



16
2ej

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

**MECANISMOS DE BOMBEO DE HUECOS
EN SUPERCONDUCTORES DE BISMUTO**

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

P r e s e n t a :

Armando Gama Goicochea



México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

Capítulo 1 Generalidades

I ASPECTOS EXPERIMENTALES CARACTERISTICOS

1.1 Descubrimiento de la Superconductividad	2
1.2 Propiedades Electromagnéticas	4
1.3 Propiedades Termodinámicas	7
1.4 Brecha de Energía	11

II TEORIAS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

1.5 Modelo de Gorter-Casimir	14
1.6 Teoría de London	18
1.7 Teoría de Ginzburg-Landau	23
1.8 Teoría Microscópica	30
1.9 Teoría de Acoplamiento Fuerte	55

Capítulo 2 Superconductividad de Alta Temperatura de Transición

2.1 Introducción Histórica	65
2.2 Los compuestos intermetálicos A15	69
2.3 Superconductores de Alta T_c basados en cobre	70
2.4 Superconductores de Alta T_c sin cobre	98

Capítulo 3	Compuestos a base de Bismuto	
3.1	Sistema Estudiado	102
3.2	Procedimiento Experimental	103
3.3	Resultados y Discusión	106
	Conclusiones y Perspectivas	129
	Apéndices	
	Apéndice A. Otros Sistemas Estudiados.	134
	Apéndice B. Trabajos Publicados.	141
	Referencias	143

INTRODUCCION

El presente trabajo reporta algunos experimentos llevados a cabo con óxidos superconductores de alta temperatura de transición basados en bismuto, los cuales, junto con otros, han sido recientemente descubiertos en diferentes laboratorios del mundo. En la actualidad existe enorme interés de la comunidad científica internacional en éstos materiales, muchos de los cuales se mantienen en el estado superconductor incluso a temperaturas superiores a la de licuefacción del nitrógeno (77 K), porque por una parte, las aplicaciones tecnológicas potenciales que poseen son virtualmente ilimitadas y por otra, no está claro aún cuál es el o los mecanismos microscópicos que originan la superconducción en ellos; las teorías convencionales no parecen ser completamente satisfactorias para explicar su comportamiento.

México no se ha quedado atrás en esta efervescente carrera mundial por encontrar nuevos superconductores con temperaturas de transición cada vez más altas, gracias a que cuenta con científicos capacitados al más alto nivel en esta área desde hace ya algunos años. Como consecuencia de ello, se han iniciado varios proyectos de investigación pura y aplicada. El presente trabajo es sólo una modesta prueba de ello. Nuestro interés inicial se

centraba en obtener la pureza de la fase de más alta temperatura crítica (110 K) en los compuestos de bismuto, la cual contiene tres planos de cobre, y/o aumentar dicha temperatura. Para llevar a cabo este propósito, investigamos los efectos producidos por algunas especies atómicas en los mecanismos de bombeo de huecos hacia los planos arriba mencionados, introduciendo para tal efecto al sistema algunos elementos que actúan como impurezas. Los resultados mostraron que la elección más afortunada, de entre los elementos empleados, era el praseodimio (Pr), con el cual logramos aislar la estructura superconductor de dos planos de cobre ($n=2$) de la familia $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ e incrementar la temperatura crítica hasta 102 K, cuando nadie ha reportado para tal estructura temperaturas superiores a los 90 K. Este es, indudablemente, el resultado más destacado del presente trabajo.

En este trabajo no se pretende explicar cuáles son los mecanismos responsables del bombeo de huecos en los compuestos superconductores de bismuto sino mostrar experimentalmente cómo se ven afectadas algunas propiedades de estos materiales cuando ocurren cambios en dichos mecanismos. En este sentido, el título utilizado no es del todo descriptivo y ha sido empleado sólo para definir el interés principal que desde el punto de vista fenomenológico se buscaba en esta investigación.

Para familiarizar al lector con la terminología empleada a lo largo de la tesis, se incluyen, en la primera parte del capítulo

1, algunos aspectos experimentales sobresalientes de los materiales superconductores. La segunda parte está destinada a describir breve y someramente las principales teorías dedicadas a explicar tal fenómeno, las cuales se exponen siguiendo el orden histórico en que aparecieron. No se pretende que la exposición sea exhaustiva ni completa, sino suficiente para conocer los parámetros que cada teoría usa para hacer comparaciones con los resultados experimentales.

En el capítulo 2 se reseñan, muy brevemente, algunas características sobresalientes de los principales óxidos superconductores de alta temperatura crítica descubiertos a partir de 1986.

La parte medular de la investigación llevada a cabo se reporta en el capítulo 3, en el cual se detalla el procedimiento experimental utilizado, los compuestos sintetizados, los más importantes resultados obtenidos y la interpretación física de los procesos.

Se incluyen en la parte final, de manera resumida, las conclusiones principales, así como las perspectivas implícitas al carácter de esta investigación.

Es necesario señalar que, paralelamente, se han estudiado algunos otros sistemas superconductores cuyos resultados preliminares son muy prometedores, aún cuando estos proyectos no han sido concluidos. Por esta razón, se incluyen en el apéndice A.

En el apéndice B aparecen algunas publicaciones donde, en forma compacta, se reportan los resultados obtenidos.

I ASPECTOS EXPERIMENTALES CARACTERISTICOS

- 1.1 Descubrimiento de la Superconductividad
- 1.2 Propiedades Electromagnéticas
- 1.3 Propiedades Termodinámicas
- 1.4 Brecha de Energía

II TEORIAS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

- 1.5 Modelo de Gorter-Casimir
- 1.6 Teoría de London
- 1.7 Teoría de Ginzburg-Landau
- 1.8 Teoría Microscópica
- 1.9 Teoría de Acoplamiento Fuerte

GENERALIDADES.**I ASPECTOS EXPERIMENTALES CARACTERISTICOS****1.1 Descubrimiento de la Superconductividad**

La investigación en física de bajas temperaturas tuvo como líder durante mucho tiempo al laboratorio dirigido por H. Kamerlingh-Onnes en Leiden, Holanda, quien tenía acceso a muy bajas temperaturas desde 1908, año en que licua el helio. Una de las primeras propiedades de la materia que Onnes se propuso medir a estas temperaturas (del orden de 4 K) fue la resistencia eléctrica. Sus experimentos con platino lo llevaron a la conclusión de que la pureza de las muestras era de suma importancia para reducir su resistencia, sin embargo el platino resultó difícil de refinar en la medida que se deseaba y en la búsqueda de un metal que pudiera obtenerse con pureza superior a la de la mayoría, Onnes encontró el mercurio. Al medir su resistencia eléctrica a bajas temperaturas observó una súbita desaparición de ésta alrededor de 4.2 K (ver fig. 1). Esto lo reportó a la Academia Real de Holanda¹ el 28 de abril de 1911.

Meses después confirmó el resultado del experimento y aumentó la exactitud de las medidas, reportando además la pérdida de la resistencia eléctrica en el plomo y el estaño. En 1913 empleó por primera vez la palabra "superconductividad" para referirse al inexplicable fenómeno que había descubierto.

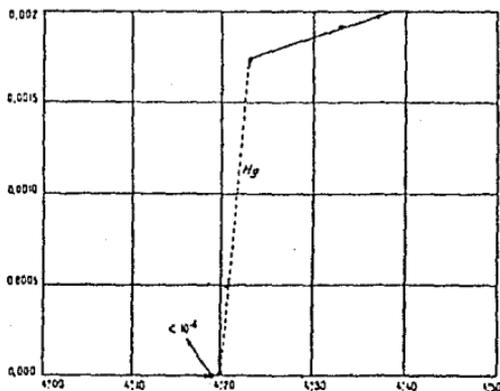


Fig. 1. Curva obtenida por Kamerlingh-Onnes para la resistencia eléctrica del mercurio.

Es un hecho interesante el que Onnes decidiera llevar a cabo este tipo de experimentos basado en una hipótesis cuya que resultó ser errónea: en aquella época era muy aceptada la teoría de Nernst según la cual la resistencia disminuye proporcionalmente con la temperatura haciéndose cero a 0 K. De acuerdo a sus primeros experimentos con platino extrapoló sus resultados que indicaban que los metales puros perderían su resistencia a temperaturas

superiores al cero absoluto, en contradicción con la ideas de Nernst. De hecho, sus primeros resultados con el mercurio (que mostraban pérdida de la resistencia alrededor de 4.20 K) los interpretó como una aproximada confirmación de su teoría y no fue sino hasta tiempo después cuando se dió cuenta que se había encontrado con un fenómeno hasta entonces desconocido. Una crónica amena e interesante del desarrollo histórico de la superconductividad puede encontrarse en las referencias 2 y 3.

1.2 Propiedades Electromagnéticas.

Una de las características esenciales y distintivas de los materiales superconductores es la desaparición abrupta de la resistencia eléctrica d.c. por debajo de cierta temperatura llamada temperatura crítica de transición o " T_c ", característica de cada material.

Frecuentemente se dice que la resistencia eléctrica en el estado superconductor tiene un valor extremadamente pequeño comparándola con el que tiene a temperatura ambiente; además la imposibilidad inherente a toda medida física para establecer si es nula o infinita y a lo más acotaría entre límites definidos por el experimento no nos lleva más allá. Sin embargo se han hecho experimentos⁴ en los cuales se hace pasar una corriente eléctrica por una bobina superconductora sin percibirse absolutamente ninguna disminución apreciable de la corriente en un periodo de casi dos años. Este hecho implica que de haber sido observada una

variación apreciable de la corriente por pequeña que fuera, habría sido adjudicable indiscutiblemente a alguna traza de resistencia en la bobina superconductor. Tal variación en la corriente circulante no fue observada; así pues, ésta es una fuerte evidencia de que la resistencia eléctrica de un superconductor (a temperaturas menores a T_c) no sólo es muy pequeña sino exactamente cero.

La conductividad infinita no es el único comportamiento espectacular de los superconductores, pues, como se verá a continuación, sus propiedades magnéticas lo son también y en la misma proporción.

Durante mucho tiempo se creyó que un superconductor no era otra cosa que un conductor perfecto y esta creencia parecía tan evidente que ni siquiera se pensó en recurrir al experimento. No fue sino hasta 1933 cuando Meissner y Ochsenfeld encontraron³ que los superconductores son materiales diamagnéticos perfectos por debajo de T_c , esto es, cuando se aplica un campo magnético externo a un superconductor a una temperatura inferior a T_c , éste es expulsado del material y penetra sólo a una profundidad del orden de 500 Å llamada "profundidad de penetración". Esta desaparición de la inducción magnética en el interior del superconductor no era predecible ni explicable por ninguna de las teorías conocidas hasta entonces. Se trata, pues, de una característica propia del estado superconductor tanto como la resistencia eléctrica nula (ver fig. 2).

Por otra parte, se sabe que todo material superconductor sometido a una específica intensidad del campo magnético aplicado experimenta una transición del estado superconductor al normal a una temperatura dada. Esta relación tiene de manera aproximada la forma siguiente:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad 1.1$$

donde " H_c " representa el máximo valor del campo magnético aplicado al cual el material puede permanecer en el estado superconductor, llamado campo crítico. La curva que describe la relación anterior

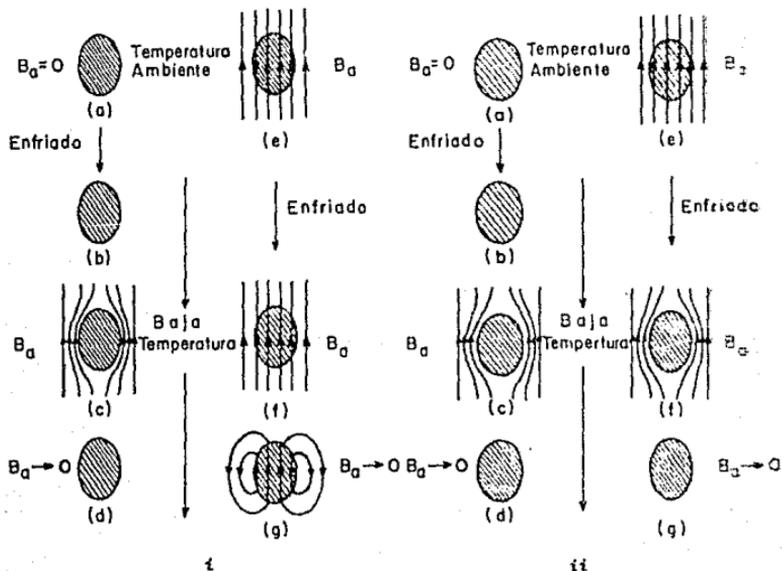


Fig. 2. Comparación entre el comportamiento de i) un conductor perfecto e ii) un superconductor en presencia de campo magnético aplicado.

es una parábola que separa ambos estados (normal y superconductor) del sistema, como se observa en la fig. 3.

