales de Cu(1)-O. Existen vacancias en el plano del Y así como en el plano basal. Las vacancias en el plano basal ocasionan una estructura ortorrómbica que es la fase superconductora y cuando estas vacancias están completamente llenas o vacías se tiene una estructura tetragonal, la cual es no superconductora. Los átomos de Ba e Y se ordenan de manera que 2 planos de Ba-O se alternan con un plano de Y en la dirección c. Se considera que las cadenas lineales a lo largo del eje b, entre los planos de Ba-O contienen Cu^{+2} mientras que los planos de cadenas bidimensionales contienen Cu^{+2} , esto produce dos sitios cristalográficos diferentes para el cobre.

El papel de Y y Ba. En la estructura el Y está coordinado con ocho aniones y con una geometría deformada, compensando así que su radio sea pequeño, $Y^{+3} = 1.15 \text{ \AA}$,

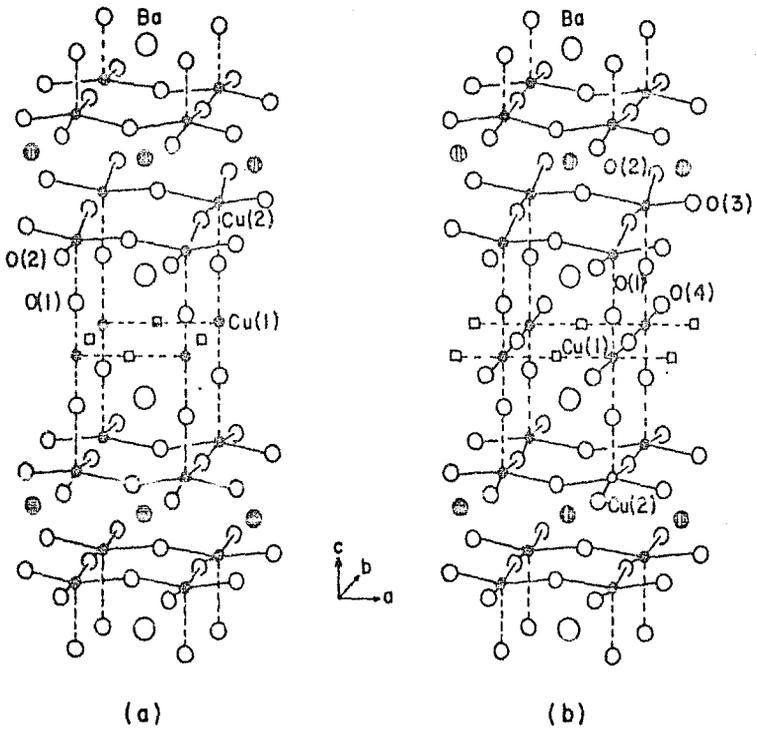


fig.II.2 Estructura del compuesto ortorrómbico $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ (b) superconductor y el compuesto tetragonal $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ (a). tomado de la ref. 39.

y puede sustituirse por tierras raras y se conserva la alta T_c (40), para las cuales se requiere que tengan estado de oxidación +3 para mantener el balance de carga.

El átomo de Ba resulta esencial en la estructura debido a que no puede sustituirse completamente por otro metal alcalino térreo (Ca y Sr) y conservar la estructura ortorrómbica.

El cobre y la valencia mixta. Los iones de cobre de las aristas se consideran Cu^{+2} . Estos cobres son la mayor contribución a la densidad de carga de los planos bidimensionales centrales. El número de coordinación en este caso es cinco.

Los iones de cobre de las esquinas se consideran Cu^{+2} y se sugiere (41) que son el ingrediente debido a la participación del oxígeno, en el proceso de la superconductividad. Estos cobres forman cadenas de Cu-O-Cu y Cu-vacancia-Cu, y la existencia del ión Cu^{+2} en la estructura puede ocasionar el mecanismo de transferencia de carga en una fase de valencia mixta que contenga a Cu^{+2} . El número de coordinación en este caso es cuatro. La ausencia de oxígeno en las cadenas unidimensionales puede actuar como centros atractivos para electrones, que de otra manera están normalmente localizados con los iones de Cu. Es importante el grado de orden de las vacancias en el proceso de superconductividad (39).

La importancia del O. La ocupación de oxígeno en el plano basal es crítica: puede ser casi nula ($O_{6.5}$) y entonces todos los cobres están en Cu^{+2} o totalmente llena (O_8) y entonces todos los cobres están en Cu^{+3} . La ocupación puede ser ~ 50 % ($O_{7.6}$) y entonces la estructura es una perovskita deficiente y ordenada en oxígeno que exhibe una conductividad metálica en el estado normal y presenta resistividad cero a 90 K. En este caso se considera que Cu_3 se divide en $2Cu^{+2}$ y $1Cu^{+3}$ para balancear la carga con $O_{7.2}$, es decir se introducen dos estados de valencia del cobre resultando un estado de oxidación promedio de 2.33. Se considera la existencia de Cu^{+3} y entonces el plano que contiene a éstas cadenas es importante para la superconductividad; sin embargo no es claro cual efecto es más importante: la densidad de Cu^{+3} o el desorden en las cadenas.

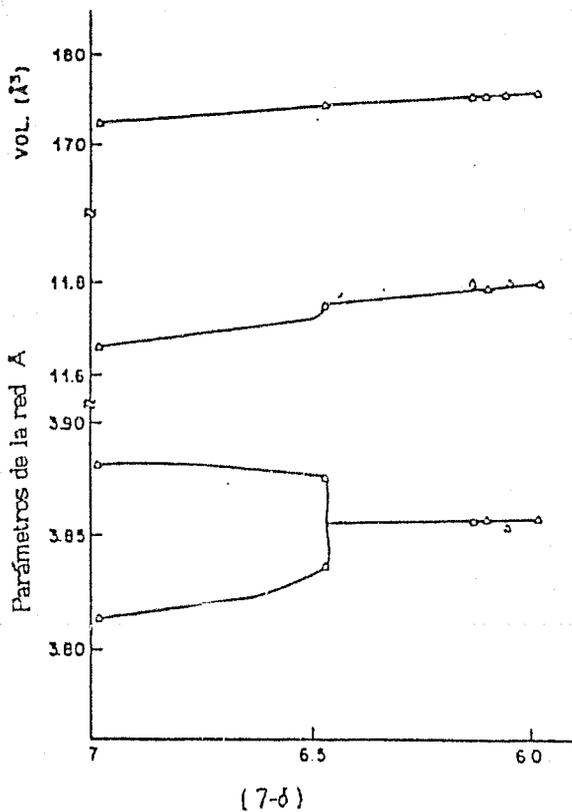


fig.II.3 Gráfica de los parámetros de red a, b y c en función del contenido de oxígeno en $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La estructura ortorrómbica ocurre a $0 \leq \delta \leq 0.5$. tomada de ref.42

II.3 Caracterización

Transición ortorrómbica-tetragonal. La cantidad estequiométrica de oxígeno es variable, depende del proceso de síntesis; de hecho la superconductividad sólo se presenta en un intervalo $.5 \sim \delta \sim 0$ ^(42,43). El contenido y ordenamiento de oxígeno ocasiona un cambio de fase estructural, el material pasa de una estructura ortorrómbica a una estructura tetragonal (fig.II.3). En mediciones más recientes se reporta que para δ ligeramente mayor que .5 se observa superconductividad⁽⁴³⁾. Por argumentos de balance de carga se requiere que ocurra una reducción de los Cu^{+3} al ganar un electrón y convertirse en Cu^{+2} , con esto se pierde la transferencia de carga y la fase no es superconductora. Una forma de obtener muestras con diferente contenido de oxígeno y grado de ordenamiento es por templado, esto provoca un cambio de fase como función de la temperatura. En este caso la transición ortorrómbica-tetragonal ocurre a temperaturas de alrededor de 750°C ⁽⁴²⁾ y es función de la temperatura, cantidad y ordenamiento de oxígeno.

Sustitución de Y. La sustitución del Y por tierras raras (TR) no afecta la superconductividad, con excepción de Ca, Pr, Tb⁽⁴⁰⁾. Como puede verse en la fig.II.4, las medidas de resistividad eléctrica como función de la temperatura no se observan cambios significativos en T_c o en la forma de la curva. Se sabe que las tierras raras +3 tienen momentos magnéticos, lo cual sorprende ya que en un superconductor normalmente debe destruirse el apareamiento y sin embargo no sucede así y no se altera T_c ; en estos materiales la superconducción es por pares electrónicos⁽⁴⁴⁾. En experimentos de susceptibilidad magnética χ como función de la temperatura se observa que en los sistemas TR-Ba-Cu-O⁽⁴⁵⁾, para temperaturas mayores de 100 K, la dependencia $\chi(T)$ sólo es constante para Y y es de la forma de una Ley Curie-Weiss para TR⁺³. A partir de este resultado se calcula el momento magnético para cada compuesto de TR⁺³ y se encuentran valores muy cercanos de los obtenidos para los iones TR⁺³ libres. Se concluye que TR⁺³ es casi libre en la red cristalina y que la interacción es débil como para formar un ordenamiento antiferromagnético. De hecho en algunos casos como el Gd⁽⁴⁶⁾ se observa antiferromagnetismo a bajas temperaturas (2 K). Esto sugiere que el enlace de

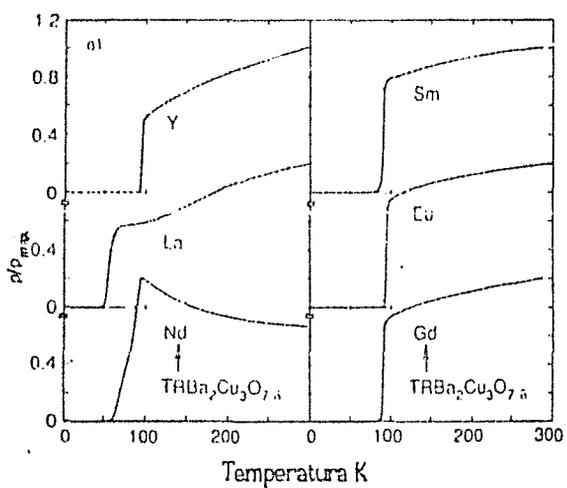
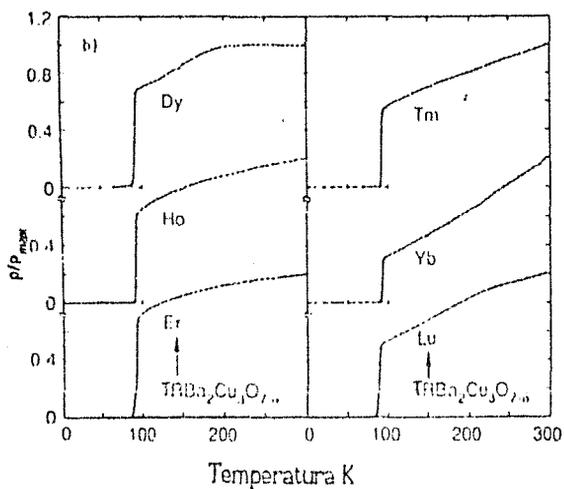


fig.II.4 Gráficas de resistividad vs. T para $(TR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ con TR = Y o tierra rara con excepción de Ce, Pr y Tb. tomada de ref.47.

$TR^{1/2}$ es indirecto con los dos planos de Cu-O y que sólo actúa como cohesión entre las láminas, estabilizando la estructura.

Propiedades magnéticas. Los materiales de 90 K son superconductores tipo II y las longitudes λ y ξ son anisotrópicas, λ/ξ depende de la dirección del campo aplicado. Este comportamiento se debe a la estructura laminar. Dado que las muestras son granulares existe un flujo atrapado por la superficie o defectos y entonces no se forma una distribución de equilibrio. La naturaleza granular de la muestra y la dependencia anisotrópica ocasiona no poder determinar de manera confiable el valor H_{c1} . El valor de H_{c2} se estima como mayor de $100 T^{(48)}$.

$\xi_{\perp} = 7 \text{ \AA}$, $\xi_{\parallel} = 34 \text{ \AA}$, medidas perpendicular y paralela a los planos de Cu-O.

$\lambda_{\perp} = 260 \text{ \AA}$, $\lambda_{\parallel} = 1250 \text{ \AA}$, medidas con la supercorriente fluyendo perpendicular y paralela a los planos de Cu⁽⁴⁹⁾.

Propiedades termodinámicas. La pendiente del campo crítico en función de la temperatura está relacionada con la discontinuidad en el calor específico por:

$$\Delta C = (T_c / 4\pi) (dH_c / dT)^2.$$

Se encuentra que en los materiales de 90 K, en un intervalo de temperaturas cercano a T_c , la pendiente

$$dH_c / dT = 165 \text{ Oe/K}.$$

Esto implica $\Delta C = 19.7 \text{ mJ/cm}^2\text{K}^{(50)}$.

La determinación de γ queda expresada por :

$$\gamma = .0558 (dH_c / dT)^2 = .152 \text{ mJ/cm}^2\text{K}^{(50)}.$$

Entonces la densidad de estados: $N(\epsilon_F) = 3/2 (\pi k)^2 \gamma = 3.4 \text{ estados/eV por celda}$.

Brecha de energía. La espectroscopía de tunelaje es importante entre otras cosas para el establecimiento en detalle del acoplamiento electrón-fonón a través de la relación $\alpha^2 F(\omega)$ y puede revelar información directa acerca de nuevos mecanismos. La brecha Δ se determina con la dependencia $I(V)$ en experimentos de tunelaje. La densidad reducida de estados electrónicos $\rho(E)$ proporciona información relacionada con el mecanismo responsable de acoplamiento para la condensación superconductora, α^2 representa el acoplamiento electrón-fonón y $F(\omega)$ la densidad de estados

fonónicos. La cantidad $\rho(E)$ es la diferencia entre dI/dV , a bajas temperaturas y dI/dV en el estado normal.

En la ref.51 se dan valores de Δ , $2\Delta/kT$ y R para muestras de 90 K, hechas con distintos métodos y se reporta también una anisotropía en Δ y $\rho(E)$.

En experimentos de tunelaje⁽⁵²⁾ e Infrarrojo⁽⁵³⁾ se encuentran excitaciones de energía a .5 eV lo que indica que un comportamiento excitónico puede ser el mecanismo de apareamiento electrónico.

El intervalo de valores experimentales de $2\Delta/kT_c$ es mayor de 3.5 lo cual puede indicar un acoplamiento del par debido a una fuerte Interacción electrón-fonón. Sin embargo el efecto Isotópico no ha sido detectado⁽⁵⁴⁾. Esto implica que los fonones sólo contribuyen en una pequeña parte para la superconductividad a alta temperatura.

II.4 Comparación con la Teoría.

La caracterización de la superconductividad de alta T_c no provee aún de resultados experimentales concluyentes que permitan el establecimiento de la correlación con los modelos teóricos. Sin embargo se conocen con certeza algunos fenómenos, para el sistema con T_c de 90 K se ha encontrado que:

- 1) La estructura cristalina es esencial para la superconductividad, es una estructura de baja dimensión debido a la formación de planos que contienen Cu-O en el plano basal de la celda unidad⁽³⁹⁾.
- 2) La T_c encontrada en estos compuestos es 90 K. Si se supone un acoplamiento de pares tipo BCS entonces no se puede explicar la ocurrencia de alta T_c (ec.1.15).
- 3) La longitud de coherencia y la longitud de penetración se estiman del orden de 10 a 30 Å para la primera y mayor de 1000 Å para la segunda. Esto indica que es un superconductor tipo II⁽⁴⁸⁾.
- 4) La densidad de estados a nivel de Fermi es baja comparada con los superconductores tipo BCS, sin embargo presentan alta T_c ⁽⁵⁵⁾.
- 5) La brecha energética no se ha determinado con exactitud, existe una gran dispersión de valores dependiendo de la técnica experimental utilizada. En general las mediciones de Infrarrojo dan valores de $2\Delta/kT_c$ menores que las de tunelaje.

6) Se observan excitaciones a energías del orden de .5eV^(52,53) en experimentos de tunelaje, Infrarrojo y conductividad óptica.