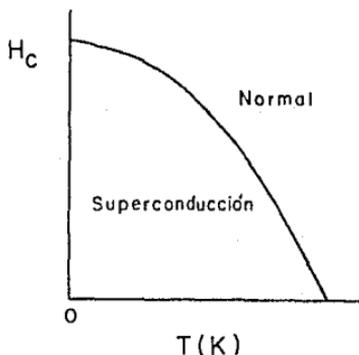


Fig. 3. Diagrama de los estados normal y superconductor como función del campo magnético aplicado.

Se ha observado también que al hacer pasar grandes cantidades de corriente eléctrica se destruye la superconductividad. Al valor de la corriente bajo la cual esto ocurre y por unidad de Área se le denomina "densidad de corriente crítica" o, abreviadamente, " J_c ".

1.3 Propiedades Termodinámicas.

La transición entre los estados normal y superconductor es reversible, como puede observarse en la fig. 3, esto ocurre gracias al efecto Meissner, luego entonces resulta válido emplear

la termodinámica en este caso. La reversibilidad en el diagrama de fases $H - T$ lo hace muy similar al de $p - T$ (que corresponde por ejemplo, a una transición líquido-vapor, siendo "p" la presión). Siendo p y T las variables naturales de la función de energía libre de Gibbs ($G = U - ST + pV + \mu N$) resulta también natural emplear este potencial termodinámico en la descripción de la transición entre el estado normal y el superconductor. Sin embargo para tal situación contamos con una variable extra: el campo magnético aplicado H , que induce una magnetización M en el material. La energía que debe agregarse al cuerpo para incrementar su magnetización es:

$$dW = H \cdot dM, \quad 1.2$$

ahora comparamos la ecuación anterior con la expresión del trabajo producido por la aplicación de una presión externa p que produce un cambio dV en el volumen del cuerpo: $dW = -pdV$; podemos decir, por comparación, que H corresponde a p y M a $-V$. Los signos difieren por el hecho de que hay que entregar energía al cuerpo para incrementar su magnetización mientras que el cuerpo entrega energía a los alrededores cuando incrementa su volumen bajo la aplicación de una presión externa. La energía libre de Gibbs se modifica de la manera siguiente: $G = U - ST + pV - HM$; los cambios infinitesimales de G están dados por:

$$dG = dU - TdS + pdV - HdM - MdH,$$

a presión y temperatura constantes (en todo este desarrollo se considera N constante). Pero, de acuerdo a la primera ley de la

termodinámica: $dU = TdS - pdV + HdM$, por lo tanto el cambio en la energía libre de Gibbs se reduce a:

$$dG = -M \cdot dH, \quad 1.3$$

integrando entre dos puntos en el diagrama H - T,

$$\int_{G(T,0)}^{G(T,H)} dG = - \int_0^{H(T)} M \cdot dH. \quad 1.4$$

Ahora bien, de la electrodinámica se sabe que:

$$H = 4\pi(B - M), \quad 1.5$$

en el sistema C.G.S.; el efecto Meissner implica entonces que:

$$M = - \frac{1}{4\pi} H. \quad 1.6$$

Sustituyendo la ecuación (1.5) en la ecuación (1.3) e integrando, tendremos:

$$G_S(T, H_c) - G_S(T, 0) = \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \quad 1.7$$

donde G_S es la energía de Gibbs en el estado superconductor y H_c el campo crítico a la temperatura T. Obsérvese que $G_S(T, H_c)$ es igual (para $T \neq T_c$) a la energía que tendría el sistema a la misma temperatura T en ausencia de campo en el estado normal, es decir:

$$G_S(T, H_c) = G_N(T, 0). \quad 1.8$$

De esta manera, la ecuación (1.7) se transforma en:

$$G_N(T, 0) = G_S(T, 0) + \frac{H_c^2(T)}{8\pi}; \quad 1.9$$

la entropía se define en términos de G como:

$$S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{p, H} \rightarrow S_N(T, 0) - S_S(T, 0) = - \frac{H_c(T)}{4\pi} \frac{dH_c(T)}{dT} \quad 1.10$$

Recordando la ecuación (1.1) encontramos que $dH_c/dT < 0$, esto significa que la entropía del estado superconductor es menor que la del estado normal. Interpretando la entropía como medida del desorden estadístico, podemos decir que el estado superconductor es menos desordenado que el estado normal, además la entropía tiende a cero al acercarse la temperatura al cero absoluto, lo cual está de acuerdo con el enunciado de Nernst de la tercera ley de la termodinámica.

Siendo $S=Q/T$ podemos ahora conocer el calor latente de la transición. A temperatura $T \leq T_c$, se tiene que:

$$Q = T(S_N - S_S) = - \frac{TH_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} \quad 1.11$$

así que cuando $T=T_c$ el campo crítico es cero y por ende $Q=0$. Esto indica que no hay calor latente en la transición normal - superconductor. A partir de la entropía se obtiene el calor específico por medio de la relación:

$$C_{esp.} = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_p$$

esto es:

$$C_{\text{exp. N}} - C_{\text{exp. S}} = - \frac{T}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right]. \quad 1.12$$

Cuando $T=T_c$, $H_c=0$ pero dH_c/dT permanece finita y distinta de cero², por lo tanto:

$$\frac{C_{\text{exp. N}} - C_{\text{exp. S}}}{T_c} = - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2 = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}. \quad 1.13$$

La ecuación (1.13) establece que, en ausencia de campo magnético aplicado, la segunda derivada parcial de G respecto a T exhibe una discontinuidad finita cuya magnitud es proporcional al cuadrado de dH_c/dT , no obstante hay que señalar que tanto G (ecuación 1.7) como $\partial G/\partial T$ (ecuación 1.10) son continuas bajo las mismas circunstancias. A las transiciones que cumplen con estas condiciones se les llama de segundo orden⁵, se dice entonces que la superconductora es una transición de segundo orden. Nótese que en presencia de campo magnético, G es continua pero $\partial G/\partial T$ no lo es; en este caso a la transición se le llama de primer orden.

1.4 Brecha de Energía.

El calor específico proporciona información acerca de la energía de un sistema. Los experimentos sobre el calor específico han sido de importancia capital para el entendimiento del estado superconductor. Por ejemplo, en 1938 Keesom y Van Laer⁷ encontraron que el calor específico del estaño es independiente del campo magnético y en particular:

$$C_{\text{esp. S}} = \left(\frac{3\gamma}{T_c^2} \right) T^3 \quad 1.14$$

para el estado superconductor (γ es la constante de Sommerfeld), mientras que para el estado normal obtuvieron

$$C_{\text{esp. N}} = \gamma T. \quad 1.15$$

Sin embargo, medidas posteriores realizadas en 1954 por Corak^a et al. demostraron que (para el vanadio) la dependencia funcional que mejor se ajustaba a los resultados experimentales era

$$C_{\text{esp. S}} = (\gamma T_c a) e^{-(bT_c/T)} \quad 1.16$$

siendo $a = 9.17$ y $b = 1.5$ aproximadamente; aquí es importante hacer notar que la dependencia exponencial de el calor específico tiene la forma de una energía de activación que sugiere a su vez la existencia de una brecha de energía, como ya era bien sabido en la teoría de los semiconductores, desarrollada mucho tiempo antes que la de los superconductores.

Teóricamente se sabe que el calor específico en el estado normal tiene la forma siguiente:

$$C_{\text{esp. N}} = AT^3 + \gamma T,$$

el primer término fue obtenido por Debye y es el responsable de la contribución de la red mientras que el término lineal proviene del

gas de electrones. A bajas temperaturas el término cúbico es mucho menor que el lineal y por eso éste último es más fácil de detectar. Ahora bien, en el estado superconductor la contribución de la red es la misma (proporcional a T^3), pero la del gas de electrones cambia sustancialmente: del término lineal al exponencial de la ecuación (1.16). La brecha de energía que se mencionó anteriormente es una región prohibida de estados energéticos a los cuales el sistema no tiene acceso y que separa los estados normal y superconductor. Esta brecha ha sido medida para varios materiales (ver Tabla I) empleando técnicas diversas⁹.

Otros aspectos interesantes de la brecha de energía serán dados a conocer posteriormente, a la luz de la teoría microscópica de la superconductividad.

Tabla I. Valores de la brecha de energía para varios superconductores (eV).

$$\Delta(0) \text{ en } 10^{-4} \text{ eV}$$

											Al	Si
											3.4	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
		16.							2.4	3.3		
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn(w)	
		30.5	2.7						1.5	10.5	11.5	
LaCe	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(a)	Tl	Pb	
19.		14.							16.5	7.35	27.3	

II TEORIAS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

1.5 Modelo de Gorter - Casimir

Una de las primeras teorías fenomenológicas de la superconductividad que funcionó con cierto éxito, fue la formulada por C. J. Gorter y H. G. B. Casimir en 1934¹⁰. Se trata de un modelo termodinámico de dos fluidos, a saber: los electrones normales por una parte y los llamados superelectrones por otra.

Para comenzar definamos " ω " como la fracción de electrones superconductores condensados y " $(1 - \omega)$ " la fracción de los electrones normales. Recordando que para los metales en el estado normal:

$$C_{\text{esp. N}}^{\text{elec.}} = \gamma T = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V, M} \quad 1.17$$

$$\rightarrow S_N^{\text{elec.}} = \gamma T \cong - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad 1.18$$

$$\therefore G_N^{\text{elec.}} = - \frac{\gamma}{2} T^2, \quad 1.19$$

aquí $G^{\text{elec.}}$ representa la energía libre de Gibbs de la fracción de electrones normales en el estado superconductor y es la misma que para un metal normal. Suponiendo ahora que la energía libre que depende de la red es la misma en ambos estados (normal y superconductor), lo cual está justificado por el hecho bien conocido de que no hay cambio estructural en la transición¹¹, podemos escribir que:

$$G_N^{\text{red}}(T, H) = G_S^{\text{red}}(T, H) \equiv G^{\text{red}}(T, H) \quad 1.20$$

y entonces:

$$G_S(T, H) = G^{\text{red}}(T, H) + (1-\omega)G_N^{\text{olec.}}(T, H) + \omega G_S^{\text{olec.}}(T, H) \quad 1.21$$

sustituyendo (1.19) en (1.21),

$$G_S(T, H) = G^{\text{red}}(T, H) - \frac{1}{2} \gamma T^2 (1-\omega) + \omega G_S^{\text{olec.}}(T, H) \quad 1.22$$

pero por (1.9) esto es:

$$G_S(T, H) = G^{\text{red}}(T, H) - \frac{1}{2} \gamma T^2 (1-\omega) - \omega \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \quad 1.23$$

A ω se le denomina parámetro de orden y es tal que $\omega = 0$ para $T = T_c$ y $\omega = 1$ para $T = 0$. Se busca relacionar ω con cantidades termodinámicas conocidas, para ello se minimiza $G_S(T, H)$, ec. 1.23:

$$\frac{\partial G_S(T, H)}{\partial \omega} = \frac{1}{2} \gamma T^2 - \frac{H_c^2(T)}{8\pi} = 0. \quad 1.24$$

La ecuación (1.24) no incluye a ω , esto significa que el modelo es aún incompleto y se reemplaza por:

$$G_S(T, H) = G^{\text{red}}(T, H) - \frac{1}{2} \gamma T^2 (1-\omega)^\alpha - \omega \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \quad 1.25$$

$$\rightarrow \frac{\partial G_S(T, H)}{\partial \omega} = + \alpha (1-\omega)^{\alpha-1} \left[\frac{1}{2} \gamma T^2 \right] - \frac{H_c^2(T)}{8\pi} = 0 \quad 1.26$$

y agrupando apropiadamente,

$$\frac{\alpha}{(1-\omega)^{1-\alpha}} = \frac{H_c^2(T)}{4\pi \gamma T^2} \quad 1.27$$

Para $T = T_c$ ($\omega = 0$), la ecuación (1.27) se transforma en:

$$\alpha = \frac{H_c^2(T_c)}{4\pi\gamma T_c^2} \quad 1.28$$

$$\omega = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \quad 1.29$$

Calculemos ahora la entropía del estado superconductor, usando para ello las ecuaciones (1.10) y (1.25):

$$S_S = - \left(\frac{\partial G_S}{\partial T} \right)_{p,H} = \gamma T (1-\omega)^\alpha = \gamma T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}}; \quad 1.30$$

así mismo obtenemos la expresión para el calor específico

$$C_S^{\text{elec.}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \gamma T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right). \quad 1.31$$

Ahora bien, la diferencia en la energía de Gibbs entre los estados normal y superconductor es, por la ecuación (1.21), la siguiente:

$$G_N - G_S = \frac{H_c^2(T)}{8\pi} - \frac{\gamma}{2T^2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \right] + \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \right]. \quad 1.32$$

Recordemos ahora la ecuación (1.14) que proporciona el exponente de $C_S^{elec.} \propto T^3$, comparando con (1.31) se obtiene $\alpha = 1/2$ y con este resultado podemos expresar los parámetros de este modelo como sigue:

a) De la ecuación (1.28),

$$T_c^2 = \frac{H_c^2(0)}{2\pi\gamma}; \quad 1.33$$

b) Por la ecuación (1.29),

$$\omega = 1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^4; \quad 1.34$$

c) Sustituyendo $\alpha = 1/2$ en la ecuación (1.30), la entropía del estado superconductor viene dada por:

$$S_S = \gamma T_c \left[\frac{T}{T_c} \right]^3; \quad 1.35$$

d) De la ecuación (1.32) y usando (1.33) obtenemos la importante relación:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \right]. \quad 1.36$$

Desde el punto de vista fenomenológico, el modelo de Gorter y Casimir resultó exitoso, entre otras cosas, porque permitió conocer relaciones ya antes obtenidas experimentalmente, como por ejemplo la ecuación (1.36), y porque, aunada a la teoría de London, produjo predicciones acertadas, lo que le hizo ganar adeptos.

1.6 Teoría de London.

Como es bien sabido, la información electrodinámica exhaustiva y detallada de un cuerpo está contenida en el conjunto formado por las ecuaciones de Maxwell y sus ecuaciones constitutivas. Se sabe también que el conjunto de ecuaciones que describen a los conductores normales no son satisfechas por los superconductores, el camino para resolver el problema es modificar las ecuaciones constitutivas. Fue esto precisamente lo que hicieron los hermanos London en 1935¹². Veremos a continuación una breve descripción de esta teoría.

Se propone inicialmente que la densidad de corriente "J" esta constituida por dos contribuciones, una de los electrones normales (J_N) y otra de los "superelectrones" (J_S), esto es:

$$J = J_N + J_S. \quad 1.37$$

Por otra parte, la densidad de corriente se expresa como la velocidad de los portadores de carga (electrones) multiplicada por el número de éstos y por su carga, ó simbólicamente:

$$J = -nev, \quad 1.38$$

siendo "n" el número de electrones de conducción, "v" su velocidad y "-e" la carga eléctrica fundamental. En presencia de un campo eléctrico E, la fuerza que actúa sobre los electrones está dada por:

$$F = -eE = m \frac{dv}{dt}; \quad 1.39$$

pero si la corriente es constante sólo los superelectrones serán

responsables de su transporte ya que si los electrones normales participaran, el efecto de un campo eléctrico sería acelerarlos continuamente y la corriente se incrementaría indefinidamente. Es así que podemos decir que no hay campo eléctrico en el interior del superconductor y por ende no hay modo de que los electrones normales experimenten cambios en su estado de movimiento, por lo tanto no pueden transportar corriente y la velocidad v en la ecuación (1.39) es simplemente v_s , la velocidad de los superelectrones. Multiplicando esta ecuación por $-en_s$ y derivando (1.38) para J_s respecto del tiempo, obtenemos:

$$e^2 n_s E = m \frac{dJ_s}{dt} \quad 1.40$$

$$\rightarrow \frac{dJ_s}{dt} = - \frac{e^2 n_s}{m} E, \quad 1.41$$

ésta es la primera ecuación de London. Para extraer su significado físico es útil escribirla más convenientemente, empleando para ello una de las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times E = - \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad 1.42$$

y el potencial vectorial magnético definido como:

$$B = \nabla \times A, \quad 1.43$$

luego, de la ecuación (1.42), tendremos:

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \times \mathbf{A} \right] = - \frac{1}{c} \nabla \times \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad 1.44$$

$$\rightarrow \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad 1.45$$

Sustituyendo (1.45) en (1.41),

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\mathbf{J}_s + \frac{e^2 n_s}{mc} \mathbf{A} \right] = 0 \quad 1.46$$

o bien

$$\mathbf{J}_s = - \frac{e^2 n_s}{mc} \mathbf{A}. \quad 1.47$$

La ecuación (1.47) es el equivalente a la ley de Ohm $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ para el estado superconductor y es otra forma de expresar la primera ecuación de London.

En el interior de un superconductor el campo eléctrico es cero debido a que los electrones normales no participan en la conducción (para $T < T_c$), como ya se mencionó antes. En otras palabras, el potencial eléctrico en el interior de un superconductor en condiciones estacionarias es cero. Si además consideramos que la variación temporal del campo eléctrico es mínima o nula $\partial \mathbf{E} / \partial t = 0$, i. e., la corriente de desplazamiento puede despreciarse. De acuerdo a la ecuación de Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_s \quad 1.48$$

donde se ha sustituido J por J_S en virtud de que no hay contribución a la conducción de los electrones normales (J_N) en el estado superconductor. Aplicando el operador rotacional a (1.40),

$$\nabla^2 B = - \frac{4\pi}{c} \nabla \times J_S, \quad 1.49$$

puesto que $\nabla \cdot B = 0$. Esta es la segunda ecuación de London. Ahora bien, aplicando el rotacional a (1.41) obtenemos:

$$\nabla \times \frac{\partial J_S}{\partial t} = \frac{e^2 n_S}{m} \nabla \times E \quad 1.50$$

y por (1.42), resulta:

$$\nabla \times \frac{\partial J_S}{\partial t} = - \frac{e^2 n_S}{mc} \frac{\partial B}{\partial t}, \quad 1.51$$

intercambiando operadores y despejando, se tendrá:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \times J_S + \frac{e^2 n_S}{mc} B \right] = 0 \quad 1.52$$

$$\rightarrow \nabla \times J_S = - \frac{e^2 n_S}{mc} B + x, \quad 1.53$$

siendo "x" una función que no depende del tiempo. Sustituyendo (1.53) en (1.49), encontramos que:

$$\nabla^2 B = \frac{4\pi e^2 n_S}{mc^2} B + y \quad 1.54$$

con "y" constante. Nótese aquí que si $B=0$, entonces $\nabla^2 B=y$, pero esto no es lo que se encuentra experimentalmente; el efecto

Meissner implica $x=0$ y $y=0$, por lo tanto:

$$\nabla^2 B = \frac{4\pi e^2 n_s}{mc^2} B = \frac{1}{\lambda_L^2} B, \quad 1.55$$

donde el parámetro " λ " se denomina "longitud de penetración de London" cuya importancia se verá más adelante al hacer la descripción de la teoría de Ginzburg - Landau, definida como:

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi e^2 n_s}. \quad 1.56$$

La solución de (1.55) es (para B paralelo a la superficie del material), la siguiente:

$$B(x) = B(0)e^{-x/\lambda_L}, \quad 1.57$$

esta última ecuación indica que el campo magnético decae como e^{-x} en el interior de un superconductor, lo cual no es otra cosa que el efecto Meissner.

Podemos hacer más precisa esta descripción fenomenológica si aunamos a este modelo los resultados de Gorter y Casimir. En particular, de la ecuación (1.34) se infiere cuál es la fracción de superelectrones:

$$\omega = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 = \frac{n_s}{n}; \quad n = \text{número total de electrones libres,}$$

sustituyendo n_s de (1.56) se encuentra:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{1/2}}, \quad 1.58$$

donde $\lambda(0) = (mc^2/4\pi ne^2)^{1/2}$ es una constante. Debido a que esta profundidad de penetración puede medirse directamente, se ha encontrado que la ecuación (1.58) esta razonablemente de acuerdo con los experimentos y se sabe que típicamente es del orden de 500 Å.

En un trabajo posterior¹³, F. London señaló que en un superconductor el flujo magnético esta cuantizado y obtuvo la expresión:

$$\Phi_n = \frac{nhc}{q}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad 1.59$$

posteriormente Deaver y Fairbank encontraron¹⁴ que $q=2e$, sugiriéndose así que las entidades transportadoras de la corriente en un superconductor son pares de electrones. Los detalles y el desarrollo amplio del tema pueden encontrarse en la literatura especializada¹⁵⁻¹⁷.

1.7 Teoría de Ginzburg - Landau.

Se ha encontrado que todos los materiales superconductores hasta ahora conocidos pueden clasificarse en dos grandes grupos: Tipo I y Tipo II. Los superconductores tipo I o suaves son aquellos en los que la superconductividad se destruye

completamente al aplicarse cierto campo magnético crítico H_c . Tienen punto de fusión bajo y por sus características se les llama algunas veces ideales. Como ejemplos están los siguientes: Al, Zn, Sn, Hg, Pb, Te, In, Ga, etc. Los superconductores Tipo II o duros presentan cierta penetración gradual del campo magnético a partir de un valor denotado por H_{c1} , pero el material no pierde sus propiedades superconductoras sino hasta un valor H_{c2} del campo que puede llegar a ser muy grande (por ejemplo, 510 kG para el $Pb_1Mo_{5.1}S_8$). Tienen punto de fusión alto y como ejemplos están: V, Ta, W, Os, Rb, Nb, etc., así como múltiples aleaciones (ver fig. 4).

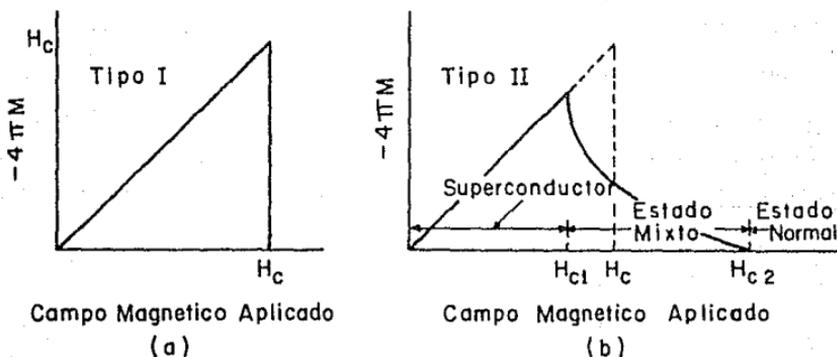


Fig. 4 Curvas de magnetización vs. campo magnético aplicado para superconductores: (a) Tipo I, y (b) Tipo II.

La teoría de London describe únicamente superconductores ideales (Tipo I) y no explica ni justifica la coexistencia de los estados normal y superconductor, como sucede en los materiales Tipo II para $H_{c1} \leq H(T) \leq H_{c2}$. Es por ésto que en 1950 Ginzburg y Landau¹⁰ propusieron una extensión de la teoría de London. Tal ampliación consiste en considerar que la densidad de superelectrones sea variable en el espacio. Se define una función de onda macroscópica tal que:

$$n_s = |\psi(r)|^2 \quad 1.60$$

a la cual Ginzburg y Landau consideraron como un parámetro de orden (recuérdese que $S_S \langle S_N$ lo que indica que el estado superconductor es más ordenado que el normal).

De (1.7), la energía libre de Gibbs para un superconductor es:

$$G_S(H_c) = G_S(0) + \frac{H_c^2(T)}{8\pi}$$

Se intenta ahora modificar esta ecuación para que tome en cuenta la variación espacial de n_s .