7) El efecto Isotópico muestra $\alpha \sim 0$ ⁽⁵⁴⁾ lo que implica que el origen de los procesos electrónicos, electrones apareados, no dependen directamente de los fonones.

Estos hechos experimentales sugieren un nuevo mecanismo de apareamiento de electrones. Se han propuesto diversos mecanismos para el origen de la superconductividad a alta T_c : Interacción electrón fonón en el límite fuerte, Intercambio de excitaciones electrónicas, correlación con magnetismo, etc.

Existen modelos que intentan aplicar la teoría de Eliashberg, pero incluyendo un mecanismo de fonones y excitones para el estudio de propiedades superconductoras a T_c de 90 K⁽⁵⁶⁾. Al calcular las dependencias de $2\Delta/kT_c$ y $\Delta C/\gamma T$ se obtiene un valor de 7 (que comparado con los resultados experimentales está en poca concordancia) y un valor menor de 1.43, este resultado está en concordancia con resultados experimentales. Ambos en el intervalo de acoplamiento fuerte. En un calculo adicional la dependencia de $2\Delta/kT_c$ en el régimen excitónico se obtiene un valor del orden de 3 a 5; paralelamente el coeficiente calculado del efecto isotópico es muy cercano a cero, lo que concuerda con los resultados experimentales. Estos resultados teóricos indican que un mecanismo posible para el apareamiento puede ser una combinación de fonones y excitones, sin embargo no es aún concluyente debido a la falta de resultados experimentales confiables.

El desarrollo de trabajos teóricos y la continuación del trabajo experimental se realiza en forma simultánea para explicar la superconductividad a alta temperatura. Se han propuesto nuevos mecanismos, basados en la dimensionalidad, en el estado de valencia mixta del Cu y en relación con propiedades magnéticas.

Otro mecanismo es la formación de cadenas lineales a lo largo del eje b entre las láminas de Ba-O, lo que implica un valor del contenido de oxígeno $\delta=0$. Se basa en el hecho que la sustitución de Y por tierra rara no afecta T_c y la superconductividad está confinada a las láminas de CuO_2 -BaO- $CuO_{1+\delta}$ y CuO_2 -BaO y entonces se considera un acoplamiento Josephson entre las láminas, esto es consistente con el hecho de que la transición superconductor es ancha en muestras policristalinas si

están en presencia de un campo magnético. Se toma en cuenta la baja densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi y la existencia de estados de valencia mixta de Cu.

En un cálculo teórico de bandas se concluye que la banda de conducción consiste en orbitales hibridizados de 3d del Cu y 2p del O y que las bandas 4f del Ba, Y o Ln están alejadas del nivel de Fermi y entonces no contribuyen con estados para la conducción. El aumento de T_c se puede lograr si se aumenta la densidad de estados electrónicos.

El estado del campo de la superconductividad de alta temperatura se ha visto impulsado intensamente por muchos grupos, en esta parte del trabajo finaliza la revisión del avance de la fenomenología de superconductores TR-Ba-Cu-O. En los próximos capítulos se presenta el trabajo desarrollado, en sus etapas iniciales, en la investigación sobre el superconductor Y-Ba-Cu-O.

CAPITULO III

EXPERIMENTOS EN SUPERCONDUCTORES DE 90 K

- III.1 Introducción
- III.2 Método de preparación
- III.3 Medidas eléctricas
- III.4 Difracción de rayos x
- III.5 Efecto Meissner

EXPERIMENTOS EN SUPERCONDUCTORES DE 90 K .

III.1 Introducción.

El descubrimiento de superconductividad a temperaturas mayores que la del nitrógeno líquido hecho de manera simultánea por diferentes grupos^(34,35), a principios de 1987, ha generado un gran interés por conocer las características del material y las propiedades fundamentales del estado superconductor de alta temperatura.

Este nuevo material es un óxido cerámico, representado por el sistema Y-Ba-Cu-O, y se considera una nueva clase de superconductores debido a su T_c alrededor de 90 K y a su estructura laminar, la cual produce anisotropías en las propiedades de transporte. Se conoce que este material presenta efecto isotópico casi nulo⁽⁵⁴⁾, que puede contener grandes porcentajes de impurezas magnéticas y que los campos y corrientes críticos pueden ser muy elevados. Estas propiedades hacen que se busquen nuevos mecanismos para explicar la superconductividad de alta temperatura.

El estudio del sistema Y-Ba-Cu-O está en la frontera del conocimiento de la Física del Estado Sólido: superconductividad de alta temperatura de transición. El primer problema en cualquier experimento de superconductividad, el cual concierne con el establecimiento de resultados generales y propiedades específicas del material en particular, es preparar la muestra que presente el fenómeno de superconductividad. Idealmente la muestra no debe tener defectos ni impurezas.

En las próximas secciones se describen los métodos experimentales utilizados en la caracterización de cerámicas superconductoras:

El método de preparación de óxidos cerámicos superconductores de 90 K, descritos por el sistema TR- Ba-Cu-O, en donde TR puede ser Y o tierra rara. Por este método se obtienen muestras granulares, lo que indica una gran cantidad de defectos.

El método de medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Se encuentra con este método la temperatura de transición superconductor y las propiedades de transporte en el estado normal.

El método de difracción de rayos x en polvo, es utilizado para caracterizar la estructura cristalina a temperatura ambiente.

III.2 Método de preparación.

Los métodos mas empleados en la obtención de materiales cerámicos son : reacción de estado sólido, coprecipitación y precursores orgánicos.

Reacción de estado sólido. Por este método se obtienen muestras policristalinas o granulares⁽⁵⁷⁾. Consiste en una reacción directa, en el estado sólido, de la mezcla de los compuestos iniciales. Esta reacción se realiza a altas temperaturas. Las etapas principales del proceso de preparación de cerámicas superconductoras de 90 K son las siguientes:

- 1) Se mezclan y pulverizan manualmente en un mortero de agata cantidades estequiométricas de los reactivos iniciales $(TR)_2O_3$ (99.99), $BaCO_3$ (99.33) , CuO (99.0), donde TR es Itrio o tierra rara, hasta obtener una mezcla homogénea.
- 2) Se prensa la mezcla obtenida en forma de pastilla. La presión durante el prensado es de 100 kg/cm^2 .
- 3) Se calcinan y sinterizan a temperaturas del orden de 875 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, en una mufla con controlador digital de temperatura. En esta etapa las muestras se colocan en un contenedor químicamente Inerte (Al_2O_3) a los materiales, dadas las temperaturas del proceso. Durante este proceso de calentamiento la muestra tiene una disminución en el volumen debido a que el tamaño de poro entre partículas se reduce debido al

desprendimiento de CO_2 . Los iones se difunden a lo largo de la frontera de grano y la superficie de los puntos de contacto entre partículas. Cuando la difusión termina los poros disminuyen y se incrementa la densidad de la muestra.

4) Se enfría hasta temperatura ambiente por templado o enfriamiento lento. El efecto en las propiedades del material dependen de la estructura formada durante el proceso específico así como el control de la atmósfera (normal o rica en oxígeno) en las etapas 3 y 4⁽⁵⁸⁾.

Las muestras son granulares (fig.III.1) y generalmente de una fase, es decir se encuentra una sola estructura cristalina en cada porción del material, la cual tiene las mismas propiedades de toda la muestra.

La estructura obtenida depende del tamaño de grano, de la forma y tamaño del poro y de la cantidad de material segregado, generalmente en forma vítrea, esto es que existe una composición no uniforme en la muestra, producida por una solidificación fuera de equilibrio⁽²³⁾. La segregación se puede reducir si la muestra es molida, prensada y sinterizada nuevamente.

Oxigenación. El grado de oxigenación de la muestra depende de las temperaturas y tiempos específicos del proceso de fabricación. Si se requiere un mayor contenido de oxígeno en la muestra, ésta es colocada en un tubo de cuarzo dentro del cual se aplica un flujo de oxígeno. El sistema formado por el tubo, la muestra y la atmósfera de oxígeno quedan dentro de una mufia a una temperatura del orden de 400 a 500° C. Esta etapa se le llama oxigenación y el tiempo que se requiere es típicamente de 1 a 3 hr.. La idea fundamental de esta etapa es tener $\delta=0$ y formar la fase ortorrómbica, responsable de la superconductividad a alta temperatura .

Las muestras obtenidas por este método pueden presentar material segregado y adicionalmente no se tiene un control muy preciso de la estequiometría. Esto hace que se intenten métodos alternativos de preparación de muestras superconductoras.

Otros métodos. El método de coprecipitación produce muestras superconductoras; particularmente ha sido probado en el sistema Er-Ba-Cu-O⁽⁵⁹⁾. Por comparación se presenta un resumen de este método. Las etapas principales del proceso son:

- 1) Se mezclan nitratos de Er, Ba y Cu en solución con cantidades estequiométricas.
 - 2) Se añade carbonato de sodio para precipitar. El precipitado es lavado con agua destilada y calentado a 140°C por 12 horas, para evaporar el agua. En seguida se calienta a 900°C por 6 horas para quitar el dióxido de carbono.
 - 3) La mezcla es pulverizada y recalentada a 900°C hasta obtener polvos de óxido de color negro. Estos polvos se sinterizan a temperaturas de 800 a 925°C por 12 horas.
 - 4) Se oxigena a 500°C por 12 horas y se enfría lentamente.
- Por este método se obtienen muestras superconductoras de 90 K, sin embargo es un método muy lento y se requiere de un buen control de sustancias químicas.

El método de precursores orgánicos tiene grandes ventajas, alta velocidad de reacción tamaño de partícula pequeño, distribución de granos homogéneo, control estricto de la estequiometría, elimina molidas y por tanto deformaciones cristalográficas, alta reactividad y fuerte intercambio con la atmósfera y reduce los tiempos y temperaturas del tratamiento térmico.

En este método debe de tenerse cuidado con el desprendimiento de gases orgánicos y la contaminación por residuos orgánicos. Aunque este método ha resultado exitoso en otras estructuras cerámicas, aún no se ha podido formar la estructura superconductoras del sistema TR-Ba-Cu-O y actualmente se trabaja en este problema.

Las muestras obtenidas por reacción de estado sólido son caracterizadas en sus propiedades del estado superconductor y su estructura cristalina. La identificación primaria de superconductividad es el estado de resistencia cero. En la próxima sección se discuten los métodos de caracterización de resistencia eléctrica en función de la temperatura.

III.3 Medidas eléctricas.

La temperatura de transición T_c se puede determinar por diferentes técnicas⁽⁶⁰⁾: resistencia eléctrica, susceptibilidad magnética, calor específico, entre otras. La técnica más utilizada es por medición de la resistencia eléctrica.

A partir de mediciones de resistencia eléctrica como función de la temperatura $R(T)$ se define T_0 como la temperatura a la cual $R(T)=0$ dentro de la precisión experimental. En esta sección se describe con detalle la técnica de medición de resistencia para muestras granulares -esta técnica también se utiliza para mediciones en muestras monocristalinas y películas delgadas-.

Resistencia eléctrica. La técnica está basada en la medición a 4 terminales⁽⁶¹⁾, la desventaja de la técnica de 2 terminales es que para muestras con resistencia muy pequeña, la cual es comparable con la resistencia del contacto, se producen mediciones erróneas. Ambas técnicas se encuentran más ampliamente discutidas en el apéndice A.

La técnica de 4 terminales consiste en colocar sobre la muestra 4 terminales separadas, dos de ellas para inyectar corriente eléctrica (AC o DC) y las dos restantes para medir la caída de potencial producida por la resistencia de la muestra. Aunque esta técnica es comúnmente utilizada por su confiabilidad es necesario en la realidad tomar en cuenta los factores existentes que pueden dar lecturas erróneas⁽⁶²⁾. Estos factores pueden ser debidos a que el método de medición utilizado no toma en cuenta la naturaleza de la muestra y por lo tanto deben ser eliminados. En seguida se presenta una discusión de los requerimientos en los métodos de medición (AC y DC) y los factores que afectan a la precisión de cada método.

La resistencia eléctrica se determina colocando 4 terminales en línea recta sobre la muestra, las terminales externas se utilizan para inyectar la corriente y las internas para medir el voltaje. Los cables de voltaje y de corriente son de Cu (#38), debido a su baja resistencia ($\leq 10^{-4}\Omega$) y alta conductividad térmica para bajas temperaturas. Para evitar la tensión de los cables se colocan primero en su posición sobre la muestra y después son soldados.

Es extremadamente importante tener una buena soldadura, la elección de los contactos debe adecuarse al material teniendo en cuenta su intervalo de conductividad, el intervalo de temperatura a variar y la corriente requerida para la medición.

Contactos. Existen diferentes tipos de contactos⁽⁶¹⁾:

1) Presión. Consiste en colocar las puntas sobre la muestra de una manera rígida, el problema más importante es que la resistencia de contacto aumenta notablemente cuando la temperatura disminuye.

2) Soldadura. La soldadura más empleada es de In, sin embargo para muestras granulares es difícil hacer una buena soldadura sin dañarla (el daño proviene del calentamiento). Recientemente se ha reportado un método de soldadura para muestras cristalinas superconductoras⁽⁶³⁾.

3) Evaporación. Los contactos evaporados que dan buen resultado son de Au y Al, pero debido a la porosidad de las muestras granulares la evaporación no es homogénea.

4) Pintura. Consiste en utilizar una suspensión con partículas metálicas pequeñas, esto es una pasta metálica. Se utiliza pintura de Ag (Demetron) como soldadura debido a que se forman contactos metálicos de baja resistencia, las precauciones se refieren a la mezcla y a la aplicación. Utilizar demasiado solvente tiende a crear áreas grandes del soldante causando posibles cortos entre contactos y en el caso de poco solvente causa que la pasta no llene el contorno de la muestra y por lo tanto no haga un buen contacto. Aplicar mucha pasta en un contacto ocasiona largo tiempo de secado y probablemente mal contacto y por esto puede dar mediciones inestables.

La configuración de los contactos utilizada es en línea recta, esto es debido a que existen ciertas configuraciones que pueden dar aparente superconducción en materiales altamente anisotrópicos⁽⁶⁴⁾ y se utiliza la configuración apropiada^(65,66) dependiendo de las propiedades de la muestra.

En el intervalo de temperatura de trabajo la resistencia de contactos debe ser baja y óhmica, para mantener la fuente de corriente constante, en caso contrario la impedancia del sistema contacto-muestra puede ser comparable con la impedancia de la fuente de corriente y dar una falsa lectura de voltaje.

Medidas de resistencia con la temperatura. La muestra debe colocarse con las 4 terminales en la parte fría del criogenerador (Dewar o crióstato de flujo continuo), para esto pueden utilizarse distintas variedades de contenedores y dependen de la naturaleza de la muestra, como cantidad, forma y dureza.

Se utiliza un refrigerador de flujo continuo, en el cual las muestras granulares son colocadas directamente en la parte fría del refrigerador con pasta (Air products). Para monocristales el contenedor es de zafiro en forma cuadrada. La importancia de tener un buen contacto térmico con la parte fría es debido a que no se desean gradientes de temperatura, porque éstos ocasionan histéresis entre las curvas de resistencia de enfriado y calentado, los cuales dificultan la determinación confiable de T_c y es por esto que la muestra es montada cerca del termómetro. El refrigerador realiza la variación de temperatura de 300 a 10 K, es un crióstato de flujo continuo (Air Products), con una presión de 10^{-6} Torr. El valor de la temperatura del sistema se determina de manera simple al medir la resistencia de un metal o un semiconductor.

Termómetros. Existen diferentes formas de medir la temperatura, para lo cual es necesario conocer algunas generalidades acerca de la naturaleza de los termómetros. Para el trabajo criogénico la resistencia del termómetro puede disminuir (Pt, In) o aumentar (Ge, C) cuando la temperatura disminuye. Se pueden utilizar distintos materiales como termómetros, dependiendo de la variación de temperatura de interés⁽⁶⁸⁾.

- De 300 a 100 K. Se utiliza Pt (alta pureza) debido a su dependencia lineal con la temperatura y porque no presenta cambios de fase cristalinos ni anomalías magnéticas. Tiene una precisión de 10^{-2} a 10^{-4} K y su calibración no es afectada por el ciclo térmico.