Se define entonces la energía de Gibbs como una serie de potencias de $|\psi(r)|^2$, se tiene que :

$$G_S(0) = G_N(0) + \alpha(T)|\psi(r)|^2 + \frac{1}{2}\beta(T)|\psi(r)|^4 + \dots \quad 1.61$$

minimizándolo $G_S(0)$ con respecto a $|\psi(r)|^2$,

$$|\psi(r)|^2 = - \frac{\alpha(T)}{\beta(T)}, \quad 1.62$$

sustituyendo (1.62) en (1.61):

$$\begin{aligned} G_S(0) &= G_N(0) - \frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)} + \frac{\alpha^2(T)}{2\beta(T)} + \dots \\ &= G_N(0) - \frac{\alpha^2(T)}{2\beta(T)} + \dots \end{aligned} \quad 1.63$$

Introducimos (1.63) en la ecuación (1.9) para la energía de un superconductor:

$$\begin{aligned} G_N(0) - \frac{\alpha^2(T)}{2\beta(T)} &= G_N(0) - \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \\ \therefore \frac{H_c^2(T)}{8\pi} &= \frac{\alpha^2(T)}{2\beta(T)} \end{aligned} \quad 1.64$$

Para temperaturas cercanas a T_c podemos citar a "α" como $\alpha(T) = (d\alpha/dT)_{T=T_c} (T_c - T)$ y $\beta(T) = \beta(T_c)$, con lo cual (1.64) se transforma en:

$$H_c^2(T) = \frac{4\pi [T_c - T]^2}{\beta(T)} \left[\frac{d\alpha}{dT} \right]_{T=T_c}^2, \quad 1.65$$

lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales y constituye uno de los éxitos de la teoría de Ginzburg - Landau.

Ahora pasemos a considerar la variación espacial de $|\psi(r)|^2$,

así como un campo magnético aplicado tal que $B = \nabla \times A$. Esto lo hicieron los autores de la teoría agregando la contribución de la energía cinética que resulta del gradiente de $|\psi|$ a la energía (total) libre de Gibbs:

$$G_S(H_c) = G_S(0) + \frac{1}{2m^*} |\hat{p}\psi(r)|^2 + \frac{H_c^2(T)}{8\pi},$$

siendo \hat{p} el operador de momento dado como:

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}A,$$

donde m^* y e^* son la masa y carga efectivas respectivamente. Con estas modificaciones, la expresión para la energía libre total en el estado superconductor es

$$G_S(H_c) = G_S(0) + \frac{1}{2m^*} \left| \left(i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}A \right) \psi \right|^2 + \frac{H_c^2(T)}{8\pi}, \quad 1.66$$

junto con la ecuación (1.61) para $G_S(0)$. Minimizando (1.66) con respecto a ψ^* :

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left[i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}A \right]^2 \psi = 0. \quad 1.67$$

Recordando que para campos que varían lentamente con el tiempo, J_S está dada por (1.48) y tomando en cuenta (1.43) en la norma de London $\nabla \cdot A = 0$ se llega a:

$$\nabla^2 A = -\frac{4\pi}{c} J_S. \quad 1.68$$

La fórmula para la densidad de corriente eléctrica es bien conocida en la mecánica cuántica (para una deducción detallada, ver, por ejemplo, la referencia 19):

$$J_{elec.} = \frac{i\hbar e}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi). \quad 1.69$$

Ginzburg y Landau agregaron a la expresión anterior el término $(-e^2 n_s / mc) A$, ecuación (1.47), sustituyendo e y m por e^* y m^* , respectivamente. Con estas consideraciones y tomando en cuenta (1.60) encontramos la nueva forma que debe tomar (1.69):

$$\nabla^2 A = \frac{2\pi\hbar e^* i}{m^* c} \left[\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \right] + \frac{4\pi e^{*2}}{m^* c^2} |\psi|^2 A. \quad 1.70$$

Las ecuaciones (1.67) y (1.70) forman un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas que determinan a ψ y A . Notemos que si $A=0$ y ψ no varía espacialmente entonces (1.67) se convierte en (1.62), como era de esperarse para el estado de equilibrio espacial de ψ . Se ha encontrado experimentalmente que $e^*=2e$ y se define arbitrariamente $m^*=2m$.

Podemos relacionar a α y β con cantidades medibles en la práctica, considerando que $\lambda^2(0)/\lambda^2(T) = n_s = |\psi|^2 = \alpha/\beta$ y la ecuación (1.64), lo que da como resultado:

$$\alpha(T) = - \frac{H_c^2(T)}{4\pi} \frac{\lambda^2(T)}{\lambda^2(0)}; \quad \beta(T) = \frac{H_c^2(T)}{4\pi} \frac{\lambda^4(T)}{\lambda^4(0)} \quad 1.71$$

que son cantidades medibles en los experimentos.

Para tener una idea más concreta de la utilidad de (1.67), definamos una nueva variable $f = \psi / \psi_\infty$ donde $\psi_\infty = -\alpha/\beta$ y considerándose que no hay campo magnético y que ψ es real. Entonces, de (1.67) para una dimensión, resultará que:

$$\alpha \frac{\psi}{\psi_\infty} + \beta \frac{\psi^3}{\psi_\infty^3} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi / \psi_\infty}{dx^2} = 0 \quad 1.72$$

$$\rightarrow f - f^3 + \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|} \frac{d^2 f}{dx^2} = 0. \quad 1.73$$

El coeficiente de f'' tiene unidades de longitud, así que resulta natural definir una longitud de coherencia $\xi(T)$ como:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}; \quad 1.74$$

teniendo en mente que el coeficiente de A en el lado derecho de la igualdad (1.70) es $1/\lambda_L^2$ (ver (1.50)), escribimos el coeficiente de α en términos de $1/\lambda_L^2$ a partir de (1.71) y llegamos a que:

$$\alpha(T) = - \frac{H_c^2(T) e^{*2}}{m^* c^2} \lambda_L^2(T). \quad 1.75$$

Sustituyendo (1.75) en (1.74) y $m^* = 2m$, $e^* = 2e$, tendremos:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2 c^2}{8e^2 H_c^2(T) \lambda_L^2(T)}. \quad 1.76$$

La longitud de coherencia es distinta de la longitud de penetración de London y, por consiguiente, le corresponde una interpretación diferente.

Continuando con las definiciones, introducimos el parámetro κ , cuya utilidad se verá inmediatamente después:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} = \frac{2\sqrt{2} H_c(T) \lambda_L^2 e}{hc}, \quad 1.77$$

que es adimensional. Como ya se mencionó, tanto λ_L como $H_c(T)$ han sido medidos para una gran cantidad de materiales, con esto queda completamente determinada κ que resulta muy importante para establecer cuándo un superconductor es Tipo I ó Tipo II. Se dice que éste es Tipo I si $\kappa \ll 1$, en cambio si $\kappa \gg 1$ el superconductor se clasifica como Tipo II (ver fig. 5).

1.8 Teoría Microscópica.

Hasta ahora nada se ha dicho sobre el aspecto microscópico de la superconductividad y no se ha presentado una teoría que en base a primeros principios explique este fenómeno. De hecho, históricamente hablando, la primera descripción microscópica aceptable de la superconductividad tuvo que esperar varias décadas. Esto se debió, en parte, a que hasta finales de los años veinte no existía una teoría microscópica de la conducción eléctrica en los metales. Fue en 1928 cuando Bloch demostró que sólo las imperfecciones e impurezas de la red cristalina, así como las vibraciones térmicas de ésta podrían dispersar a los electrones de conducción (produciendo resistencia) mas no la distribución periódica de iones de la red²⁰. De acuerdo a su

análisis, la función de onda para el electrón en el potencial periódico de la red cristalina es:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad 1.78$$

donde $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$; \mathbf{T} ≡período de la red, \mathbf{k} es el vector de onda del electrón y \mathbf{r} sus coordenadas espaciales.

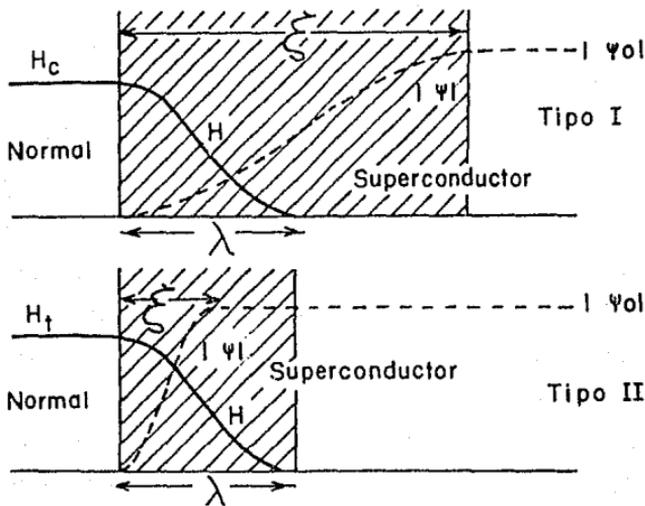


Fig. 5 Relación gráfica entre las longitudes de penetración (λ) y de coherencia (ξ) para superconductores Tipo I y Tipo II.

Otro factor a considerar para describir la interacción entre electrones que provoca la superconductividad es la pequeñísima

energía involucrada en la transición: $\sim 10^{-6}$ eV por átomo, mientras que la repulsión coulombiana es del orden de 1 eV por átomo. Podemos pensar entonces que la repulsión coulombiana no contribuye significativamente en la transición al estado superconductor.

La clave que indicó qué tipo de mecanismo podría ser el responsable de la superconductividad fue el descubrimiento del llamado efecto isotópico por Reynolds y colaboradores²¹ e, independientemente, por Maxwell²² en 1950 y que consiste en la aparición de una relación entre la masa de los iones y la temperatura crítica de la forma:

$$T_c \sqrt{M} = \text{constante} \quad 1.79$$

donde M es la masa isotópica. Esto evidenció que la interacción responsable de la superconductividad involucra la dinámica del movimiento de los iones de la red, es decir los fonones; pues si la masa de éstos fuese infinita, la temperatura de transición sería cero (de acuerdo a (1.79)) lo cual sugiere que el hecho de que T_c sea superior a cero es consecuencia de las vibraciones de la red (fonones). Recordemos que las vibraciones térmicas de los iones dispersan a los electrones, produciendo así resistencia. Luego entonces la interacción entre electrones y fonones debe dar origen a la superconductividad. Estas ideas fueron propuestas, originalmente, por Frölich²³ y Bardeen²⁴ en 1950. Sin embargo sus modelos eran esencialmente de electrones independientes y la

energía de condensación que predecían era mucho mayor a la observada.

Es ilustrativo describir aquí brevemente el comportamiento de los electrones en un metal normal. Supongamos que podemos despreciar las interacciones entre electrones en este caso y que cada electrón puede caracterizarse por una energía ϵ y momento p . Estas magnitudes definen estados (de energía y de momento) accesibles a los electrones y la probabilidad de que un electrón ocupe un cierto estado es:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad 1.80$$

donde ϵ_F es la energía de Fermi y k la constante de Boltzmann. La ecuación (1.80) se conoce como distribución de Fermi-Dirac. A $T=0$, ϵ es cero porque los electrones ocupan todos los estados disponibles hasta el nivel de Fermi, al cual se refieren las energías: $\epsilon = E - E_F$ (ver fig 6) y en el espacio tridimensional de los momentos, los estados representan una esfera de radio hk_F , siendo el momento hk_F .

Volviendo a la superconductividad, si agregamos dos electrones a un metal a $T=0$, éstos ocuparán estados fuera de la esfera anterior, ya que, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, $hk > hk_F$. Tomando esto en cuenta y suponiendo que existiese una débil atracción entre ambos, Cooper demostró²⁵ que ambos electrones formarían un par cuya energía total sería menor a $2\epsilon_F$.

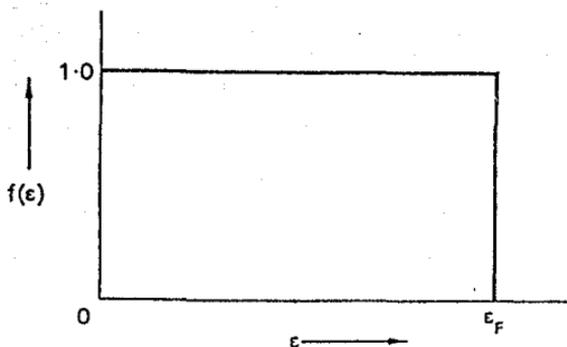


Fig. 6 Probabilidad de ocupación de estados para un metal normal a $T=0$.

Se consideran correlaciones entre dos electrones para simplificar el problema, aunque esto, claro está, no quiere decir que no existan correlaciones entre tres o más electrones. La interacción entre los electrones que es responsable de la superconductividad es, de acuerdo a Frölich²³ y Bardeen²⁴, aquella entre los electrones y las vibraciones de la red que puede pensarse como una atracción entre dos electrones mediada por un fonón. Para fijar ideas veamos la siguiente descripción clásica de la interacción electrón-fonón: cuando un electrón se mueve a través de la red, los iones reaccionan a su presencia distorsionándola o polarizándola, entonces un segundo electrón no se verá afectado por el mismo potencial periódico que había cuando pasó el primero

sino por un potencial distorsionado que provoca una zona de mayor concentración de carga positiva que lo atrae, lo cual se traduce en una atracción neta electrón-electrón mediada por la acción del movimiento de la red, ésto es, por fonones.(Ver fig. 7).

Podemos describir esta interacción como la emisión de un fonón por un electrón y la absorción de dicho fonón por un segundo electrón, es decir, si un electrón de momento $k+q$ emite un fonón de momento q , el electrón dispersado tendrá, de acuerdo con la ley de conservación del momento, un momento k . Luego, si el fonón emitido lo absorbe un segundo electrón de momento k , éste tiene después de la colisión momento $k+q$, como puede apreciarse en la

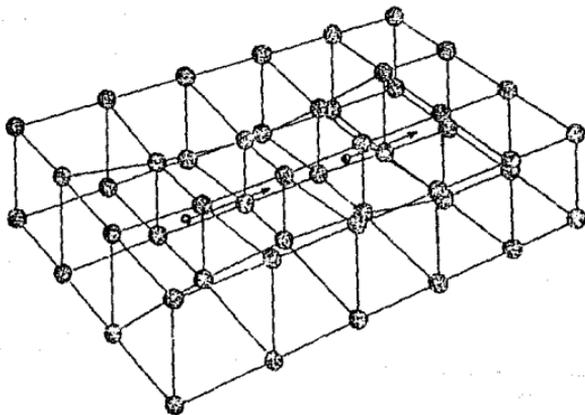


Fig. 7 Representación gráfica de la distorsión de la red que provoca la atracción entre dos electrones.

fig. 8, y el momento en los estados inicial y final es $(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\mathbf{k}=\mathbf{k}+(\mathbf{k}+\mathbf{q})$, es decir, se conserva. Vemos entonces que el proceso que acopla un par de electrones por la acción de un fonón es un proceso dispersivo. Si pensamos en pequeñas variaciones del momento con respecto a k_F (momento de Fermi), estaremos considerando un delgado cascarón sobre la superficie de Fermi. Puesto que el momento total del par de electrones debe conservarse, la cantidad de espacio disponible (en el espacio de los momentos) para la transición de un estado a otro está en función del momento total del par (ver fig. 9) y es máxima cuando K (el momento total) $= 0$. Además, del cálculo detallado de los elementos de la matriz de interacción electrón-electrón resulta que ésta última es mayor entre electrones con espines opuestos; a tal estado se le llama "singlete". La energía

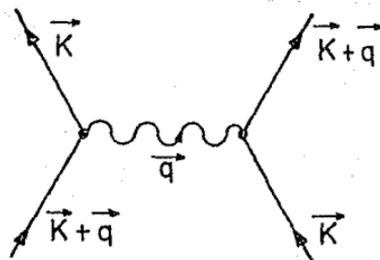


Fig. 8 Conservación del momento en la interacción electrón-fonón.

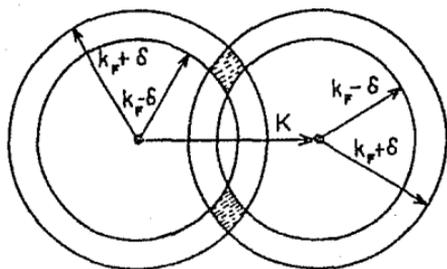


Fig. 9 Area disponible para la dispersión de pares de electrones en el espacio de los momentos.

cinética del par será entonces:

$$W = 2 \sum_i |p_i|^2 \frac{(\hbar k_i)^2}{2m}, \quad 1.81$$

donde $|p_i|^2$ representa la probabilidad de encontrar a los dos electrones con momentos $\hbar k$ y $-\hbar k$ y espines opuestos, respectivamente. Como $k_i > k_F$ (el par está por encima de la superficie de Fermi), la energía del par es superior a $2\epsilon_F$, de acuerdo a lo señalado anteriormente.

Este problema de dos electrones sirvió de base para la construcción de la primera teoría microscópica exitosa de la superconductividad, desarrollada en 1957 por Bardeen, Cooper y

Schrieffer^{2d} (BCS), quienes mostraron que el análisis de Cooper podía extenderse a muchos electrones. La suposición básica de la teoría BCS es que sólo las correlaciones entre pares de electrones son importantes para la aparición de la superconductividad y que existe una preferencia por los pares cuyos electrones tienen espines opuestos.

A $T=0$ todos los electrones de conducción están apareados y la dispersión que sufran sólo cambia su estado de $(k\uparrow, -k\downarrow)$ a otro $(k'\uparrow, -k'\downarrow)$, donde las flechas indican el espín. La función de distribución difiere esencialmente de la del estado normal y se muestra en la fig. 10. Mientras que en el estado normal todos los estados abajo de la energía de Fermi están ocupados y por encima vacíos, en el estado superconductor existen vacancias abajo de la superficie de Fermi y estados ocupados por encima de ella.

El potencial de interacción entre los electrones según la teoría BCS, está dado por:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k', q \\ \sigma, \sigma'}} \left[\frac{\hbar\omega_q |g_q|^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})^2 - (\hbar\omega_q)^2} + V_s(q) \right] C_{k+q, \sigma}^* C_{k', \sigma'}^* C_{k', \sigma} C_{k, \sigma'} \quad 1.82$$

donde $V_s(q)$ es el potencial de la interacción coulombiana (que es proporcional a $e^2/(q^2 + \lambda^2)$, siendo λ el parámetro de apantallamiento), C^* y C son los operadores de creación y aniquilación respectivamente, ϵ_k es la energía del electrón de momento k , $\hbar\omega_q$ es la energía del fonón de momento q , k y σ

caracterizan el momento y espín del electrón respectivamente y g_q es el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón. Nótese que si la energía entre los estados electrónicos cercanos al nivel

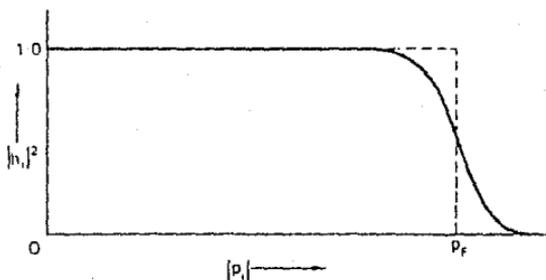


Fig. 10 Probabilidad de ocupación de pares para el estado base superconductor, i.e. a $T=0$.

de Fermi es menor que la energía del fonón, $(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})^2 \ll (\hbar\omega_q)^2$, entonces el primer término (que es el que describe la interacción electrón-electrón) es negativo, con lo cual la interacción que acopia los electrones es atractiva. El hamiltoniano que forma la base de la descripción BCS es:

$$H_{BCS} = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k C_{k, \sigma}^* C_{k, \sigma} + \sum_{\substack{k, k', q \\ \sigma, \sigma'}} V_{k, k', q} C_{k+q, \sigma}^* C_{k', \sigma'}^* C_{k', \sigma} C_{k, \sigma} \quad 1.83$$

siendo:

$$V_{k, k'} = \langle k \uparrow, -k \downarrow | V | k' \uparrow, -k' \downarrow \rangle \quad 1.84$$

el elemento de matriz del apareamiento de los electrones, donde V esta dado por la ecuación (1.82). El hamiltoniano (1.83) puede escribirse en forma más compacta definiendo los operadores de creación y aniquilación de pares de Cooper como sigue:

$$\begin{aligned} b_k^* &= C_{k \uparrow}^* C_{-k \downarrow}^* \\ b_k &= C_{-k \downarrow} C_{k \uparrow} \end{aligned} \quad 1.85$$

con lo cual el hamiltoniano de BCS se escribe:

$$H_{BCS} = \sum_k 2\epsilon_k b_k^* b_k + \sum_{k, k'} V_{k, k'} b_{k'}^* b_k \quad 1.86$$

El modelo propuesto por BCS considera, para simplificar el cálculo, que el potencial de interacción electrón-electrón es del tipo:

$$V_{kk'} \equiv \begin{cases} -V & \langle\langle 0 \rangle\rangle \text{ para } |\epsilon_k| \text{ y } |\epsilon_{k'}| < \hbar\omega \\ 0 & \text{en cualquier otro caso,} \end{cases} \quad 1.87$$

aquí $-V$ representa un potencial constante atractivo que actúa en un cascaron de $2\hbar\omega$ de espesor centrado en la superficie de Fermi,

Es esta energía fonónica promedio. La función de onda BCS es:

$$|\Psi\rangle = \prod_k \left[u_k + v_k b_k^\dagger \right] |0\rangle, \quad 1.88$$

en donde $|0\rangle$ representa un estado sin pares de Cooper, u_k^2 la probabilidad de que el estado k no esté ocupado y v_k^2 de que sí lo esté. Para que $|\Psi\rangle$ esté normalizada, debe cumplirse que:

$$u_k^2 + v_k^2 = 1. \quad 1.89$$

La energía total del estado superconductor la obtenemos del valor de expectación del hamiltoniano (1.86):

$$W = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$\rightarrow W = \sum_k 2\epsilon_k v_k^2 + \sum_{k,k'} v_{k'} u_k v_k u_{k'} v_{k'} \quad 1.90$$

y los parámetros u_k y v_k pueden determinarse por métodos variacionales, esto es, minimizando W . Es así que se encuentra que

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \quad 1.91$$

$$v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right)$$

y, además, que:

$$u_k v_k = \frac{\Delta_k}{2E_k}, \quad 1.92$$

donde E_k está definido por

$$E_k = \left[\epsilon_k^2 + \Delta_k^2 \right]^{1/2} \quad 1.93$$

y Δ_k es el llamado parámetro de la brecha de energía que satisface la siguiente ecuación integral:

$$\Delta_k = - \sum \frac{V_{kk'}}{2E_{k'}} \Delta_{k'} \quad 1.94$$

Nótese que $\Delta_{k'}$ está incluido en $E_{k'}$, de manera que ésta es una ecuación integral no lineal, básica en la teoría BCS. Evidentemente $\Delta_k=0$ es solución de (1.94), pero esto describe sólo el estado normal para todo k , ya que $E_k = \epsilon_k$; nos interesan, pues, soluciones diferentes de la trivial. Tanto E_k como Δ_k son positivos, así que una condición para que existan soluciones distintas de la trivial de (1.94) es que $V_{kk'}$ sea positivo; resulta natural emplear aquí la aproximación de BCS para el potencial de interacción (1.87), en cuyo caso Δ_k es cero si $|\epsilon_k| > \hbar\omega$ y constante (Δ) para $|\epsilon_k| < \hbar\omega$. Con estas consideraciones obtenemos la siguiente ecuación a partir de (1.94):

$$1 = V \sum_k \frac{1}{2(\epsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}}, \quad |\epsilon_k| < \hbar\omega \quad 1.95$$

cambiando la suma por una integral y agregando el número de estados de un espín $N(0)d\epsilon$ dentro de un intervalo de energía de

cerca del nivel de Fermi,

$$1 = \frac{N(0)V}{2} \int_{-\hbar\omega}^{\hbar\omega} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}}$$

$$\rightarrow 1 = N(0)V \int_0^{\hbar\omega} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}}, \quad 1.96$$

suponemos $N(0)$ constante pues Δ es muy pequeña comparada con la energía de Fermi. La solución de esta integral es $\sinh^{-1}(\varepsilon/\Delta)$; evaluándola y despejando Δ :

$$\Delta = \frac{\hbar\omega}{\sinh\left[\frac{1}{N(0)V}\right]}. \quad 1.97$$

Se ha encontrado empíricamente que la región de interés en muchos casos es aquella para la cual se cumple que $N(0)V \ll 1$; usando esta aproximación (1.97) se simplifica:

$$\Delta = 2\hbar\omega e^{-1/(N(0)V)}. \quad 1.98$$

Hemos encontrado la solución (1.98) para energías que cumplen $|\varepsilon_k| < \hbar\omega$, las cuales están apenas por encima de la superficie de Fermi, de manera que la ecuación (1.98) para Δ (que indica $\Delta \ll \hbar\omega$) determina un estado de menor energía que la del nivel (lleno) de Fermi, ósto es, un estado ligado.