- De 100 a 1 K. Se utiliza Ge debido a que su resistencia aumenta muy rápidamente con la disminución de la temperatura y por tanto es muy sensible a bajas temperaturas. Tiene una precisión de 10^{-2} a 10^{-3} K y se calibra cada cristal sin ajuste teórico.

Estos dos tipos de termómetros tienen un tiempo típico de respuesta de .1 a 10 segundos, lo que los hace ideales para experimentos con variaciones muy lentas de temperatura. Para el caso del crióstato de flujo continuo el termopar utilizado es de Cromel-Oro + 7% Fe. Este termopar es práctico para experimentos dinámicos, en los cuales la temperatura de la muestra esté continuamente variando, debido a que su tiempo de respuesta es menor de un segundo. Tiene una precisión de 10^{-1} K,

en el intervalo de trabajo del refrigerador. La reproducibilidad es confiable porque la medición se realiza por un efecto termoelectrico, lo que produce una señal eléctrica que se relaciona directamente con la temperatura.

Señales electricas. En cuanto a la medición de la resistencia de la muestra, a distintas temperaturas, el cableado interno llega hasta la parte externa del refrigerador, manteniendo el vacio. Desde este punto hasta el equipo de medición se utilizan cables coaxiales. Todo el equipo electrónico está conectado a tierra común lo que evita que el ruido electromagnético cubra la señal que se mide en la muestra y entonces provoque lecturas erroneas de voltaje. Debe recordarse que generalmente las caídas de potencial en las muestras son bajas .

La fuente de corriente se caracteriza por tener una impedancia interna mucho mayor que la resistencia de la muestra. Es una fuente de corriente constante. Tiene indicadores de sobre carga para señalar un aumento excesivo en la resistencia. El valor de la corriente para medir no debe ser alto ($\leq 10 \text{ mA}$). Esto evita producir calentamiento en la muestra, en cuyo caso la corriente debe reducirse. Para monocristales debe tenerse especial atención debido a su sección transversal pequeña. Para el caso DC la corriente utilizada es de $100 \mu\text{A}$ a 10 mA . Para el caso AC la corriente es de 1 a $100 \mu\text{A}$ con una frecuencia de 32 Hz . La baja frecuencia elimina efectos capacitivos y no es múltiplo del ruido de línea de 60 Hz . En ambos casos es sensada la caída de potencial con un multímetro de alta impedancia. En caso de medir voltajes en un intervalo muy sensitivo, la alta impedancia puede ocasionar cargas en forma capacitiva.

La elección de la corriente depende directamente de la muestra, que sea granular, monocristal o película delgada. Para muestras con resistencia baja ($< 1 \Omega$) es difícil medir con DC porque desarrolla caídas de potencial pequeñas entre los contactos de voltaje y es comparable con la señal de ruido. Una solución a este problema es disminuir el área transversal o aumentar la distancia de separación entre los contactos de voltaje o aumentar la corriente, en algunos casos la combinación de éstos. Otra solución es medir con AC.

En la medición de AC las resistencias altas pueden ocasionar una pérdida de sensibilidad en la fase, lo que produce una aparente disminución en su valor.

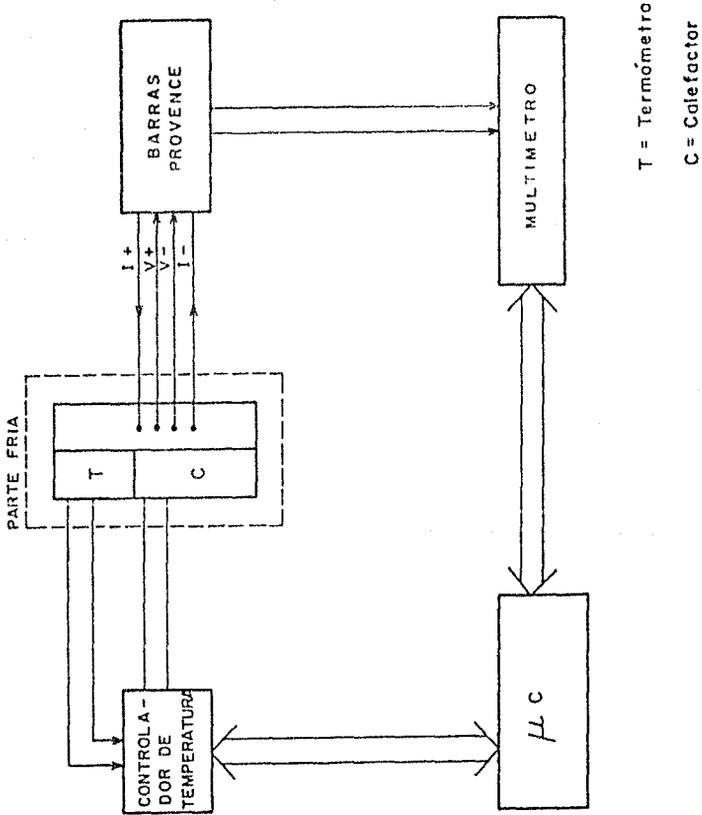


fig.III.2 Diagrama de bloques del dispositivo de medición de resistencia AC como función de la temperatura.

En muestras granulares se pueden presentar principalmente dos problemas:

1) Grietas. Pueden existir fracturas entre los contactos de voltaje y corriente, lo que ocasiona una disminución en la resistencia. Producen un aumento en la resistencia cuando están entre los contactos de voltaje. Estas grietas son ocasionadas por tensiones térmicas en la muestra debido al ciclado térmico.

2) Inhomogeneidad. En la superficie de la muestra puede existir una mezcla de fases, regiones superconductoras y regiones aislantes, o bien está oxidada. En estos casos la resistencia de la superficie es mayor que la resistencia del bulto interno. La solución es limpiar la superficie de la muestra y colocar nuevamente los contactos.

La medición de resistencia en cerámicas superconductoras supone una buena homogeneidad en la muestra.

Métodos AC y DC. Los métodos de medición AC y DC empleados en este estudio consisten en:

En el método AC las conexiones de la muestra llegan hasta un puente de impedancias (Detecteur Multifonction Barras Provence) y la caída de potencial, que es proporcional al valor de la fase, es sensada por un multímetro (HP 3456A) digital y el dato es procesado por la microcomputadora. La precisión del sistema de medición es de $10^{-5}\Omega$. Este dispositivo se observa en la fig.III.2. Cuando la resistencia de la muestra aumenta puede dar lecturas erróneas de voltaje. Este dispositivo no permite medir la corriente que realmente pasa a través de la muestra.

Para el caso DC las conexiones de la muestra llegan hasta un multímetro que sensa la caída potencial V_x , que es proporcional a la corriente que fluye en la muestra I_x . Este valor de corriente también es sensado, mediante el uso de una resistencia patrón (1 K Ω) que está en serie con la muestra, la lectura de la caída de potencial V_p en la resistencia patrón indica la corriente en la muestra $I_x = V_p / 1 \text{ K}\Omega$. De forma que:

$$R = 1 \text{ K}\Omega (V_x / V_p). \quad 3.1$$

Este dispositivo se observa en la fig.III.3, es muy sencillo y de gran confiabilidad. La precisión de este sistema es de $10^{-5}\Omega$.

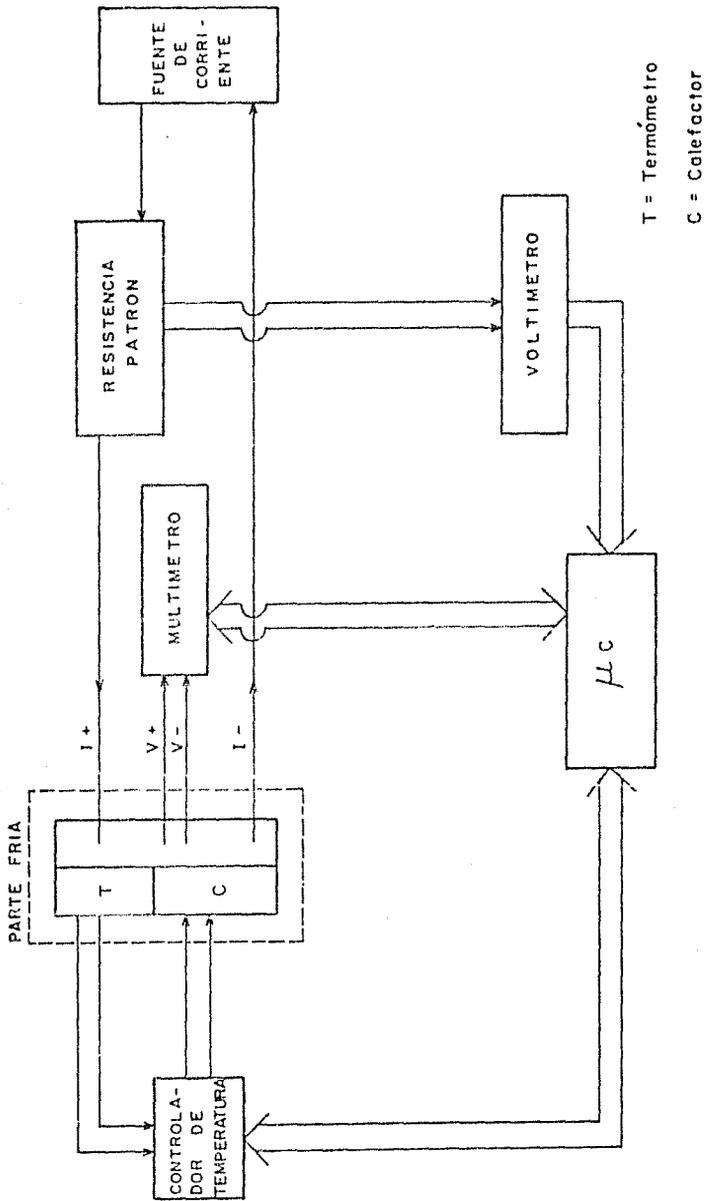


fig.III.3 Diagrama de bloques del dispositivo de medición de resistencia DC como función de la temperatura.

En ambos dispositivos la adquisición de datos de resistencia y temperatura se hace con una microcomputadora (HP 9845) que despliega y almacena los datos en un cassette de manera simultánea.

Las propiedades de homogeneidad y cristalinidad de la muestra se observan por difracción de rayos x. En la próxima sección se discute el método de obtención de los patrones de difracción.

III.4 Difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos x en polvo se utiliza para analizar las fases cristalinas presentes en el material; cada material cristalino tiene un patrón característico⁽⁶⁹⁾. El principio de operación de un difractómetro ilustra las características esenciales de la difracción. Un generador de radiación (tubo de rayos x) suministra un haz de longitud de onda λ , de ondas en fase. Este haz incide sobre la muestra y aparecen haces difractados (pueden localizarse por un detector) de acuerdo con ángulos de difracción específicos 2θ . La razón de que se produzcan haces difractados está en la intensificación de ondas en fase. Cuando un haz incide sobre los planos (hkl) de un cristal a un ángulo θ , la onda reflejada, desde un plano paralelo al incidente, recorre una distancia adicional $2d\text{sen}\theta$ que es función de la distancia interplanar d. Para la mayor parte de los valores de θ , las ondas de dos planos adyacentes están desfasadas y causan interferencia destructiva. La condición para que la onda siempre esté en fase es que $2d\text{sen}\theta$ sea igual a λ (o 2λ , 3λ , etc.). Esta condición para la producción de líneas de difracción es:

$$n\lambda = 2d \text{sen}\theta, \quad 3.2$$

es la Ley de Bragg, en donde n es un entero y representa el orden de la difracción. De las técnicas de rayos x, el método mas conocido es el de polvos. Para asegurar que se cumplan las condiciones de la ley de Bragg para monocristales, la muestra puede ser un polvo fino (o alternativamente un sólido policristalino de grano fino). El

método identifica una muestra desconocida determinando sus espaciamentos interplanares y la intensidad relativa de cada pico de difracción respecto al más fuerte. Analizando el patrón de difracción, se puede conocer si se tiene una solución sólida, la cual se caracteriza por contener una mezcla de elementos que proporcionan un arreglo uniforme en todo el material.

Método. Las cerámicas superconductoras tienen nuevas fases cristalinas, esto hace que los patrones obtenidos sean comparados con los patrones recientemente reportados en la literatura^(70,71,72), en los cuales las nuevas fases son identificadas con nuevas estructuras cristalinas.

Para realizar la medición, la muestra es molida en un mortero de ágata para formar un polvo fino, el cual se coloca en un portamuestras de vidrio de 5x5 cm. Se emplea un difractómetro D500 Siemens con un tubo de rayos x de ánodo de cobre $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. El voltaje y la corriente característicos son de 30 kV y 30 mA. Se utiliza un filtro de níquel. La velocidad de giro del goniómetro es de 3 a 4 grados por minuto. Para cada caso se utiliza la atenuación correcta para ajustar el máximo en la gráfica. Todo el sistema está automatizado por un microprocesador (DACO). El patrón se imprime automáticamente en una graficadora digital.

III.5 Efecto Meissner

La manera simple de entender la repulsión de campo magnético por un superconductor (secc.I.2.2) es pensar en un polo imagen debajo del material. Esta imagen produce en el espacio alrededor del superconductor justamente la distribución de campo apropiado para obtener la permeabilidad cero del material en el estado superconductor. La propiedad de cancelar el campo exactamente en el interior del superconductor, hasta un valor H_c si es tipo I y hasta H_{c1} si es tipo II, es diamagnetismo perfecto o efecto Meissner.

Esta propiedad se puede demostrar colocando una barra imán encima de un material en estado superconductor. Entonces el imán levita libremente encima del

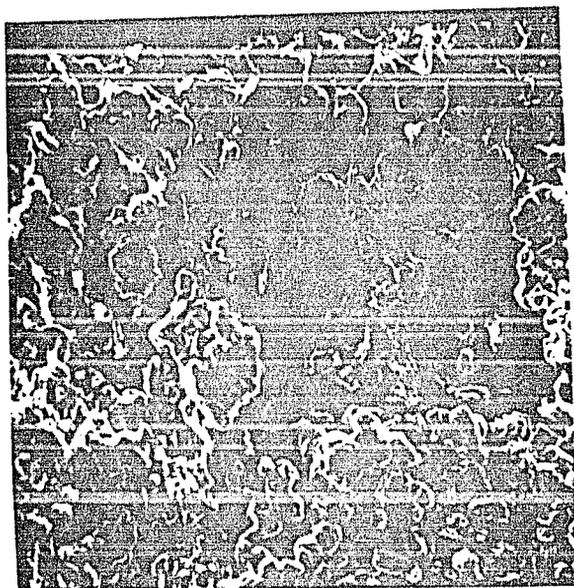


fig.III.1. Fotografía de una muestra de Y-Ba-Cu-O por microscopía electrónica, puede observarse la granularidad de la muestra (fotografía facilitada por Dr. D. Ríos).

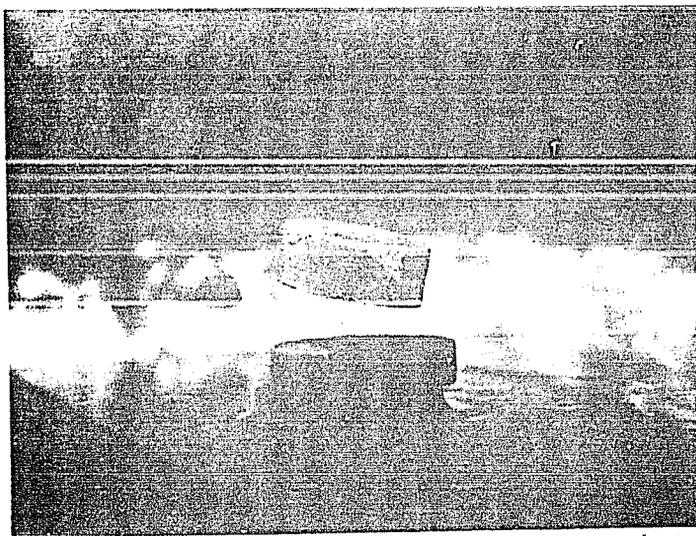


fig.III.4. Es Impresionante ver lo simple de demostrar la superconductividad en terminos cualitativos alrededor de 77 K, con un experimento fascinante: levitación magnética (fotografía facilitada por Fis. F. Morales).

superconductor debido enteramente a su campo magnético. El campo magnético producido por el imán es incapaz de penetrar al superconductor y se provee una forma para la cual el imán queda en reposo (fig.II.4).