La teoría BCS establece también un criterio para predecir que metales mostrarán el estado superconductor y cuales no, la condición es que existan soluciones distintas de la trivial para la ecuación (1.94). Además, el potencial atractivo de interacción

electrón-electrón debe ser lo suficientemente fuerte como para contrarrestar la repulsión coulombiana entre los electrones. Esto explica porqué los buenos conductores a temperatura ambiente (Cobre, Plata, etc.) no son superconductores: dado que la resistencia en el estado normal es una medida de la interacción electrón-fonón, la baja resistencia en el estado normal indica débil potencial de interacción, insuficiente para sobreponerse a la repulsión coulombiana y que por ende impide la aparición de la superconductividad.

La función de distribución que determina la probabilidad de ocupación de los pares de electrones es v_k^2 y se muestra en la fig. 10, donde podemos observar que pueden existir pares por encima de la superficie de Fermi y, así mismo, pueden existir estados desocupados abajo del nivel de Fermi.

Ahora evaluemos la energía del estado base. En el estado superconductor sabemos, por (1.90) y (1.91), que:

$$\begin{aligned}
 W_S &= \sum_k \epsilon_k \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) + \sum_{k, k'} v_{kk'} u_k v_{k'} v_{k'} \\
 &= \sum_k \epsilon_k \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) - \sum_k \Delta_k u_k v_k \\
 &= \sum_k \epsilon_k - \frac{\epsilon_k^2}{E_k} - \frac{\Delta^2}{2} \sum_k \frac{1}{E_k}
 \end{aligned}
 \tag{1.99}$$

Para llegar a (1.99) se usaron, además, (1.92) y (1.94), considerando a Δ constante lo que implica considerar el potencial (1.87). En el estado normal $\Delta=0$, de modo que:

$$W_N = \sum_{|k| \leq k_F} 2\epsilon_k, \quad 1.100$$

restando (1.100) a (1.99), tenemos que:

$$W_S - W_N = \sum_{|k| > k_F} \frac{\epsilon_k}{E_k} - \sum_{|k| \leq k_F} \frac{\epsilon_k}{E_k} - \frac{\Delta^2}{2} \sum \frac{1}{E_k},$$

cambiando las sumas sobre k por integrales sobre el intervalo de energía y contando los estados, resulta:

$$W_S - W_N \cong 2N(0) \int_0^{\infty} \left[\epsilon - \frac{\epsilon^2}{E} - \frac{\Delta^2}{2E} \right] d\epsilon; \quad 1.101$$

la igualdad exacta corresponde a integrar desde k_F hasta infinito. Llevando a cabo el cálculo con la aproximación $N(0) \ll 1$, se obtiene:

$$W_S - W_N = -\frac{1}{2} N(0) \Delta^2, \quad 1.102$$

el hecho de que esta diferencia de energías sea negativa demuestra que el estado superconductor tiene energía menor que el estado normal. Recordemos ahora que (1.9) establece que $W_N - W_S = H_c^2(T)/8\pi$. Como éste análisis se ha hecho a $T=0$,

$$H_c^2(0) = 4\pi N(0) \Delta^2. \quad 1.103$$

Cuando consideremos un superconductor a $T>0$ ya no será válido pensar que todos los electrones de conducción están apareados, porque las vibraciones térmicas de la red podrían eventualmente romper algunos pares. A dichos estados se los denomina "estados

excitados". La energía mínima de excitación o, en otras palabras, la energía mínima para romper un par de electrones es:

$$E = E_1 + E_2 = (\epsilon_1^2 + \Delta^2)^{1/2} + (\epsilon_2^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad 1.104$$

aún al nivel de Fermi:

$$E = 2\Delta. \quad 1.105$$

En consecuencia se dice que hay una brecha de energía que separa al estado base de los estados excitados más bajos. La existencia de tal brecha está relacionada con el rompimiento de algunos pares electrónicos y la subsiguiente liberación de su energía de enlace. Puede resultar aprehensiva la siguiente imagen del proceso de excitación: en el estado base todos los electrones están apareados y el momento total de los pares es cero; ahora bien, en el estado excitado n hay n electrones que no están correlacionados con otros y que, sin embargo, existen junto con el resto de electrones que continúan apareados, comportándose los no apareados muy semejantemente a los electrones normales i.e. aquellos sujetos al potencial de Bloch (ver por ejemplo (1.78)), ya que pueden ser dispersados por fonones o imperfecciones de la red, produciendo resistencia eléctrica, mientras que los electrones apareados poseen todas las características del fluido de "superelectrones" ya antes mencionado. Esta imagen es muy semejante a la empleada por Gorter y Casimir, quienes proponen un modelo de dos fluidos independientes, uno normal y otro superconductor. A los electrones no apareados frecuentemente se

les llama "cuasipartículas" o excitaciones.

Pasemos ahora a discutir algunos aspectos de la termodinámica del estado superconductor. Supondremos para ello que el material se encuentra en equilibrio térmico con sus alrededores a una temperatura absoluta T . Podemos distinguir aquí inmediatamente dos subsistemas, se trata nuevamente de los electrones "normales" y los "superelectrones"; su interacción mutua no se reduce sólo a un intercambio de energía sino también de partículas (electrones). Para caracterizar el estado del sistema no basta indicar la energía total del mismo, es necesario indicar también cuántas partículas contiene. Es bien conocido, en la teoría de la Mecánica Estadística, que en casos como este la función de partición a usar es la del ensamble "Gran Canónico":

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{-\beta \left(H_{\text{BCS}} - \mu N_{\text{op}} \right)} \quad 1.106$$

donde "Tr" representa la traza de la matriz, $\beta=1/kT$ siendo k la constante de Boltzmann, H_{BCS} es el hamiltoniano (1.83), μ es el potencial químico que depende del intercambio de partículas y N_{op} es el número total de cuasipartículas. Con esta función de partición pueden obtenerse, en principio, todas las propiedades termodinámicas del sistema, ya que, por ejemplo, la energía libre de Helmholtz está dada por:

$$F = -kT \ln \mathcal{Z}; \quad 1.107$$

después de hacer algunas simplificaciones sobre (1.106) y (1.107) y minimizando F respecto a E_k y v_k se obtienen las relaciones

siguientes:

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k} \right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \quad 1.108$$

$$E_k = \left(\epsilon_k^2 + \Delta_k^2 \right)^{1/2} \quad 1.109$$

$$\Delta_k = \sum_k v_{kk} \cdot \frac{\Delta_k}{2E_k} \left[1 - 2f(E_k) \right] \quad 1.110$$

$$f(E_k) = \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \quad 1.111$$

donde f es la distribución de Fermi-Dirac.

La ecuación (1.110) es particularmente importante porque determina la variación de la brecha con la temperatura. Empleando aquí el modelo (1.87) se cumple que

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega} \frac{1}{E} \tanh\left(\frac{E}{2kT}\right) d\epsilon, \quad 1.112$$

La dependencia de Δ con T resulta de que $E = (\epsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}$. En la fig. 11 se ha graficado la variación de la brecha normalizada a su valor a $T=0$ contra el cociente T/T_c . Notemos que, como era de esperarse, para temperaturas superiores a la crítica la brecha desaparece pues tal región pertenece ya al estado normal. Por otro lado el valor de la brecha permanece esencialmente constante hasta una temperatura aproximadamente igual a $0.4T_c$.

A la temperatura de transición $\Delta=0$ como se dijo ya arriba, esto transforma a (1.112) en:

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega} \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{\tanh \frac{\epsilon}{2kT_c}} d\epsilon, \quad 1.113$$

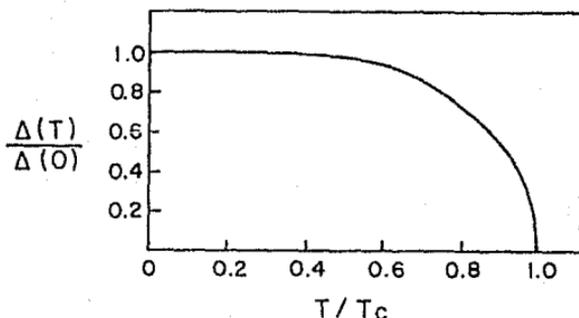


Fig. 11 Variación de la brecha de energía contra la temperatura normalizada a T_c .

cuya solución es:

$$kT_c = 1.14 \hbar\omega e^{-1/N(0)V} \quad 1.114$$

para el llamado límite de acoplamiento débil $N(0)V \ll 1$.

Combinando (1.98) y (1.114):

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.53, \quad 1.115$$

tal valor esta razonablemente de acuerdo con la mayoría de los llamados superconductores de acoplamiento débil (ver Tabla II). Como nota adicional, hay que señalar que la existencia de una brecha energética no es condición necesaria para que se presente

la superconductividad, ya que, bajo circunstancias especiales, puede haber superconductores sin brecha.

Tabla II Valores del cociente (1.115) para diversos materiales superconductores.

$2 \Delta(0) / K_B T_C$												Al	Si
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	3.3	
		3.4							3.2	3.5			
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn(w)		
		3.80	5.4						3.2	3.6	3.5		
La(115)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(a)	Tl	Pb		
3.7		3.60							4.6	3.57	4.38		

La teoría da cuenta además de la transición de segundo orden a $T=T_c$ en ausencia de campo magnético debido a que no hay calor latente (véase (1.102)). El campo magnético crítico estará dado por:

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = G_N - G_S = F_N - F_S, \quad 1.116$$

$F_S(T)$ representa la energía libre de los electrones en el estado superconductor a temperatura T . La fig. 12 muestra el comportamiento de H_c respecto a T , que como se puede ver con la

comparación al ajuste parabólico es muy similar a la relación (1.36) obtenida por Gorter y Casimir.

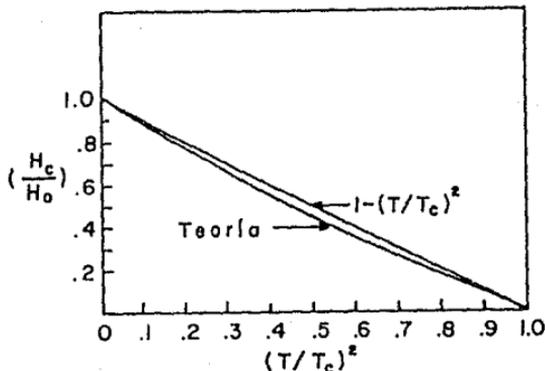


Fig. 12 Relación gráfica entre el campo crítico y la temperatura normalizada al cuadrado de acuerdo a la teoría BCS. El ajuste parabólico se incluye como comparación.

La entropía del superconductor se determina de la conocida relación termodinámica:

$$S_s = - \frac{\partial F_s}{\partial T} = -2k_B \sum_k \left\{ [1-f(E)] \ln [1-f(E)] + f(E) \ln f(E) \right\}, \quad 1.117$$

tomando $f(E)$ de (1.11). De aquí que el calor específico sea

$$C_s = T \frac{\partial S_s}{\partial T} = 2k_B \beta^2 \sum_k f_k (1-f_k) \left[E_k^2 + \frac{\beta}{2} \frac{d\Delta_k^2}{d\beta} \right]. \quad 1.118$$

El primer término proviene de la redistribución de las cuasipartículas al variar la temperatura, el segundo describe los cambios en los niveles de energía ocasionados por la brecha. Para

T cercana a T_c , $\Delta(T)$ es proporcional a $(1-T/T_c)^{1/2}$, de modo que la derivada de $\Delta^2(T)$ es discontinua en $T=T_c$ y por ende el calor específico es discontinuo en la transición, confirmándose que ésta es de segundo orden. La fig. 13 muestra la dependencia funcional del calor específico con la temperatura. Cuando $\beta\Delta(0) \gg 1$, el calor específico puede expresarse como:

$$\frac{C_s}{\gamma T_c} \cong 8.5e^{-1.44T/T_c} \quad 1.119$$

que concuerda con los valores obtenidos por Corak et al.¹¹ para el vanadio y el estaño.

La teoría predice también una ley de estados correspondientes que resulta de combinar las ecuaciones (1.103) y (1.115), definiendo la constante γ en (1.15) como:

$$\gamma = \frac{\pi}{3} \pi^2 N(0) k_B^2, \quad 1.120$$

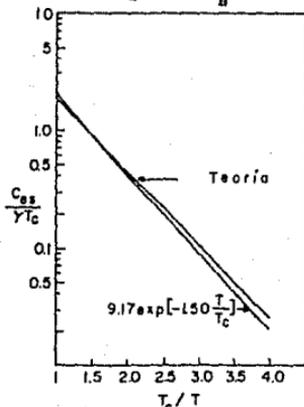


Fig. 13 Predicción de la teoría BCS de la variación del calor específico con la temperatura.

de donde la ley queda expresada como:

$$\frac{\gamma T_c^2}{H_c^2(0)} = 0.17, \quad 1.121$$

ésta relación no depende de las características particulares de cada superconductor y es una cantidad universal en todos ellos, aunque se ha observado experimentalmente que los valores obtenidos en diferentes materiales para la ley anterior muestran dispersión alrededor del valor 0.17.

En la teoría del Estado Sólido se sabe²⁷ que el producto de la masa de los iones por el cuadrado de la frecuencia fonónica es una constante, entonces:

$$\omega \propto M^{-1/2} \quad 1.122$$

pero por (1.114), $T_c \propto \omega$ y por ende

$$T_c \propto M^{-1/2} \quad 1.123$$

que no es otra cosa que el efecto isotópico, véase (1.79). El modelo BCS predice además todas las propiedades electrodinámicas de los superconductores y el efecto Meissner pero los cálculos son complicados y muy laboriosos, quedando por dichas razones fuera del propósito de este trabajo; baste mencionar que se obtienen entre otras cosas la profundidad de penetración y su dependencia con la temperatura; las ecuaciones de London (cuando los campos varían lentamente en el tiempo) y la cuantización de flujo magnético en un anillo superconductor, con carga efectiva igual a $2e$. Aún cuando el modelo BCS está muy simplificado, resulta

excelente para la explicación microscópica de los superconductores Tipo I. La descripción fenomenológica de los superconductores Tipo II esta a cargo de la teoría de Ginzburg - Landau, la cual puede obtenerse como caso límite de la teoría BCS, según demostró Gor'kov²⁸ en 1959, junto con la explicación teórica de Abrikosov²⁹ del comportamiento magnético de este tipo de superconductores. Hay que aclarar que el mecanismo responsable de la aparición de la superconductividad es el mismo en ambos tipos de materiales (I y II), su diferencia estriba solamente en la forma en que se presenta el efecto Meissner en cada uno de ellos, como ya se dijo antes.

No obstante, el éxito de la teoría BCS, como el de la mayoría de las teorías, esta limitado y prueba de ello es que no justifica la ausencia de efecto isotópico en el Rutenio y el Osmio, a esta falla debemos agregar que muchas sustancias tienen valores de α (el exponente del efecto Meissner, véase (1.122)) muy diferentes a la predicción de BCS³⁰, lo cual puede estar relacionado con las simplificaciones introducidas en la forma de la interacción electrón-electrón mediada por fonones. Por otro lado, las expresiones para Δ y T_c se han obtenido considerando que el acoplamiento electrónico es débil, i. e. $N(0)V \ll 1$ y la experiencia ha demostrado que esta suposición no esta siempre bien justificada.

Con la aparición de los superconductores de alta temperatura de transición, la teoría BCS ha visto muy menguados sus alcances

aunque hasta este momento no puede decirse que sea totalmente obsoleta y lo más que puede aventurarse es que otros mecanismos (aparte del electrón-fonón) parecen ser responsables de las altas T_c recientemente obtenidas, es decir, debemos buscar una teoría más general que dé una explicación satisfactoria del fenómeno de la superconductividad de alta temperatura. Para una descripción completa y en detalle de la teoría BCS, recurrir a las referencias 15, 27, 31-34, 30 y, muy particularmente, 26.

1.9 Teoría de Acoplamiento Fuerte.

Se ha visto que el modelo propuesto por Bardeen, Cooper y Schrieffer es incompleto en el sentido que no toma en cuenta los detalles del movimiento de los electrones (por ejemplo, la forma de la superficie de Fermi), ni de la red (o en otras palabras, del "gas de fonones"), ni la interacción completa entre electrones y fonones. Así pues, se hacía necesaria una teoría que tomara en cuenta estas interacciones lo más exactamente posible, labor que desarrolló principalmente Eliashberg³⁵ en 1960.

El hamiltoniano completo para describir el estado superconductor puede separarse como sigue:

$$H = H_e + H_f + H_{e-f} + H_{e-e}, \quad 1.124$$

donde H_e representa el hamiltoniano del gas de electrones; H_f el de fonones; H_{e-f} el de la interacción electrón-fonón y H_{e-e} el de la repulsión coulombiana entre electrones. Como era de esperarse, los métodos matemáticos empleados para dicha teoría son

particularmente complejos y por esta razón no serán abordados en este trabajo. No obstante, algunas de las más importantes ecuaciones de Ellashberg serán mostradas con el propósito de evidenciar crudamente la generalidad de esta teoría. Las ecuaciones de Ellashberg (no lineales) para la brecha de energía son (a $T < T_c$):

$$\frac{|\omega_n| \bar{\Delta}_n}{\pi T} = \sum_m \left[\lambda_{nm} - \mu^* \right] \frac{\bar{\Delta}_m}{\left[1 + \Delta_m^2 \right]^{1/2}}, \quad 1.125$$

$$\tilde{\omega}_n = \omega_n + \pi T \sum_m \frac{\lambda_{nm}}{\left[1 + \Delta_m^2 \right]^{1/2}} \text{sig}(\omega_n); \quad 1.126$$

aquí $\bar{\Delta}$ representa el parámetro de la brecha, T la temperatura, $\omega_n = i(2n-1)\pi k_B T$ es la llamada n -ésima frecuencia de Matsubara ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$), μ^* es un parámetro que indica la intensidad de la repulsión coulombiana entre electrones, λ_{nm} es función de la interacción electrón-fonón y $\text{sig}(\omega_m)$ la función signo definida como

$$\text{sig}(\omega_m) = \begin{cases} 1 & \text{si } \omega_m > 0 \\ 0 & \text{si } \omega_m = 0 \\ -1 & \text{si } \omega_m < 0 \end{cases} \quad 1.127$$

El parámetro λ está relacionado con la masa del electrón y su masa efectiva m^* como:

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \lambda \quad 1.128$$

Podemos interpretar físicamente a m^* como una medida de la

resistencia que presenta un electrón rodeado de iones a ser atraído por una fuerza externa. Esta "inercia" adicional del electrón es λ y ahora se hace más claro porque este parámetro está involucrado en la interacción electrón-fonón.

Toda la información concerniente al sistema superconductor se concentra, en la teoría de Ellashberg en la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ que posee todos los detalles de las interacciones involucradas en el apareamiento de electrones para producir superconductividad. En la práctica existe por desgracia una limitación a la información que puede extraerse de dicha función: mediante experimentos de tunelaje electrónico puede obtenerse $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ aplicando para ello un proceso llamado inversión, tal proceso se restringe sólo a la interacción electrón-fonón. Podemos entonces decir que la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ es la distribución espectral (del espectro de energías) de los fonones que dan origen a la superconductividad, y esta definida como sigue³⁶:

$$\alpha^2(\omega)F(\omega) = \frac{\sum_{k, k'} |\epsilon_{k', k\lambda}|^2 \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_k - \epsilon_F) \delta[\omega - \omega_\lambda(k-k')]}{\sum_k \delta(\epsilon_k - \epsilon_F)}, \quad 1.129$$

la suma se extiende sobre todos los estados accesibles al nivel de Fermi k y k' iniciales y finales respectivamente, resultantes de la emisión o absorción de un fonón de energía $\hbar\omega_\lambda(q)$ con $q=k'-k$, el momento del fonón. Se define $\epsilon_{k', k\lambda}$ como el parámetro que describe la dispersión de un fonón de un estado k' a otro k mediante la interacción con un fonón $\omega_\lambda(q)$. Cuando hay dos estados

al nivel de Fermi que sean accesibles con la mediación de un fonón, las funciones δ en (1.129) son iguales a uno y la probabilidad de que tal proceso ocurra es $|g_{k'k\lambda}|^2$.

La función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ esta incluida en las ecuaciones de Eliashberg (1.125) y (1.126) a través de λ_{nm} , de acuerdo a la expresión:

$$\lambda_{nm} = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)d\omega}{\omega^2 - (\omega_n - \omega_m)} \quad 1.130$$

La fig. 14 muestra una forma típica de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ obtenida de datos de tunelaje electrónico. El parámetro μ^* también se determina usando esta técnica.

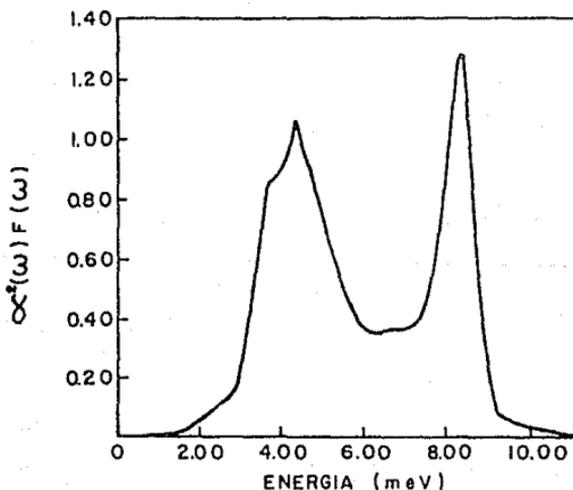


Fig. 14 La función espectral $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ para el plomo.

Para extraer más información de las ecuaciones de Ellashberg se les linealiza, tomando la forma siguiente:

$$\rho(T)\bar{\Delta}_n = \pi T \sum_m \left[\lambda_{nm} - \mu^* - \delta_{nm} \frac{|\tilde{\omega}_n|}{\pi T} \right] \bar{\Delta}_m \quad 1.131$$

$$\tilde{\omega}_n = \omega_n + \pi T \sum_m \lambda_{nm} \text{sig}(\omega_m) ; \quad 1.132$$

$\rho(T)$ es el parámetro de rompimiento de pares, que es cero a $T=T_c$. Las ecuaciones anteriores, al igual que las no linealizadas (1.125) y (1.126), no pueden resolverse analíticamente, sólo empleando métodos numéricos los cuales se han visto recientemente mejorados con los avances tecnológicos introducidos en las computadoras modernas.

Se sabe que de manera general y sin recurrir a aproximación alguna, la temperatura crítica es función sólo de $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ y de μ^* . La forma explícita de la relación funcional depende ya de las aproximaciones empleadas, por ejemplo³⁷

$$\text{(BCS}^{33}\text{)} \quad T_c = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left[-\frac{1}{\lambda - \mu^*}\right] \quad 1.133$$

$$\text{(McMillan}^{38}\text{)} \quad T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad 1.134$$

$$\text{(Dynes}^{39}\text{)} \quad T_c = \frac{\langle\omega\rangle}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad 1.135$$

$$\text{donde} \quad \langle\omega\rangle = \frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \alpha^2(\omega)F(\omega)d\omega ;$$

Θ y ω_D son la temperatura y frecuencia de Debye, respectivamente.

Existen algunas expresiones más, por ejemplo de Leavens y Carbotte⁴⁰, de Allen y Dynes⁴¹, etc. Algunas son menos populares que otras porque se obtuvieron con el propósito de explicar sistemas muy específicos, pero entre las más usadas está la de McMillan (1.134). Con el paso del tiempo las expresiones para T_c derivadas de la teoría de acoplamiento fuerte han ido evolucionando hasta hacerse muy exactas, aunque ciertamente esto ha provocado que se vuelvan cada vez más complejas.