Esos métodos, de preparación y caracterización, se utilizan para encontrar algunas propiedades del material Y-Ba-Cu-O. Estas propiedades en los estados normal y superconductor quedan aún en la fenomenología, los intentos teóricos para explicar su origen se centran en la búsqueda de nuevos mecanismos.

En el próximo y último capítulo se reportan en detalle los resultados de las propiedades de transporte y estructurales del superconductor Y-BaCu-O.

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

- IV.1 Introducción
- IV.2 Superconductividad a 90 K
- IV.3 Transporte eléctrico y temperatura
- IV.4 Localización y superconductividad
- IV.5 Estructura y superconductividad

RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 Introducción.

Una de las principales motivaciones en la Investigación en superconductividad esta centrada en materiales y mecanismos que produzcan alta T_c . El descubrimiento, por demás sorpresivo, de una nueva clase de superconductores con temperaturas de transición alrededor de 90 K ha provocado una cuidadosa descripción tanto de los conceptos fundamentales del estado superconductor, como de las propiedades básicas del material.

La identificación de la superconductividad concierne a sus propiedades fundamentales, de resistencia eléctrica cero y diamagnetismo perfecto a temperaturas menores que T_c . Las propiedades básicas del material superconductor se relacionan con la identificación de su estructura cristalina y parámetros característicos (i.e. T_c). Un requisito básico de las propiedades del material es que deben poder ser encontradas y reproducidas cuando éste se somete a la interacción asociada con su caracterización (ciclos térmicos, corriente eléctrica, entre otros).

El sistema Y-Ba-Cu-O pertenece a la clase de superconductores, con T_c de 90 K, $(TR)_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ con TR= Y o tierra rara con excepción⁽⁴⁰⁾ de Ce, Pr y Tb.

El proceso de obtención más utilizado para estos superconductores es por reacción de estado sólido. Aunque actualmente se conoce el efecto de las variables críticas del proceso en las propiedades superconductoras, este trabajo corresponde a las etapas iniciales de la investigación en superconductividad de alta temperatura. De esta etapa resulta que las propiedades del estado superconductor y del estado normal de esta clase de superconductores dependen dramáticamente del método de preparación⁽⁷³⁾.

En las secciones siguientes se reporta el efecto de las variaciones del método de preparación sobre las propiedades básicas del material, para muestras con composiciones nominales: $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, $Y_{.4}Ba_{.6}Cu_1O_x$ y $(YGd)_1Ba_2Cu_3O_x$ (para las cuales la cantidad de oxígeno se especifica con x como subíndice), por medio de un estudio de caracterización de resistencia eléctrica como función de la temperatura y un análisis de la estructura a partir de patrones de difracción de rayos x en polvo.

IV.2 Superconductividad a 90 K.

El procedimiento de preparación de óxidos superconductores es por reacción de estado sólido (sección III.2), este método consiste en mezclar y pulverizar las cantidades

TABLA IV.1

Material	Cantidades en gramos			Calcínación °C , horas	Sinterización °C , horas
	Y_2O_3	$BaCO_3$	CuO		
$Y_1Ba_2Cu_3O_x$.1574	.5000	.3326	950 , 18	1000 , 2
$Y_{.4}Ba_{.6}Cu_1O_x$.2099	.5000	.3696	950 , 3	950 , 3 (a) 1000 , 3
$(YGd)_1Ba_2Cu_3O_x$.0787 (b) .1262	.5000	.3326	700 , 2	900 , 18

(a) Las dos etapas de sinterización se realizan en atmósfera de oxígeno.

(b) La cantidad mayor se refiere al Gd_2O_3 .

de óxidos correspondientes. La mezcla es prensada en forma de pastilla y es calcinada y sinterizada a alta temperatura.

Las muestras preparadas se resumen en la tabla IV.1. Todas las muestras obtenidas son de color negro, homogéneas, en forma de discos de diámetro 1.2 cm y de un grosor de .18 cm.

El tratamiento térmico específico para cada muestra, dado después de la sinterización, y las temperaturas de la transición superconductor, temperatura de inicio T_j y temperatura crítica T_c , se resumen en la tabla IV.2.

Puede observarse que para la muestra #1 las oxigenaciones parciales resultan en un incremento de T_c , entonces la muestra #2 es enfriada lentamente pensando en que pueda oxigenarse en atmósfera normal, lo cual resulta en una transición a 80 K.

TABLA IV.2

Material	Tratamiento	Resistencia a Temp. amb. $10^{-2} \Omega$	T_j (K)	T_c (K)	Muestra#
$Y_1Ba_2Cu_3O_x$	templada	3.80	50	38	1
	oxigenada 1hr. a 450°C	2.22	65	48	1
	oxigenada 2 hr. a 450°C	1.55	90	75	1
	enfriado lento	1.52	100	80	2
$Y_{.4}Ba_{.6}Cu_1O_x$	templada en O_2	1.29	115	90	3
	enfriado lento en O_2	4.64	100	89	4
	enfriado lento	1.18	100	88	5
	templada de 450°C	5.21	120	86	6
$(YGd)_1Ba_2Cu_3O_x$	templada de 650°C	7.41	100	80	7
	calentada a 550°C	8.87	90	67	7

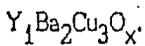
Un método alternativo de preparación produce $T_c = 90$ K, este método consiste en sinterizar en atmósfera de oxígeno. Para las muestras enfriadas, obtenidas con este método, desde la temperatura de sinterización, en presencia de oxígeno (#3 y #4) se obtiene una T_c mayor que las muestras enfriadas en atmósfera normal (#5 y #6).

La muestra #7 presenta una T_c de 80 K. Dado que el sistema Gd-Ba-Cu-O presenta superconductividad de alta T_c (Apendice B) entonces la inserción del ión Gd en el sistema Y-Ba-Cu-O no produce una depresión de la superconductividad. Este hecho indica que la T_c obtenida para la muestra se debe al método de preparación. En esta muestra se realiza un calentamiento a 550°C (puede relacionarse con una desoxigenación), el cual se relaciona con el decrecimiento de la temperatura de transición.

El estado superconductor a temperaturas de alrededor de 90 K esta precedido por un comportamiento, en el estado normal, característico de un metal. El comportamiento de la resistencia eléctrica en el estado normal se discute, para cada muestra, en las próximas secciones.

IV.3 Transporte eléctrico y temperatura.

La caracterización de resistencia eléctrica en función de la temperatura de las muestras de la tabla IV.2 se presenta a continuación.



La dependencia de la resistencia eléctrica vs. temperatura de la muestra #1 se observa en la fig.IV.1. En la curva 1, que corresponde a la muestra templada, se obtiene que a partir de temperatura ambiente tiene un comportamiento metálico hasta 200 K y un comportamiento tipo "semiconductor" (en el cual la resistencia aumenta) hasta 50 K. En seguida se presenta la transición superconductor a las temperaturas indicadas en la tabla IV.2.

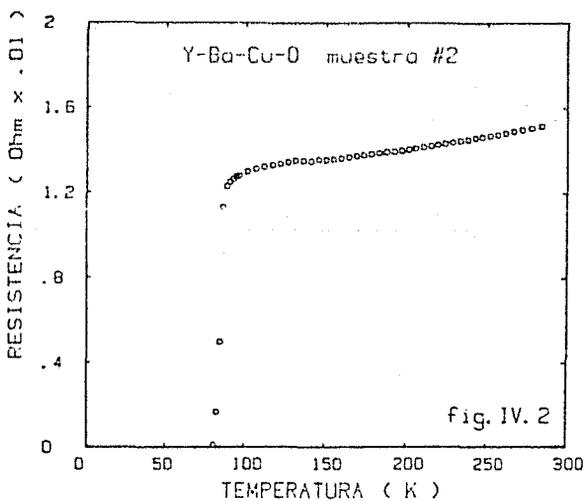
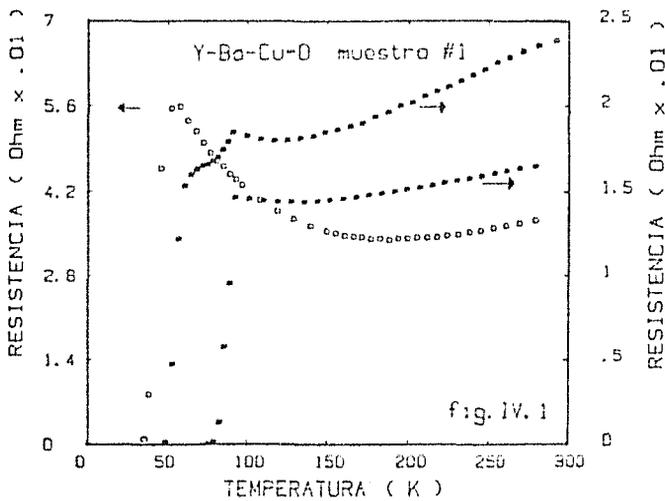
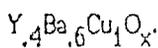


fig.IV.1 Gráfica de R vs. T de la muestra #1 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, con diferentes tiempos de oxigenación. curva 1 con círculos blancos, curva 2 círculos cruzados y curva 3 con círculos negros.

fig.IV.2 Gráfica de R vs. T para la muestra #2 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, con enfriado lento.

Para la oxigenación a 450°C de 1 y 2 horas de la muestra #1, la dependencia se observa en la fig.IV.1 curva 2 y curva 3 respectivamente. Ambas curvas muestran una dependencia metálica desde temperatura ambiente hasta 140 K; en el intervalo de 140 a 90 K la resistencia tiende a aumentar. A la temperatura de 90 K se observa en el primer caso una caída parcial de resistencia con una T_c de 48 K, en el segundo caso la caída de resistencia es total y se completa a T_c de 75 K.

La muestra #2 es enfriada lentamente desde la temperatura de sinterización. Presenta un comportamiento metálico, como se muestra en la fig.IV.2, desde temperatura ambiente hasta 100 K y se obtiene una T_c de 80 K. Conforme la muestra #1 es oxigenada la T_c aumenta y la resistencia disminuye.

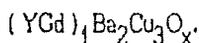


La dependencia de la resistencia eléctrica en función de la temperatura se observa para las muestras #3 y #4 en la fig.IV.3 y para las muestras #5 y #6 en la fig.IV.4 El comportamiento obtenido para estas muestras es metálico desde temperatura ambiente hasta T_j y se obtienen las mayores T_c , como se observa en la tabla IV.2.

Para las muestras enfriadas en presencia de oxígeno y en atmósfera normal se obtienen temperaturas de transición de alrededor de 90 y 87 K respectivamente.

El método de preparación para estas muestras consiste, en la etapa de sinterización, una atmósfera rica en oxígeno, lo cual ocasiona que durante la formación del compuesto se filtre el oxígeno entre los granos, de hecho puede ocupar los poros, y al enfriar la muestra pueda incorporarse a la estructura más fácilmente⁽⁷⁴⁾.

La presencia constante de oxígeno hace a éste un método óptimo de obtención de muestras superconductoras a 90 K.



En la fig.IV.5 se observa la dependencia de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la muestra #7, para cuando es templada desde 650°C (curva 1). Cuando es desoxigenada y templada desde 550°C (curva 2) .

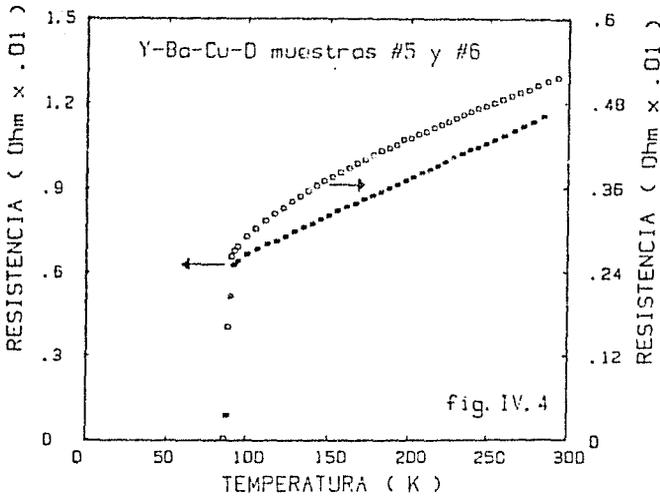
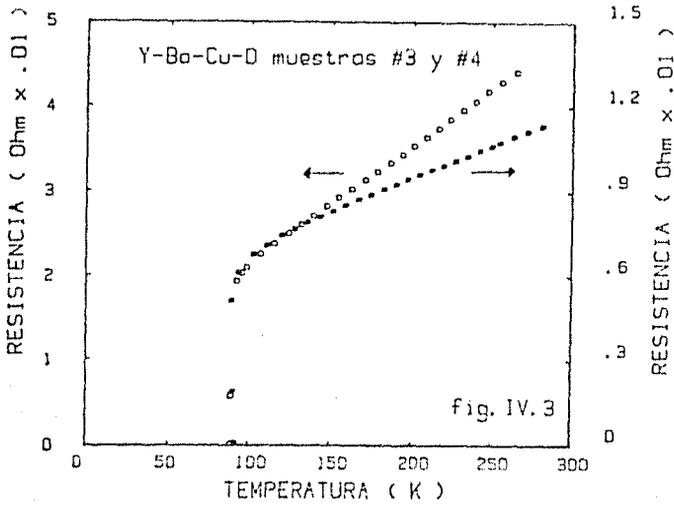


fig.IV.3 Gráfica de R vs. T de las muestras #3 (círculos negros) y #4 (círculos blancos) de $Y_{.4}Ba_{.6}Cu_1O_x$ y enfriadas en presencia de oxígeno. Se observa T_c 90 K.
 fig.IV.4 Gráfica de R vs. T de las muestras #5 (círculos negros) y #6 (círculos blancos) de $Y_{.4}Ba_{.6}Cu_1O_x$ y enfriadas en atmósfera normal.

Se obtiene un comportamiento constante de la resistencia al variar la temperatura (templando desde 650°C) hasta T_1 de 100 K y una T_c de 80 K.

Para un tiempo de calentamiento en atmósfera normal (desoxigenación a 550°C) de 1 hr. se obtiene que la resistencia siempre aumenta al disminuir la temperatura hasta T_1 de 90 K y presenta una resistencia a temperatura ambiente mayor y una T_c de 67 K menor que para el tratamiento anterior.

Análisis. Haciendo un análisis comparativo de las distintas muestras, con el propósito de correlacionar el método de preparación con los estados superconductor y normal del sistema (TR)-Ba-Cu-O, resulta que:

1) Si la resistencia a temperatura ambiente es menor, (muestras #1, #2 y #7) se presenta la transición superconductor a mayor temperatura. Aunque la resistencia a temperatura ambiente de la muestra #7 es mayor que para las muestras #1 y #2 se obtiene una T_c de 80 K, la cual es mayor que para la muestra #1. Este comportamiento puede deberse a que el método de síntesis de la muestra #7 contiene 2 hr. de calcinación a 700°C , lo cual produce una descarbonización en la muestra y es templada a 650°C , esta temperatura es menor que la de sinterización.

2) Para un tratamiento de enfriado lento en atmósfera normal (muestras #5 y #2), resulta una dependencia metálica hasta T_1 y la mayor T_c ocurre para la muestra con menor resistencia a temperatura ambiente.

La diferencia en la estequiometría, de las muestras #5 y #2, no es esencial, lo que indica que el método de síntesis de la muestra #5, al contener toda la etapa de sinterización en atmósfera de oxígeno, resulta en una mayor T_c .

3) Por el método de preparación de las muestras #3, #4, #5 y #6 se presentan las mas altas T_c . Las muestras enfriadas en presencia de oxígeno (#3 y #4) hasta temperatura ambiente tienen una T_c similar y se cumple que a menor resistencia a temperatura ambiente la superconductividad se presenta a mas alta temperatura.

4) El comportamiento de muestras templadas, desde la temperatura de sinterización, es de baja T_c para la muestra #1 y alta T_c para la muestra #3. Para esta última el templado se realiza en presencia de oxígeno, esta etapa provoca además que la muestra #3 sea de menor resistencia a temperatura ambiente y que tenga una dependencia metálica en su caracterización de resistencia.

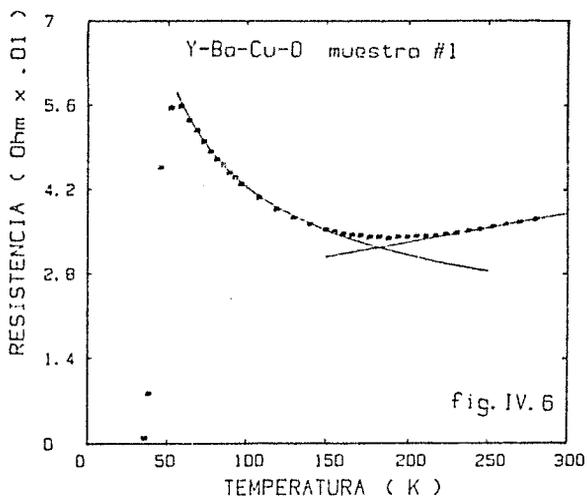
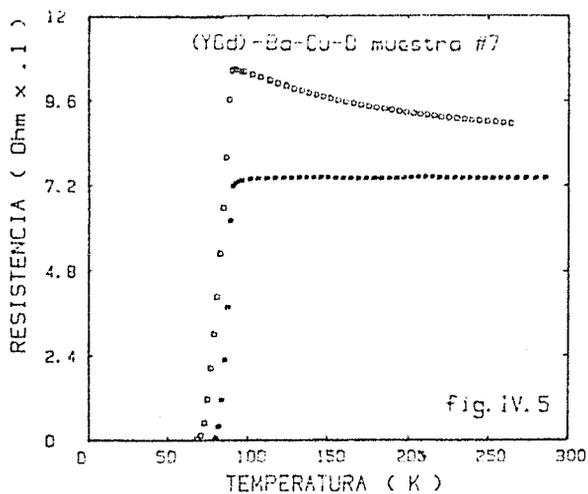


fig.IV.5 Gráfica de R vs. T de la muestra #7 $(Y_{Gd})_1Ba_2Cu_3O_x$, con una desoxigenación parcial. curva 1 círculos negros y curva 2 círculos blancos.

fig.IV.6 Gráfica de R vs. T de la muestra #1, ver fig.IV.1. Las líneas continuas son los ajustes teóricos y muestran una transición metal-aislante (ver texto).

5) El comportamiento de muestras templadas, a temperaturas menores que la de sinterización, en atmósfera normal es de mayor T_c (#6) si se realiza a 450°C que a 650°C (#7). El templado a 450°C equivale al enfriamiento lento de la muestra #5 y a las oxigenaciones parciales a la misma temperatura de la muestra #1. Esto indica que a temperaturas del orden de 450°C las muestras adquieren oxígeno suficiente para presentar superconductividad a alta temperatura.

6) En todos los casos de muestras templadas, prevalece el comportamiento que a menor resistencia a temperatura ambiente se observa mayor T_c .

7) La certeza de la relación entre el contenido de oxígeno y alta T_c se muestra claramente en las muestras #1 y #7, así como la reversibilidad del proceso de oxigenación.

8) La superconductividad a 90 K depende de la apropiada oxigenación de la muestra, en función del método de preparación, y de la temperatura y forma del enfriamiento.

La dependencia de la resistencia eléctrica en función de la temperatura ($T > T_c$) para muestras con deficiencia de oxígeno presentan un comportamiento tipo "semiconductor", la dependencia explícita puede dar información de los mecanismos de transporte electrónico en el material. Esta dependencia, así como la dependencia metálica, se discuten en las próximas secciones.

IV.4 Localización y superconductividad.

El comportamiento de transporte electrónico de las cerámicas superconductoras esta relacionado con el grado de oxigenación de la muestra. Cambios en el contenido de oxígeno se reflejan en la resistencia eléctrica a temperatura ambiente y en su dependencia con la temperatura ($T > T_c$) ⁽⁷⁵⁾, de manera similar cambian los parámetros de la transición superconductoras.

Para muestras con temperaturas de transición cercanas a 90 K se encuentra una dependencia metálica de la forma:

$$R(T) = R_0 + AT . \quad 4.1$$

Cuando la muestra pierde oxígeno la T_c disminuye y presenta un comportamiento tipo "semiconductor". El caso extremo es inducir la transición ortorrómbica-tetragonal y entonces no se observa superconductividad⁽⁷⁶⁾ (ver sección II.3).

La correlación del comportamiento tipo "semiconductor", $R(T)$, con el contenido de oxígeno queda aún por determinar.

En el sistema La-Sr-Cu-O se ha encontrado que pasa de una dependencia metálica (ec. 4.1) a una dependencia característica del mecanismo de salto de intervalo variable o localización de Mott. Esta transición se ha relacionado directamente con el contenido de oxígeno^(77,78).

Para el sistema $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, la transición de Mott ha sido observada en estudios de resistencia en el estado normal⁽⁷⁴⁾, sin embargo ésta no se reporta en estudios mas recientes⁽⁷⁹⁾.

La transición de Mott es una transición metal-aislante, en la cual el sistema pasa del comportamiento metálico, descrito por la ecuación 4.1, a un comportamiento en la resistencia, que predice el modelo teórico^(80,81), de la forma:

$$R(T) = R_0 \exp \left[T_0 / T \right]^{1/N} , \quad 4.2$$

con $N = d+1$, R_0 y d están relacionados con la conductividad mínima metálica y la dimensionalidad del sistema, respectivamente; T_0 con el coeficiente de decaimiento de estados localizados α y la densidad de estados a nivel de Fermi $N(\epsilon_F)$:

$$T_0 = 16 \alpha^3 / k N(\epsilon_F) . \quad 4.3$$

Este comportamiento se ha observado en semiconductores desordenados⁽⁸²⁾, materiales de baja dimensión^(83,84) y superconductores⁽⁸⁵⁾.

La expresión utilizada para el sistema Y-Ba-Cu-O es:

$$R(T) = R_0 \exp \left[T_0 / T \right]^{1/4} , \quad 4.4$$

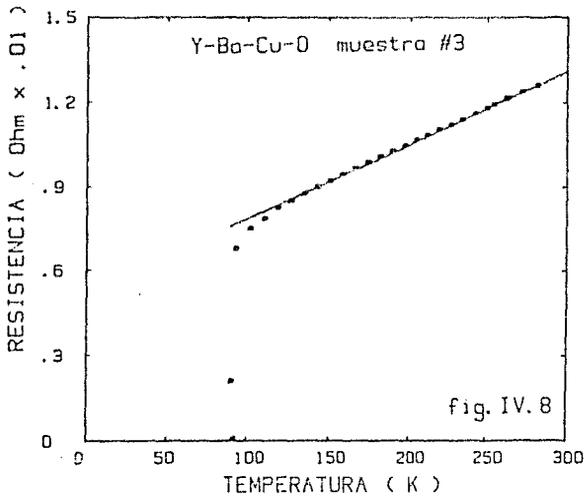
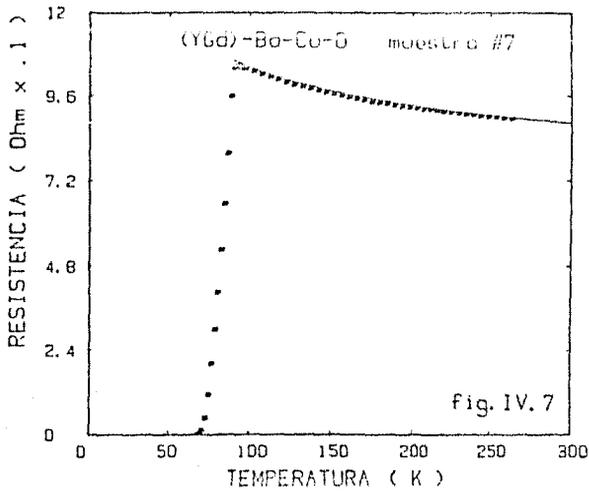


fig.IV.7 Gráfica de R vs. T de la muestra #7, ver fig.IV.5. La línea continua es el ajuste teórico para el régimen aislante (ver texto).

fig.IV.8 Gráfica de R vs. T de la muestra #3, ver fig.IV.3. La línea continua es el ajuste teórico para el régimen metálico (ver texto).

para lo cual se requiere conocer la relación de la temperatura crítica con la deficiencia de oxígeno y el ordenamiento de las vacancias de oxígeno.

Para las muestras de la tabla IV.2 que se considera que pueden presentar una transición metal-aislante son la #1 y #7. Para estas muestras se calcula la dependencia de la resistencia como función de la temperatura: Para la región metálica R vs. T y para la región tipo semiconductor $\ln R$ vs. $T^{-1/4}$. Se presenta también el cálculo de la dependencia metálica para la muestra #3 .

Resultados de los ajustes.

A) Muestra #1. Ajuste metálico de 300 a 200 K con

$$R_0 = 2.35 \times 10^{-2} \Omega, A = 4.87 \times 10^{-5} \Omega/K.$$

Ajuste de localización de 150 a 58 K con

$$R_0 = 5.97 \times 10^{-3} \Omega, T_0 = 1477 \text{ K}.$$

B) Muestra #7. Ajuste de localización 230 a 100 K con

$$R_0 = 5.18 \times 10^{-2} \Omega, T_0 = 24 \text{ K}.$$

C) Muestra #3. Ajuste metálico de 300 a 120 K con

$$R_0 = 5.23 \times 10^{-2} \Omega, A = 2.62 \times 10^{-5} \Omega/K.$$

Para la muestra #1 se observa la transición metal-aislante en la fig.IV.6 y para la muestra #7 solo se observa el comportamiento aislante en la fig.IV.7, mientras que para la muestra #3 sólo presenta la dependencia metálica, como se observa en la fig.IV.8.

Estos resultados no pueden tomarse como concluyentes del comportamiento tipo Mott para el sistema Y-Ba-Cu-O, deficiente en oxígeno. Se debe señalar que se requiere de un estudio sistemático y cuidadoso en la preparación de muestras, el control y medición de la cantidad de oxígeno y de una caracterización de la resistividad eléctrica en función de la temperatura. La motivación de reportar este resultado es mencionar el tipo de expresiones teóricas que puedan ajustarse al comportamiento en el estado normal de superconductores de alta temperatura.

Otra de las propiedades básicas del material es su estructura cristalina. A continuación se presenta la identificación y un análisis de la estructura del sistema Y-Ba-Cu-O, a partir de patrones de difracción de rayos x en polvo.

IV.5 Estructura y superconductividad.

Los patrones de difracción de rayos x en polvo, los cuales se obtienen utilizando la técnica descrita en la sección III.4, indican que las muestras de la tabla IV.2 son de fase mayoritaria que corresponde a una estructura perovskita laminar con distorsión ortorrómbica (ver sección II.2).

En la fig.IV.9 se muestran los patrones de difracción para muestras de Y-Ba-Cu-O con diferentes tratamientos térmicos y condiciones de enfriamiento, las cuales presentan diferentes características en resistencia vs. temperatura.

Fases tetragonal y ortorrómbica. Para el caso de una muestra no superconductora se obtiene el patrón (a), este comportamiento se obtiene al templar desde la temperatura de sinterización hasta una temperatura de nitrógeno líquido.

El patrón (b) es obtenido para una muestra superconductora de 90 K. Este espectro es comparado con los reportados en la literatura^(86,87,88) y se concluye que puede clasificarse en un sistema cristalino ortorrómbico con parámetros $a=3.93\text{Å}$, $b=3.69\text{Å}$ y $c=11.70\text{Å}$.

La diferencia entre los patrones (a) y (b) esta en las intensidades de tres pares de picos que corresponden a los planos (013) y (110)/(103) ; (020)/(002) y (200) ; (123)/(116) y (213). En un material Y-Ba-Cu-O superconductor se presenta que los picos (013), (200) y (213) son de intensidad mas débil que los picos vecinos (110), (020) y (123) respectivamente. En el caso que el material no sea superconductor, estos picos tienden a traslaparse y formar uno solo. Estas diferencias en las intensidades y desdoblamientos de los picos de difracción pueden atribuirse al cambio en el arreglo de átomos en la red ortorrómbica.

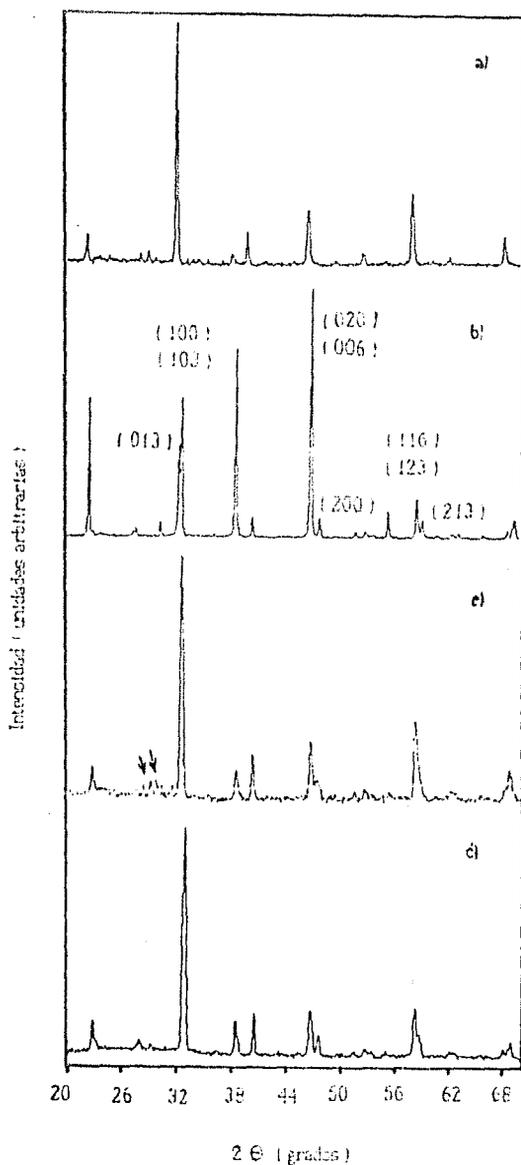


fig.IV.9 Patrones de difracción de rayos x en polvo de muestras de Y-Ba-Cu-O. (a) estructura tetragonal, (b) estructura ortorrómbica, (c) mezcla de fases, se indica el material segregado que desaparece al remoler y resinterizar (d).

El cambio estructural domina las propiedades del sistema Y-Ba-Cu-O. La condición de intensidades de los tres pares de picos puede ser un criterio para relacionar la deformación estructural, a temperatura ambiente, con la superconductividad a 90 K del sistema Y-Ba-Cu-O.

La fase cristalina responsable de la superconductividad del sistema Y-Ba-Cu-O ha sido identificada como $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ por diferentes grupos^(89,90,91,92) a partir de experimentos de difracción de rayos x y difracción de neutrones, el patrón (b) coincide con los reportados.

La descripción precisa del efecto de los tratamientos térmicos con la estructura cristalina y la superconductividad aún queda por determinar^(93,94).

A partir de la obtención de cerámicas superconductoras de 90 K es de interés conocer el efecto de las variables críticas en el tratamiento térmico sobre las propiedades superconductoras y del material, las cuales son: temperatura de recocimiento, presión de oxígeno y razón de enfriamiento.

Segregación. Debido al método de preparación se puede obtener material segregado para un compuesto Y-Ba-Cu-O (se indica con flechas en el patrón (c)), a consecuencia que no son óptimos la temperatura y tiempo de calcinación y sinterización. En la tabla IV.3 se muestra el material segregado típicamente y las posiciones, en angstrom, de los picos en un patrón de difracción.

TABLA IV.3

$Y_2Ba_1Cu_1O_5$	$BaCO_3$	$BaCO_4$	CuO	Y_2O_3
2.99	3.72	2.93	2.52	3.06
2.92	3.67	3.02	2.32	2.65
2.82	2.15	3.42	1.86	1.87

El material segregado del patrón (c) corresponde a BaCO_2 , esta segregación se elimina remoliendo y resinterizando la muestra, el resultado se observa en el patrón (d). Otra opción es utilizar al inicio del proceso una etapa de descarbonatización (ver tabla IV.1). Como puede observarse en el patrón (d) la simetría ortorrómbica no se ha obtenido completamente. El tratamiento térmico para la obtención de un patrón similar a (b) y por consiguiente superconductividad a 90 K, debe considerar las variables tales como temperatura de recocido (de 400 a 500°C), presión de oxígeno (típicamente 1 atm.) y razón de enfriado.

Estructura superconductor. Para una temperatura de recocido de 450°C la presión de oxígeno de 1 atm. determina la estequiometría de oxígeno en la estructura ($\delta=0$) y la razón de enfriado determina el alcance del ordenamiento del contenido de oxígeno en los planos basales^(93,95) . De este modo puede obtenerse una simetría ortorrómbica y elevar la T_c (ver tabla IV.2 muestra #1).

Aunque la técnica de difracción de rayos x no permite conocer el valor del contenido de oxígeno, el cual se relaciona con la ocurrencia de la superconductividad, sí puede ser una técnica concluyente de la estructura cristalina de un material, la cual depende del método de preparación, y se puede distinguir entre compuestos de TR-Ba-Cu-O que puedan ser superconductores a bajas temperaturas.

Comentario final. El trabajo reportado en los capítulos III y IV forma parte de la investigación en cerámicas superconductoras de alta T_c , en su etapa inicial. En el apéndice B se encuentran reproducciones de artículos publicados, en los cuales se reporta el primer superconductor de alta T_c en México y que el compuesto 1:2:3 con Nd es superconductor de alta temperatura. Así mismo se iniciaron investigaciones en la caracterización y síntesis de compuestos TR-Ba-Cu-O^(58,60), en los cuales se investiga el efecto de la adición de impurezas y sustitución de iones isovalentes o alovalentes⁽⁹⁶⁾.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los métodos de preparación y caracterización de muestras superconductoras de Y-Ba-Cu-O. Se describe con detalle el efecto de las variables críticas del método de preparación en las propiedades básicas, como lo son de transporte y estructurales. Se señala con especial atención los cuidados experimentales que deben tenerse en este campo de estudio, con la idea de que para la gente que se inicie en esta línea pueda servirle como manual de trabajo. A continuación se enuncian las conclusiones más importantes:

1. Se obtienen muestras superconductoras a 90 K con baja resistencia y comportamiento metálico en el estado normal cuando son templadas en presencia de oxígeno o desde 450°C; a esta temperatura también se oxigenan muestras de baja temperatura de transición (T_C) lo que produce un aumento en la T_C y simultáneamente una disminución en la resistencia a temperatura ambiente.

2. Las mediciones de transporte se hacen mediante el estudio de resistencia eléctrica vs. temperatura. Se justifica la técnica de 4 terminales y los factores que afectan al método en criogenia, esto permite la confiabilidad en determinar la temperatura de transición y el comportamiento en el estado normal.

Se observa para muestras con resistencia baja un comportamiento metálico y una T_C mayor que para muestras con alta resistencia y comportamiento tipo "semiconductor"; la dependencia explícita queda por determinar en estudios posteriores. Es importante señalar que es conocido que la cantidad de oxígeno en la muestra es la que produce la transición metal-"semiconductor", sin embargo la dependencia exacta no se ha

precisado y se considera que puede dar información acerca de la estructura electrónica del material, la cual se trata de correlacionarla con el estado superconductor.

3. Las propiedades estructurales son estudiadas a partir de patrones de difracción de rayos x en polvo, los cuales son comparados con los existentes en la literatura y se identifica a la estructura ortorrómbica como la fase característica de muestras superconductoras de 90 K. Así mismo se observa que el efecto de templar muestras desde alta temperatura implica una estructura tetragonal (en estas muestras no se detecta superconductividad). En algunos casos se obtiene material segregado, se indica como identificarlo y la manera de disminuirlo.

Estas son las conclusiones más importantes que se desprenden del trabajo inicial en superconductores de alta temperatura de transición. Actualmente el conocimiento del campo supera lo reportado en este trabajo, para quien desee compenetrarse en este tópico puede consultar las revistas especializadas. Lo reportado a lo largo de esta tesis es para quien necesite información general sobre superconductividad y los primeros trabajos experimentales en superconductores de Y-Ba-Cu-O.

APENDICE A RESISTENCIA A 4 TERMINALES

RESISTENCIA A 4 TERMINALES.

El comportamiento de la resistividad eléctrica es una característica de cada material. En un metal la resistencia es debida a la dispersión de electrones que se mueven, bajo la acción de un campo eléctrico, a través de la red cristalina. La resistencia depende de la temperatura, presión, impurezas y el estado físico del material (p.ej. tratamientos térmicos).

Al variar la temperatura en un material puede suceder que se realicen transformaciones de fase, las cuales pueden ser cristalinas, magnéticas, orden-desorden, superconductoras, etc..

Existen diferentes métodos para detectar transformaciones de fase, como medir la resistencia de la muestra; en cuyo caso los métodos utilizados deben considerar la naturaleza específica del material. A continuación se presenta una discusión de los principales factores que afectan a la medición de resistencia a 2 terminales y en seguida se justifica la utilización del método de 4 terminales.

La observación experimental de la relación de la densidad de corriente J con el campo eléctrico E , a temperatura constante, es:

$$J/E = 1/\rho, \quad \text{a.1}$$

en donde ρ es la resistividad eléctrica.

Si se aplica una corriente I a un conductor uniforme, de sección transversal A y

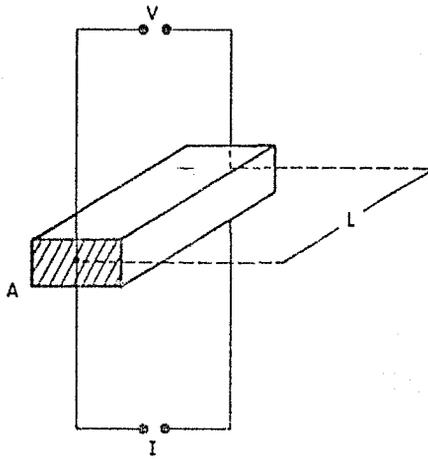


fig.A.1 Resistencia a 2 terminales en el caso ideal.

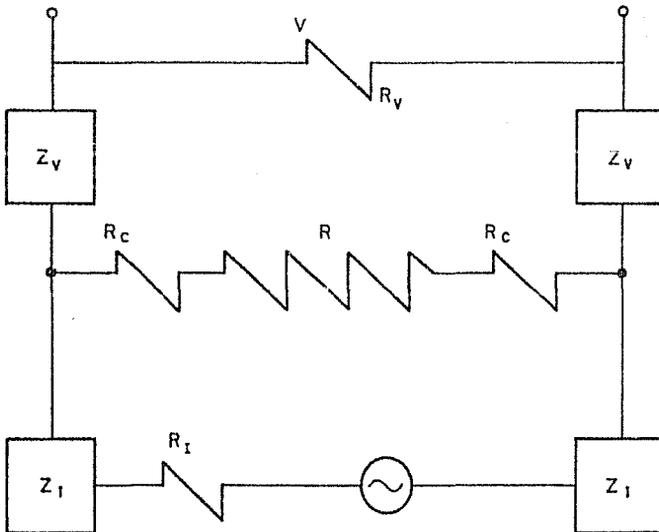


fig.A.2 Circuito equivalente real del método de 2 terminales.

longitud L , se produce una caída de potencial V (fig.A.1), entonces

$$J/E = \frac{I/A}{V/L} = 1/\rho \quad \text{entonces,} \quad V/I = \rho L/A = R \quad \text{a.2}$$

con V en volt, I en ampére y ρ en ohm cm. R es la resistencia eléctrica en ohm:

El circuito equivalente de la fig.A.1 se observa en la fig.A.2, en donde R es la resistencia de la muestra. Z_v, Z_I son las impedancias de los cables. R_v, R_I son las resistencias del voltmetro y la fuente de corriente, respectivamente. R_c es la resistencia de contacto entre los cables y la muestra.

A partir del circuito equivalente se concluye que la resistencia medida es $R+2R_c$, esto es que la medición es correcta sólo en el caso que $R \gg R_c$.

La resistencia de contacto resulta de oxidación, corrosión, esmalte residual sobre el alambre y la muestra o exceso de solvente en la pintura para soldar. Esto provoca la formación de barreras Schotky y trae como consecuencia que al disminuir la temperatura R_c tiende a incrementarse y como R es baja entonces la medición es errónea. En este caso se utiliza la técnica de 4 terminales.

La técnica de 4 terminales se representa esquemáticamente en la fig.A.3, ahora L es la distancia de separación entre las puntas de voltaje y entonces permanece válida la ecuación a.2. El circuito equivalente se observa en la fig.A.4, como puede observarse los problemas de la resistencia de contacto se superan utilizando la técnica de 4 terminales, básicamente consiste en separar los alambres de corriente y voltaje.

La resistencia R que se determina con este método es la resistencia de la parte de la muestra que está entre los dos contactos en donde los alambres de voltaje hacen contacto con ella. La resistencia de contacto no tiene efecto en la medición.

Para muestras granulares, los alambres de voltaje se colocan cercanos a los de corriente debido a que las líneas equipotenciales de campo eléctrico en la muestra no son uniformes.

En términos generales, este método provee de mediciones correctas si se cumplen las condiciones siguientes:

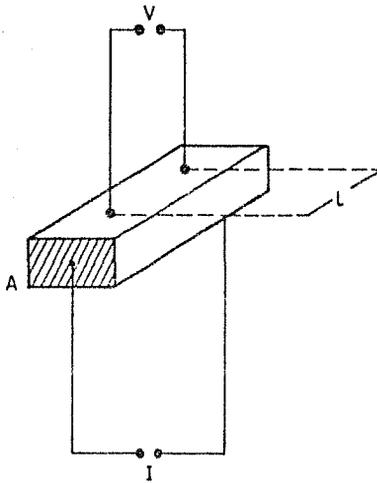


fig.A.3 Resistencia a 4 terminales en el caso ideal.

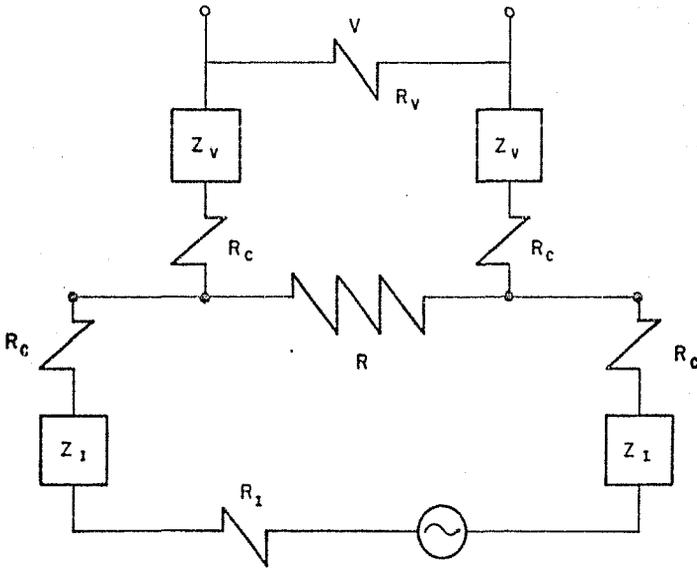


fig.A.4 Circuito equivalente real del método de 4 terminales.

$$R_1, R_v \gg R, R_c, |Z_1|, |Z_v|, \quad \text{a.3}$$

se describe por impedancias para métodos de corriente alterna. En caso de corriente continua Z_1 y Z_v son las resistencias de los alambres de corriente y voltaje. Adicionalmente:

$$\phi(Z_1), \phi(Z_v) \sim 0, \quad \text{a.4}$$

esto significa no tener efectos capacitivos.

Las condiciones a.3 y a.4 deben cumplirse para cualquier temperatura, corriente y frecuencia.

El método AC no solamente determina las magnitudes de corriente y voltaje sino también sus fases. Este método se utiliza para muestras con resistencia muy baja y cuando se desea eliminar la disipación térmica.

Entonces la resistividad de una muestra queda determinada por: VA/IL .

En el caso que se cumplan las condiciones a.3 y a.4, la medición de los valores de A y L determina el grado de precisión del método. En la realidad existen factores que limitan encontrar estas dimensiones óptimas, como el espacio de trabajo del criogenerador, la cantidad de muestra disponible así como sus propiedades químicas y metalúrgicas (dureza, homogeneidad y reactividad). Los mejores métodos de medición, concernientes a las técnicas de medición de resistencia, reúnen los requerimientos del trabajo en criogenia. En el trabajo de criogenia deben eliminarse los efectos de contacto y familiarizarse con los métodos correspondientes a muestras granulares, monocristales y películas delgadas.

APENDICE B
ARTICULOS PUBLICADOS

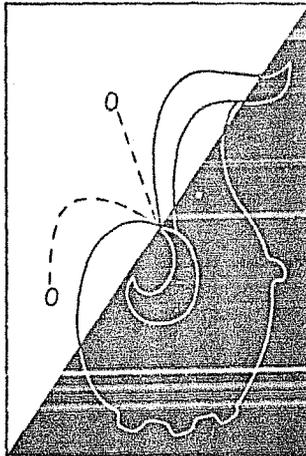
CODEN: RMXFAT

ISSN 0035-001X

REVISTA MEXICANA DE FISICA

PUBLICADA POR LA SOCIEDAD MEXICANA DE FISICA

NUMERO 25 VOLUMEN 38 MAYO 1987



PATROCINADA POR EL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA

High- T_c Superconductivity in a New Mixed-phase Y-Ba-Al-Cu-O Compound System

R. Escudero, L.E. Rendón-DíazMirón, T. Akachi, J. Heiras,
C. Vázquez, L. Baños, F. Estrada and G. González

*Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360,
04510 México, D.F.*

(recibido el 30 de abril de 1987; aceptado el 11 de septiembre de 1987)

Abstract. A reproducible superconductivity transition has been observed by resistance measurements in the new Y-Ba-Al-Cu-O compound system. An onset temperature for superconductivity at 90°K was measured.

Resumen. Transiciones reproducibles al estado superconductor han sido observadas con mediciones de resistencia en el nuevo sistema Y-Ba-Al-Cu-O. La temperatura medida de inicio de la superconductividad es de 90°K.

PACS: 74.10.+v; 74.70.-b

One of the most challenging tasks in material research is to find new superconductors that have critical transition temperatures above room temperature. Until recently the transition-metal alloy compounds of A15 (Nb_3Sn) and B1 (NbN) structure have had the highest superconducting transition temperatures. Among the A15 compounds, thin films of Nb_3Ge have the highest $T_c = 23.3^\circ K$ reported by Gavalev *et al.* [1] and Testardi *et al.* [2] in 1973. Intercalated superconducting materials [3,4], organometallic compounds [5] and the newly discovered heavy Fermion systems [6] have not reached high T_c 's. Among the oxides, superconductivity in the Li-Ti-O system with $T_c = 13.7^\circ K$ was reported by Johnston *et al.* [7] in $BaPb_{1-x}BiO_3$,

superconductivity was reported by Sleight *et al.* [8] and the highest transition temperature reported in this system was $T_c = 13^\circ\text{K}$.

Recently Bednorz and Müller [9] reported, from resistivity measurements, that the Ba-La-Cu-O system with the composition $\text{Ba}_5\text{La}_{1-x}\text{Cu}_5\text{O}_{(3-y)}$ became a superconductor below 13°K with an onset of the superconducting state near 30°K . Shortly thereafter, high temperature superconductivity was confirmed, by susceptibility measurements, independently by Bednorz *et al.* [10] and Uchida *et al.* [11]. The superconducting phase was then identified by Takagi *et al.* [12] as $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ of tetragonal K_2NiF_4 structure. Chu *et al.* [13] found that under hydrostatic pressure the onset of superconductivity increased from 35°K to above 52°K . Kishio *et al.* [14], Cava *et al.* [15] and Tarascon *et al.* [16], independently, found that $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ is a high- T_c superconducting system having an onset temperature for superconducting at 48.6°K with a very sharp transition width of 2°K . Kishio *et al.* [14] also found that the $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_4$ is a high- T_c superconducting system and that together with the $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ system and the $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ system it forms a pseudo-ternary solid solution superconducting system [17].

More recently Wu *et al.* [18] reported onset critical temperature as high as 93°K in a multi-phase Y-Ba-Cu-O system. In a subsequent paper [19] they reported that in this system the pressure had only a slight effect on the superconducting transition temperature in contrast to what is observed in the La-Ba-Cu-O system. High- T_c superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system has also been reported independently by other groups [20-23].

In this letter we report the discovery of high- T_c superconductivity in the Y-Ba-Al-Cu-O system, with onset at 90°K .

The sample was prepared with nominal compositions represented by $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Al}_y)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ with $x = 0.35$ and $y = 0.05$, through the reaction of appropriate amounts of Y, BaCO_3 , CuO and Al_2O_3 . The mixture was first calcined at 1000°C for 1 hour, ground and calcined again at 1000°C for 24 hours. For sample preparation the calcined

powder was cold pressed into disk shape, then sintered at 1100°C and slowly cool down to 500°C .

Dish shaped sample of 1.2 cm. diameter and about 0.18 cm. thick was prepared and resistance measurements were made with a bridge which has a low resistance sensitivity of $10^{-7}\Omega$, by the usual four-point-probe technique using silver paint contacts. The measurements between 300°K and 10°K were performed in a continuous-flow cryostat connected to a microcomputer to give a fully automatic system for temperature variation, data acquisition and processing.

The measurements of the resistance as a function of temperature are shown in Fig. 1; the onset of the superconducting state is around 90°K and the zero-resistance state is reached at 58°K .

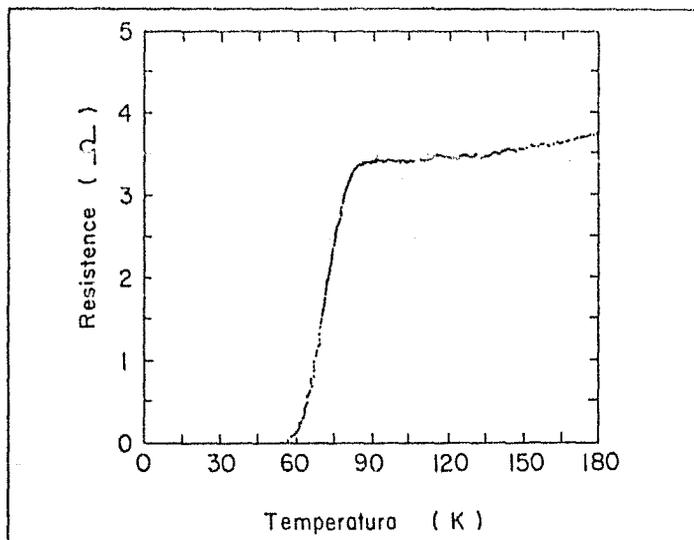


FIGURE 1. Resistance as function of temperature.

We find that inclusion of small quantities of Al in the Y-Ba-Cu-O system does not affect much the onset of the superconducting state, as compared to the onset reported by Wu *et al.* [19]; this knowledge could be important from the technological point of view. However, the role of the Al in the system is not yet clear, at this stage we do not know whether the Al is forming part of the structure or not.

Acknowledgements

The authors wish to thank W. Picking and J. Tagüeña for careful reading of the manuscript; and J.J. Camacho, C. Flores and P. Murillo for their help in its preparation.

References

1. J.R. Gavalier, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 480.
2. L.R. Testardi, J.H. Wernick and W.A. Roger, *Solid State Commun.* **15** (1974) 1.
3. G.R. Acosta and V.M. Chapela, *Proc. Fifth Winter Meeting on Low Temp. Phys.* **55** (1984).
4. M.R. Beasley and T.H. Geballe, *Physics Today* **36** (1984) 60.
5. K. Bechgaard, *Proc. Int. Conf. Low-Dim. Conductors. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79** (1982) 1.
6. G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56** (1984) 755.
7. D.C. Johnston, H. Prakash, W.H.Y. Zachariasen and R. Viaswanathan, *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 777.
8. A.W. Sleight, J.L. Gillson and F.E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **17** (1975) 27.
9. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
10. J.G. Bednorz, M. Takashige and K.A. Müller (to be published in *Europhysics Lett.*)
11. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1.
12. H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and W. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123.

13. C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang and Y.Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405.
14. K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanabe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, *Chem. Lett.* **429** (1987).
15. R.J. Cava, R.B. vanDover, B. Batlogg and E.A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 408.
16. J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. Mckinnon, G.W. Hull and T.H. Geballe (submitted to *Science*).
17. S. Kanabe, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka, *Chem. Lett.* **547** (1987).
18. M.K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torn, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y. Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
19. P.H. Hor, L. Gao, R.L. Meng, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, C.W. Chu, M.K. Wu, J.R. Ashburn and C.J. Torn, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 911.
20. S.H. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima (submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*).
21. Peoples Daily, China, February 25, 1987.
22. J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.A. Mckinnon and G.W. Hull (submitted to *Phys. Rev. Lett.*).
23. H. Takagi, S. Uchida, K. Kishio, K. Kitazawa, S. Tanaka and K. Fueki (submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*).

Superconductivity at 90 K in the Y-Ba-Al-Cu-O System

R. ESCUDERO, L. E. RENDON-DIAZMIRON, TATSUO AKACHI,
J. HERRAS, C. VAZQUEZ, L. BASOS,
F. ENTRADA and G. GONZALEZ

Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-180,
04510 México, D.F., México

(Received April 30, 1987; accepted for publication May 25, 1987)

The addition of small quantities of Al atoms to the Y-Ba-Cu-O system has been studied. A superconducting transition at 90 K has been observed in a new Y-Ba-Al-Cu-O compound system. By resistive measurements. The superconductivity is stable and reproducible after several heat cycles.

Recently Bednorz and Müller¹⁾ reported that the Ba-La-Cu-O system with the composition $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with $x=1$ and 0.75 became superconducting below 13 K; the most interesting fact they reported was that, in their resistivity measurements, the resistivity started to decrease near 30 K as the temperature was lowered. An intensive research effort appeared shortly after superconductivity in this system was confirmed by magnetic susceptibility measurements.^{2,3)} By careful sample preparation Takagi *et al.*⁴⁾ attributed the observed superconductivity in the La-Ba-Cu-O system to the K_2NiF_4 -type structure. They also reported that the substitution of Ba for La led to the Cu-mixed valence state, $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{3+}$, and that this mixed-valence can play an important role in the mechanism of the high- T_c superconductivity in that system. Chu *et al.*⁵⁾ found that hydrostatic pressure, in compounds with nominal compositions given by $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_7$ enhanced the onset of the superconducting transition to 32 K. They suggested that the high temperature superconductivity can be associated with interfaces due to mixed phases or concentration fluctuations, mixed valence dependent d-d-orbital interaction of a d-f mixing. With the replacement of Ba by Sr,^{6,7)} that is for the La-Sr-Cu-O system in the K_2NiF_4 structure, superconductivity onset was found at 48.6 K with a transition width of 2 K, at ambient pressure. More recently Wu *et al.*⁸⁾ reported the occurrence of superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system with nominal compositions represented by $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_7$ with $x=0.4$, in which the onset of superconductivity was at 93 K and the zero resistivity state was achieved at 69 K. In a subsequent paper⁹⁾ they reported that in the Y-Ba-Cu-O system pressure had only a slight effect on the superconducting transition temperature, in contrast to what is observed for the K_2NiF_4 phase in La-Ba-Cu-O system. They suggested that this may be due to chemical pressure associated with the smaller Y atoms already present in Y-Ba-Cu-O; they also suggested, from their results together with their preliminary X-ray powder diffraction data, that the system displaying superconductivity in Y-Ba-Cu-O could be different from that of the La-Ba-Cu-O and La-Sr-Cu-O systems. High- T_c superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system has also

been reported independently by other groups.¹⁰⁻¹²⁾

Considering the ionic radii of La and Y on the one hand and those of Ba and Sr on the other, we studied the addition of Al atoms in the Y-Ba-Cu-O system. We took into account the results of Higgins *et al.*¹³⁾ that in a Ba-Fe-S compound system Al atoms replaced the Ba atoms in such a way that the Ba^{2+} ion is replaced by an $(\text{AlFe})^{2+}$ unit, maintaining the charge balance by the reduction of the Fe atoms. In this letter we report the occurrence of high- T_c superconductivity in the Y-Ba-Al-Cu-O compound system from resistivity measurements.

The compounds investigated by $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_x)_2\text{CuO}_7$ through the reaction of appropriate amounts of Y, BaCO₃, CuO and Al₂O₃. The mixture was first calcined at 1000°C for 1 h, then ground and calcined again at 1000°C for 24 h. For sample preparation the calcined powders were homogenized by grinding, cold-pressed into disk shapes and then sintered in an oven that was previously heated to 1100°C; the current in the oven was then turned off to let the sample cool down slowly to 200°C. All the heat treatments were conducted in air.

Disk-shaped samples of 1.2 cm diameter and about 0.18 cm thick were cut in two and the resistance measurements were made with a bridge having a low resistance sensitivity of $10^{-3} \Omega$, by the usual four-point-probe technique using silver paint contacts. The measurements between 300 K and 10 K were performed in a continuous-flow cryostat (Air Products) connected to a microcomputer (HP 9645B) to give a fully automatic system for temperature variation, data acquisition and processing.

Figure 1 shows the resistance-temperature characteristics of a sample prepared with nominal composition $(\text{Y}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_{0.2})_2\text{CuO}_7$ which shows a broad transition starting at $T_{90} = 90$ K and reaching the zero-resistance state at $T_0 = 22.5$ K. This sample shows a semiconductor type resistivity as a function of temperature before it reaches the superconducting state. Figure 2 shows the resistance-temperature characteristics of a sample with nominal composition given by $(\text{Y}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Al}_{0.2})_2\text{CuO}_{7-x}$, which shows a metallic type resistance characteristic before the transition and has a smaller transition width compared with the previous one, starting at $T_{90} = 90$ K

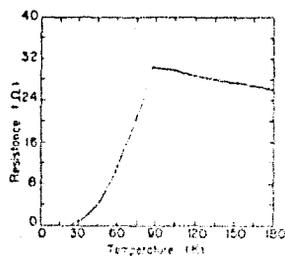


Fig. 1. Resistance as function of temperature for the sample prepared with nominal composition $(Y_{0.8}Ba_{1.2}Al_{0.2})CuO_{7-x}$.

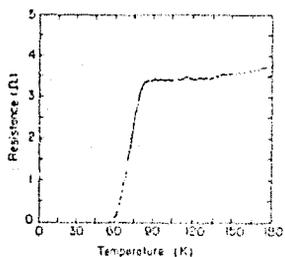


Fig. 2. Resistance as function of temperature for the sample prepared with nominal composition $(Y_{0.9}Ba_{1.1}Al_{0.1})CuO_{7-x}$.

and reaching the complete superconducting state at $T_c = 58$ K.

The presence of superconductivity at 60 K in the Y-Ba-Al-Cu-O system seems to be significant for the following reasons. First, the inclusion of Al in the Y-Ba-Cu-O system does not significantly much affect the onset

of the superconducting state as compared to the onset reported by Wu *et al.*¹⁰ Secondly, from our experience we found that including Al in the Y-Ba-Cu-O system relaxes greatly the tight restrictions on the conditions of preparation of superconducting compounds. Thirdly, the knowledge that Al can be included could be important from the technological point of view. Studies are under way to identify the superconducting phase, as well as to investigate the dependence of T_c on various parameters, as Al composition, Ba composition and annealing conditions.

Acknowledgements

The authors wish to thank W. Pickin, J. J. Camacho, C. Flores and P. Murillo for their help in the preparation of the manuscript.

References

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **62** (1985) 189.
- 2) J. G. Bednorz, M. Takashige and K. A. Müller, to be published in *Europhysics Lett*.
- 3) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 141.
- 4) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 1321.
- 5) C. W. Chu, F. H. He, R. L. Meng, J. Cao and Z. H. Huang, *Science* **235** (1987) 567.
- 6) K. Kuboi, K. Kitazawa, S. Kambe, I. Yasuda, N. Suga, H. Takagi, S. Uchida, K. Iwata and S. Tanaka, *Chem. Lett.* **429** (1987).
- 7) R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg and I. A. Reiman, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405.
- 8) J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull and T. H. Geballe, submitted to *Science*.
- 9) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Teng, P. H. Ho, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu.
- 10) P. H. Ho, L. Gao, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Forrer, J. Vandoo, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Teng, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 911.
- 11) S. Takami, T. Hirai and S. Kagoshima, submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 12) *Phys. Lett. Daily, Chem.* **27** February 1987.
- 13) J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. A. McKinnon and G. W. Hull, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- 14) H. Takagi, S. Uchida, K. Kuboi, K. Kitazawa, S. Tanaka and K. Fueki, submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 15) J. T. Hoggins, L. E. Reulón-Díaz-Marín and H. Steinrück, *J. Solid State Chem.* **21** (1977) 79.



MEASUREMENTS ON THE NEW HIGH- T_c SUPERCONDUCTOR
Nd-Ba-Cu OXIDE SYSTEM

R. Escudero, T. Akachi, R. Barrío, L.E. Fendón-Díaz Mirón,
C. Vázquez, L. Baños, G. González and F. Estrada

Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado Postal 70-360, 04510 México D.F., México

(Received 10 April 1987 by A.A. Maradudin)

Resistance measurements in samples prepared with nominal composition of $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-y}$ were performed. This compound shows a critical onset temperature for superconductivity of 76K. This experiment supports the idea that substitution of any rare earth in this type of compound does not inhibit superconductivity. Results in samples with Gd, that further ratify this idea, are also reported.

Recently, there has been much discussion about the role of Y, La and other rare earths in the properties of high- T_c superconducting compounds of the type A-B-Cu-O. We therefore consider it important to investigate the effects of substituting various elements in this group of compounds and, in particular, the modifications on the crystallographic structure and the superconducting critical temperature. Regarding the crystal arrangement, one can distinguish two different structures, on the one hand, compounds like $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{7-y}$ ($x=0, .5, .6, .7$)⁽¹⁻⁴⁾ have the K_2NiF_4 structure and on the other, a material identified as $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ⁽⁵⁻⁶⁾ presents a distorted oxygen deficient perovskite structure. More recently a different structure has been reported, in $(Yb_{1-x}Ba_x)_2Cu_3O_{7-y}$ that is similar to the $Bi_2YCu_3O_{7-y}$ ⁽⁷⁻⁹⁾. Although these differences in crystallographic structure are substantial, they all preserve CuO₂ planes containing exclusively 180° Cu-O-Cu coupling⁽⁸⁻⁹⁾, that probably is responsible for superconductivity⁽⁸⁾. It is important to note that this flexibility in changing the structure by substituting a number of elements in the compound, and by this procedure being able to improve their superconducting T_c , opens a wide field of research in materials.

The electronic structure of La compounds⁽¹⁰⁾ show that the essential features are extremely similar to the Y compounds⁽¹¹⁾. These important features are: 1) The La, Ba and Y bands are far from the Fermi level. 2) There is very little dispersion along the z-axis, perpendicular to the Cu-O short bonds, which gives the essentially 2-dimensional character to the compound. 3) Strong interaction between the Cu $d(x^2-y^2)$ and the O $p(x, y)$ orbitals (p_d). 4) A number of narrow bands below E_f essentially non-bonding (p_d).

The previous considerations lead us to think that substitution of any element that preserves features 1 to 4 above, would not inhibit superconductivity, or even improve it in some cases.

In particular, a number of rare earths have been reported to give high- T_c superconductors and, it is surprising that compounds with Nd and Tb, were reported to be non-superconductors⁽¹²⁾.

The main purpose of the present work is to show that a material prepared with Nd is also a high- T_c superconductor with onset temperature of 76K. We also report here, measurements in Gd compounds.

Samples with nominal composition $RBa_2Cu_3O_{7-y}$ (R=Nd, Gd) were prepared through the reaction of appropriate amounts of Nd₂O₃ or Gd₂O₃, BaCO₃ and CuO. The mixtures were prepared and heat-treated at 900° for 24 hours, then ground and pressed and heat-treated again at 920° for 24 hours; this last process was repeated twice. The tablets were reground, pressed and then sintered in an O₂ atmosphere at 900° for 2 hours. The samples obtained were disks of 1.2 cm diameter and about 0.16 cm thick. Resistance vs. temperature measurements were performed with the usual four-point probe technique. X-rays diffraction patterns of both compounds, with Nd and Gd, revealed that there is a single phase that corresponds to the one in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ that has been identified as the superconducting phase⁽⁶⁾.

The results for the Gd_{1-x}Ba_xCu₃O_{7-y} sample are shown in Fig. 1, which shows that the onset of the superconducting state is at 93K and the zero resistance state is reached at 80K. Fig. 2 shows the results for the Nd_{1-x}Ba_xCu₃O_{7-y} samples; the onset is at 76K and the zero-resistance state at 20K.

Within our knowledge, this is the first time that a compound with Nd is reported to be a high- T_c superconductor.

Fink et al.⁽¹²⁾ reported that a Nd compound sample, prepared with the nominal composition Nd_{1-x}Ba_xCu₃O_{7-y} was not a superconductor. It is worth noticing that the nominal composition

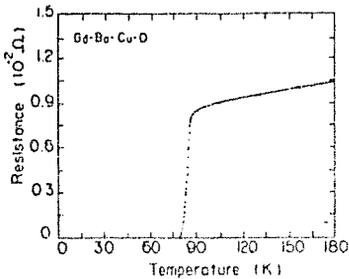


Figure 1. Resistance as function of temperature for the $Gd_{1-x}Ba_xCuO_y$ sample.

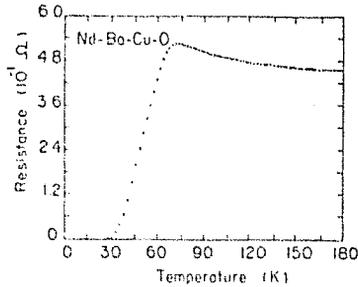


Figure 2. Resistance as function of temperature for the $Nd_{1-x}Ba_xCuO_y$ sample.

used by Fisk et al. is not ideal for maximizing the superconducting state and that a reaction is needed to produce a good fraction of superconductor in their samples. From the present work we could further say that this reaction is easy in the case of Gd but not so in Nd.

From the technological point of view, we consider it very important to know if other elements can be introduced or substituted in the Ba-Cu-O system without changing the structure that produces the superconducting phase.

We have already initiated this type of study in the Y-Ba-Al-Cu-O and Y-Ba-Fe-Cu-O systems and will be the matter of a further communication.

Acknowledgements - We are deeply grateful to Prof. J.H. Gassenoud for showing us their results prior to publication. We also want to thank J.L. Camacho, C. Flores and P. Burillo for their help in the preparation of the manuscript.

References

- 1) A. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **26**, 11 (1987).
- 2) A. Kishino, K. Kitazawa, S. Tanaka, S. Iwada, M. Sugai, H. Tokaya, S. Uchida, K. Fujii and S. Tanaka; Chem. Lett. **425** (1987).
- 3) R.J. Cava, K.B. Vandover, B. Batlogg and E.A. Rietman; Phys. Rev. Lett. **58**, 406 (1987).
- 4) J.M. Tarascon, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull and T.H. Geballe; submitted to Science.
- 5) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.H. Chu; Phys. Rev. Lett. **59**, 560 (1987).
- 6) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. Van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.F. Remickus, A. Rietman, S. Zoharuk and G.P. Espinosa to be published.
- 7) K. Kitazawa, K. Kishi, H. Takagi, T. Hasegawa, S. Kanbe, S. Uchida, S. Tanaka and K. Fueki; submitted to Appl. Phys. Lett.
- 8) R. Kishifuku, A. Shimizu, T. Imai, H.M. Hou and J.H. Gassenoud to be published.
- 9) R. Beyers, G. Lin, E.H. Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.P. Dinger, W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom; submitted to Appl. Phys. Lett.
- 10) L.F. Mattheiss; Phys. Rev. Lett. **59**, 1026 (1987).
- 11) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann; to be published.
- 12) Z. Fish, J.D. Thompson, E. Zirngiebl, J.L. Smith and B.W. Chung; to be published.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- 1) D.D. Pollock, "Electrical Conduction in Solids", Am. Soc. for Metals, 1985.
- 2) H. K. Onnes, Selected Reprints, "Superconductivity", Am. Assoc. of Phys. Teachers, pag. 8.
- 3) J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, Referencia 2, pag. 49.
- 4) D. Shoenberg, "Superconductivity", Cambridge University Press, 1965, cap.I.
- 5) E.A. Lynton, "Superconductivity", Mathuen y CO LTD, 1969, cap.III.
- 6) J.M. Blatt "Theory of Superconductivity", Academic Press, 1964, cap.I.
- 7) J. y P. Burger, "La Supraconductivite de Metaux, des allages et des films minces", Masson et Cie editeurs, 1974.
- 8) R.P. Reed y A.F. Clark "Materials at low temperatures", Am. Soc. for Metals, 1983, cap. 13.
- 9) W. Meissner y R. Oschenfeld, Referencia 2, pag. 24.
- 10) Referencia 5, cap.III.
- 11) J.R. Schrieffer, Phys. Today, Julio 1973, pag. 23.
- 12) P.L. Taylor, "A Quantum Approach to the Solid State", Prentice-Hall, 1970, cap. 6.
- 13) A.C. Rose-Innes y E.H. Rhoderick, "Introduction to Superconductivity", Pergamon Press, 1978.
- 14) L.P. Gorkov, Sov. Phys. 9, 1364(1959).
- 15) M.A. Blondl, M.P. Carfunkel y A.O. McCoubrey, Phys. Rev., 101, 1427(1956).
- 16) R.E. Glover y M. Thinkam, Phys. Rev., 104, 844(1956).
- 17) I. Glaver, referencia 2, pag. 80.

- 18) C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6 ed., Wiley y sons, C.12, 1986.
- 19) E. Maxwell, Phys. Rev. 78, 477(1950); C.A. Reynolds, B. Serin, W. Wright y L.B. Nesbitt, Phys. Rev. 78, 487(1950).
- 20) M. Thinkam, "Introduction to superconductivity", McGraw Hill, cap. 1 y 2, 1975.
- 21) L.N. Cooper, Referencia 2, pag.82.
- 22) R.M. White y T.H. Geballe, "Long range order In solids", Academic Press, capítulo I, pag. 23, 1975.
- 23) D.R. Askeland, " The science and Engineering of Materials", Brooks/Cole, 1984
Una revisión reciente: R.M. Hazen, Sci. Am., vol. 258, No. 6, pag. 52, 1988.
- 24) J. y P. Burger, La Supraconductivite de Metaux, des alliages et des films minces
Masson et Cie edituers, France 1974.
- 25) H. L. Caswell, J. Appl. Phys. 36, 80(1965).
- 26) H.P.R. Fredericks et al., Phys. Rev. Lett., 16, 579(1966).
- 27) en "Superconductivity News", 1987.
- 28) D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. y R. Viaswanathan,
Mat. Res. Bull. 8, 777(1973).
- 29) A.W. Sleight, J.L. Gillson y F.E. Blerstetd, Sol. St. Commun. 17, 27(1975).
- 30) M. Raveau, et al.. Mat. Res. Bull. 20, 667(1985).
- 31) J.G. Bednorz y K.A. Muller, Z. Phys. B 64, 189(1986).
- 32) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa y W. Tanaka,
Jpn. J. Appl. Phys. 26, L123(1987).
- 33) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao, Z.J. Huang y Y.Q. Wang,
Phys. Rev. Lett. 58, 405(1987).
- 34) R.J. Cava, R.B. vanDover, B. Batlogg y E.A. Rietman,
Phys. Rev. Lett. 58, 409(1987).
- 35) M.K. Wu, T.R. Ashburn, C.J. Torn, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang,
Y.Q. Wang y C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908(1987).
- 36) H. Ihara, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 26, 169(1987)
- 37) H. Maeda, et al. preprint.
C.W. Chu, et al. Phys. Rev. Lett., 10, 941(1987).
- 38) S.S. Parkin, et al., enviado a Phys. Rev. Lett.

- 39) J.B. Goodenough y A. Manthiram, Proceedings of The IX Winter Meeting of Low Temperature Physics. Tequesquitengo, Morelos. México, Enero 1988.
- 40) M.B. Maple, "Novel superconductivity", Plenum Press 1987, pag. 839.
- 41) M. Raveau, en la referencia 39.
- 42) P.K. Gallagher, et al., Mater. Res. Bull., julio 1987.
- 43) P.M. Grant, en la referencia 39.
- 44) C.E. Gough, et al., Nature, 326, 855(1987).
- 45) H. Takagi, et al., Proc. L.T. 18, parte 2, pag. 1029.
- 46) F. Nakamura, et al., enviado a Jpn. J. Appl. Phys.
- 47) K.N. Yang, et al., e la referencia 45, pag. 1037.
- 48) H. Takita, en la referencia 39.
- 49) T. Forgan, Nature, 329, octubre 1987.
- 50) D.K. Finnemore, et al., en la referencia 40, pag. 627.
- 51) K.E. Gray, et al. en la referencia 40, pag. 611.
- 52) R. Escudero, et al., Phys. Rev. B, 36, 3910(1987).
- 53) En la referencia 40 .
- 54) en Phys. Rev. Lett. 58, 2333(1987) y 2337.
- 55) F. Herman, et al., en la referencia 40, pag. 521.
- 56) J.P. Carbotte, en la referencia 39.
- 57) A.R. West "Solid State Chemistry and Its Applications", Wiley sons, 1984.
- 58) M.E. Lopez-Morales, L. Baños, C. Vazquez, F. Estrada y R. Escudero, Memorias II Simposio Nacional de Estado Sólido, Cuernavaca, Mor., Mex. 1987.
- 59) J.P. Golben, S. Lee, S.Y. Lee, Y. Song, T.W. Noh, X.D. Chen, J.R. Gaines y R.T. Tetterhorst, Preprint, Aceptado en Phys. Rev. B Brief Reports.
- 60) F. Estrada, G. Gonzalez, L. Baños, D. Ríos y R. Escudero, Memorias del XXX Congreso Nacional de Física, Mérida, Yuc., Mex. 1987, 63B.
- 61) L. Marton, "Methods of Experimental Physics" Vol.6, Solid State Physics, Part.B, Academic, N.Y. 1959.
- 62) G.T. Meaden, "Electrical Resistance of Metals", Plenum, N.Y. 1965.
- 63) Y. Iye, T. Tanegai, H. Takeya y H. Takei, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L658(1988).
- 64) D.E. Schafer, F. Wdl, G.A. Thomas, J.D. Ferraris y D.O. Cowan Sol. St. Commun. 14, 347(1974).

- 65) L. van der Paw, Philips Res. Repts. 13, 1(1958). y
L. van der Paw, Philips Res. Repts. 16, 187(1961).
- 66) S.D. Hottman y H.A. Pohl, Rev. Sci. Instr. 42, 387(1971).
- 67) L.R. Bichford y K.K. Kanazawa, J. Phys. Chem. Solids 37, 839(1976)
- 68) R.R. Conte, "Elements de Criogenie", Masson et Cie edituers, France 1970.
- 69) A.G. Guy, "Fundamentos de Ciencia de Materiales", McGraw Hill, 1980.
- 70) X. Zeng, X. Jiang, H. Qi, D. Pang, N. Zhu y Z. Zhang
Appl. Phys. Lett. 51, 692(1987).
- 71) R. Reier, J.G. Bednorz y K.A. Muller, Z. Phys. B 67, 285(1987).
- 72) T. Nakamura y R. Liang, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L687(1987).
- 73) F. Estrada, L. Baños, C. Vazquez y R. Escudero, Memorias en extenso VII
Congreso Nacional de Física de Superficies e Interfaces, Morelia, Mich.,
Mex.1987, pag.11.
- 74) Y. Mei, C. Jiang, S.M. Green, H.L. Luo y C. Politis, Z. Phys. B 69, 11(1987)
- 75) J. Hauck, K. Bickman y F. Zucht Z. Phys. B 67, 299(1987).
- 76) I.W. Cheu, S.J. Keating, C.Y. Keating, X. Wu, J. Xu, P.E. Reyes y T.Y. Tien,
Sol. St. Commun. 63, 997(1987).
- 77) F. de la Cruz, L. Civalo, E. Osquiguil, H. Safar y R. Decca, Proceedings of The
IX Winter Meeting of Low Temperature Physics, Tequesquiltengo, Morelos
México 1987.
- 78) E.J. Osquiguil, L. Civalo, R. Decca y F. de la Cruz, Preprint, enviado a
Phys. Rev. B Rapid Communications.
- 79) M. Esguerr, A. Marino, G. Franco, A. Jimenez, G. Holguin y E Posada,
Preprint, enviado a J. Phys. C.
- 80) N.F. Mott y E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials",
2n. ed. Clarendon Press, Oxford (1979).
- 81) N.F. Mott, F.R.S., M. Pepper, S. Pollit, R.H. Wallis y C.J. Adkins,
Proc. R. Soc. Lond. A 345, 169(1975).
- 82) en las referencias 81, 82 y Phys. Today, november 1978.
- 83) F.J. Di Salvo y J.E. Graebner, Sol. St. Commun. 23, 825(1975).
- 84) F. Estrada y R. Escudero, Memorias XXIX Congreso Nacional de Física,
Col. Colima México 1986, pag. 279.

- 85) J. Phys. Soc. Jpn. 54, 1041(1985).
- 86) X. Zen, X. Jiang, H. Qi, D. Pang, N. Zhu y Z. Zhang,
Appl. Phys. Lett. 51, 692(1987).
- 87) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono y F.P. Okamura
Jpn. J. Appl. Phys. 26, L611(1987).
- 88) R.J. Cava, B. Batlogg, R. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Tiegriest,
J.P. Remelka, E.A. Rietman, S. Zahurak y G.P. Espinosa,
Phys. Rev. Lett. 58, 1676(1987).
- 89) A. Reller, J.G. Bednorz y K.A. Muller, Z. Phys. B 67, 285(1987).
- 90) R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K. Mao,
C.G. Hadjidakos, P.H. Hor, R.L. Meng y C.W. Chu,
Phys. Rev. B 35, 7236(1987).
- 91) M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone II, D.C. Hinks, J.D. Jorgensen,
J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre y K. Zhang,
Appl. Phys. Lett. 51, 57(1987).
- 92) F. Izumi, H. Asano y T. Ishigaki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L617(1987).
- 93) R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, V.Y. Lee, M.L. Ramirez, R.J. Savoy,
R.D. Jacowitz, T.M. Shaw, S. la Placa, R. Boehme, C.C. Tsuet, S.I. Park,
M.W. Shafer y W.J. Gallagher, Appl. Phys. Lett. 51, 614(1987).
- 94) X. Jiang, H. Yu, Z. Zhang, N. Zhu, H. Qi, G. Shu, Y. Tian, D. Pang, X. Zeng
y Z. Yang, Appl. Phys. Lett. 51, 625(1987).
- 95) I.K. Shuller, D.C. Hinks, M.A. Beno, D.W. Capone II, L. Soderholm,
J.P. Loquet, Y. Bruynseraede, C.U. Segre y K. Zhang,
Sol. St. Commun. 63, 385(1987).
- 96) F. Estrada, J. Helras, M.E. Lopez-Morales, L. Leon, L. Baños, G. Gonzalez, C.
Vazquez, D. Ríos, T. Akachi y R. Escudero, Memorias del XXX Congreso
Nacional de Física, Mérida, Yuc., Mex., 1987, 113C.