No sólo para T_c se ha desarrollado ecuaciones en el marco de la teoría de Ellashberg sino también para otras cantidades termodinámicas importantes. En particular, Marsiglio y Carbotte⁴² desarrollaron expresiones para acoplamiento fuerte de los cocientes universales de la teoría BCS usando las ecuaciones de Ellashberg; sus resultados son:

$$\frac{\Delta G(T)}{\gamma T_c} = 1.43 \left[1 + 53 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{3T_c} \right] + 3.77 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \left\{ 1 + 117 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{2.9T_c} \right] \right\} \right] \quad 136$$

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.53 \left[1 + 12.5 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{2T_c} \right] \right] \quad 137$$

$$\frac{\gamma T_c^2}{H_c^2(0)} = 0.168 \left[1 - 12.2 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{3T_c} \right] \right], \quad 138$$

donde ω_{ln} es la expresión de Allen-Dynes para la frecuencia fonónica promedio, a saber:

$$\omega_{ln} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega) \ln(\omega)}{\omega} d\omega \right]$$

Estas expresiones son mucho más generales que las obtenidas por BCS para acoplamiento débil, estas últimas se obtienen de aquellas en el citado límite, como puede fácilmente encontrarse tomando sólo el primer término en cada caso de las ecuaciones (1.136)-(1.138). Por ejemplo, el cociente (1.136) es, según BCS, igual a (1.43), a $T=T_c$. Algo semejante sucede con (1.137) y (1.138), basta comparar con (1.115) y (1.121), respectivamente.

Para tener una idea de la precisión de la teoría de acoplamiento fuerte es ilustrativo revisar algunos datos. La Tabla III muestra los valores de $2\Delta(0)/k_B T_c$ para algunos materiales superconductores calculados usando teoría de acoplamiento fuerte y su comparación con los resultados experimentales. Nótese la precisión que esta teoría proporciona.

Tabla III⁴⁹

Superconductor	$2\Delta(0)/k_B T_c$	
	Calculada	Experimental
Pb _{0.8} Bi _{0.2}	4.647	4.74
Pb	4.411	4.46
Bi amorfo	4.703	4.59
Ga amorfo	4.65	4.49

La teoría de Eliashberg provee además de una manera para saber cómo afectan las variaciones en la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ a ciertas cantidades termodinámicas a través del concepto de derivadas funcionales⁴⁴ para las cuales se emplea comúnmente la nomenclatura $\delta X/\delta\alpha^2F(\omega)$ donde X es la cantidad termodinámica en cuestión (T_c , H_c , $\Delta(0)$, etc.). Para la temperatura crítica se define:

$$\frac{\delta T_c}{\delta\alpha^2F(\omega)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{T_c}{\epsilon}, \quad 1.139$$

que indica la importancia que tiene cada frecuencia fonónica en elevar la T_c , es decir si la derivada funcional es grande para cierta ω , entonces los fonones correspondientes a esa ω son los más efectivos para aumentar la T_c que aquellos correspondientes a otra ω' para la cual la derivada funcional fuera más pequeña (ver fig. 15).

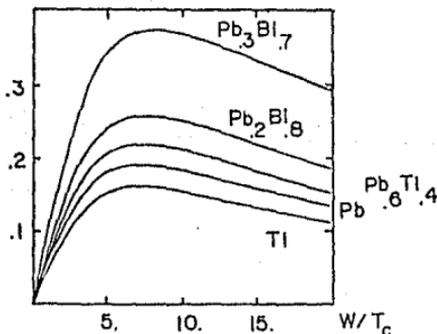


Fig. 15 Derivada funcional de la temperatura crítica para diversos materiales.

Para concluir este capítulo quisiera insistir en que la teoría de acoplamiento fuerte de Ellashberg es una de las más completas y exactas con las que se cuenta en física y tiene alcances enormes. Es tan general que la teoría BCS se obtiene como caso particular de ésta, aunque aquí se ha presentado sólo un pequeñísimo esbozo de lo que comprende. Como era de esperarse, el precio a pagar por la gran precisión que posee reside en la complejidad que le es intrínseca cuando se estudia en detalle, esto desde luego no le resta belleza alguna y su utilidad y alcances se han visto probados incluso en los nuevos materiales superconductores de alta temperatura de transición (véase, por ejemplo, la referencia 45).

Antes de finalizar esta breve revisión de algunos aspectos teóricos de los superconductores, debe recalcar que en la actualidad existe aún debate mundial en cuanto a los mecanismos responsables de la aparición de este fenómeno a altas temperaturas y gran parte del esfuerzo internacional de investigación está encaminado hacia el establecimiento de una nueva teoría que dé cuenta de estos nuevos materiales y que eventualmente proporcione predicciones constatables experimentalmente⁴⁵⁻⁴⁸. Se han propuesto ya algunos modelos⁵⁰⁻⁵⁹, pero aún no existe una teoría que sea completamente satisfactoria a este respecto. Es probable que en el futuro se den avances claves que nos lleven a las respuestas de muchas de las preguntas que ahora permanecen sin respuesta.

CAPITULO 2

SUPERCONDUCTIVIDAD DE

ALTA TEMPERATURA DE TRANSICION

2.1 Introducción Histórica

2.2 Compuestos Intermetálicos A15

2.3 Superconductores Cerámicos basados en Cobre

2.4 Superconductores sin Cobre

SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA TEMPERATURA DE TRANSICION**2.1 Introducción Histórica.**

El fenómeno de la superconductividad por sí mismo ha producido desde su descubrimiento cierta fascinación, no sólo entre los estudiosos de la materia sino entre el público en general debido al incomparable potencial tecnológico que tales materiales poseen. Desgraciadamente hay limitantes para su aprovechamiento cabal e indudablemente la mayor de ellas es la obtención de las bajísimas temperaturas a las cuales ocurre la transición superconductor, lo que involucra contar con tecnología aún costosa para alcanzarlas. Tal hecho ha reducido el acceso a la investigación sobre este tópico y así mismo a su aplicación.

Por estas y otras razones, la búsqueda de superconductores a alta temperatura ha existido desde hace ya mucho tiempo y se han destinado grandes capitales con el propósito de acelerar el desarrollo de esta área.

Al descubrimiento de la superconductividad en el mercurio a 4.2 K en 1911, le siguió el plomo con 7.19 K y el estaño con 3.72

K, en 1913. Tiempo después se encontró que muchos otros elementos mostraban también la transición al estado superconductor siendo el Nb el mejor con $T_c = 9.5$ K. No obstante, la superconductividad no sólo ocurre en ciertos elementos, sino también en un gran número de aleaciones y compuestos, algunos de ellos incluso orgánicos. Hasta 1986 la más alta T_c conocida era 23.2 K, obtenida para el Nb_3Ge que es uno de los llamados compuestos intermetálicos A15, descubierto en la década de los setentas⁵⁴. Pero desde dos décadas atrás se venían estudiando los A15 y la mejoría en la temperatura crítica era sólo de unos cuantos grados en el mejor de los casos. Esto produjo cierta falta de interés entre la comunidad científica dedicada a la investigación en superconductividad. Se creía que se había llegado al máximo posible en los compuestos intermetálicos y comenzó a especularse sobre la posibilidad de encontrar otro tipo de materiales superconductores.

A mediados de 1983, en el Laboratorio de Investigación de IBM en Zúrich, Suiza, J. G. Bednorz y K. A. Müller comenzaron a buscar óxidos superconductores que pudieran mostrar altas temperaturas de transición. Después de algunos intentos fallidos, a principios de 1986 observaron que un óxido cuya composición era $Ba_xLa_{3-x}Cu_3O_{5(1-y)}$ mostraba una notable disminución en la resistencia eléctrica aproximadamente a 30 K⁵⁵ (ver fig. 16), lo cual significaba una mejoría por demás extraordinaria, pues mucha gente creía que tales temperaturas no serían jamás alcanzadas. Sin

embargo medidas posteriores de susceptibilidad magnética confirmaron la existencia de superconductividad en el citado compuesto y posteriormente el experimento fue confirmado en diferentes laboratorios en todo el mundo. A partir de entonces se han descubierto diversos óxidos superconductores con temperaturas

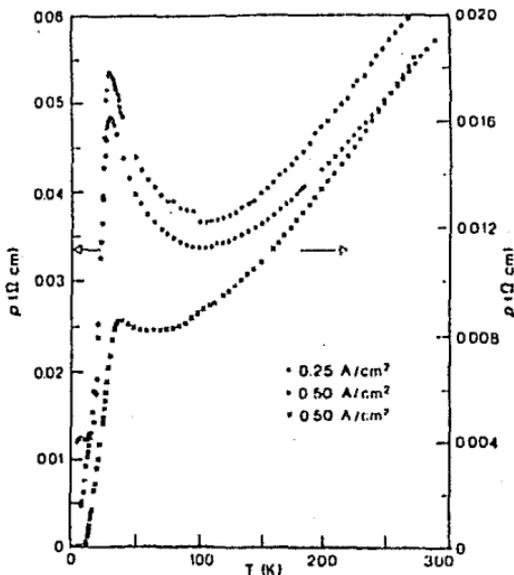


Fig. 16 Primeras medidas de resistividad vs. temperatura reportadas por Bednorz y Müller para el sistema $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(y)}$ con $x=1$ y 0.75 .

críticas inusualmente altas siendo hasta este momento el $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_9\text{O}_{10}$ el que ha presentado la mayor : 125 K (fig 17).

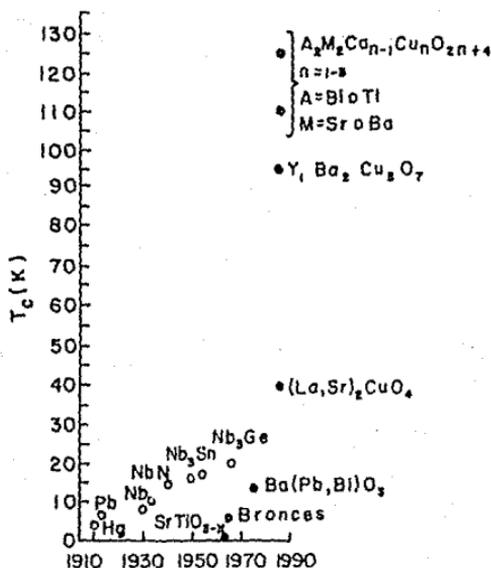


Fig. 17 Evolución de la máxima temperatura crítica de los superconductores con el tiempo desde el descubrimiento en 1911.

La búsqueda de superconductores con temperaturas aún más altas continúa en todo el planeta con un alto número de investigadores y capital involucrados. Desde esta perspectiva ya no parece descabellado pensar que en el futuro (quizá no tan lejano) nos encontremos con superconductores acercándose a la temperatura ambiente, lo cual ha sido, desde hace ya muchos años, el objetivo supremo de la física de las bajas temperaturas.

2.2 Los compuestos A15

Las aleaciones metálicas conocidas como A15 son combinaciones del tipo A_3B donde A es un metal de transición tal como Nb, V, etc. y B es algún otro elemento, por ejemplo Al, Sn, Ge, etc. Su estructura cristalina es cúbica, los átomos tipo B se encuentran en las esquinas y los centros del cubo; los átomos A se localizan en las caras del cubo (dos átomos por cara). La estructura se muestra en la fig. 18.

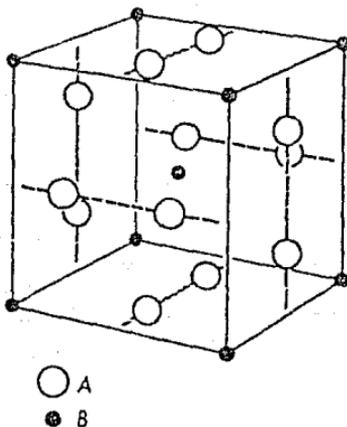


Fig. 18 Estructura cristalina típica de un compuesto A15. Los círculos "o" representan los átomos tipo A y los círculos "•" indican las posiciones de los átomos tipo B.

Como ya se ha mencionado, durante mucho tiempo dichos compuestos eran los de mayor T_c . Esto se debe, según se cree, a la alta densidad de electrones cerca de los átomos del metal de transición que presumiblemente dan lugar a una gran interacción electrón-fonón. Otra de las características de estos compuestos es que son difíciles de sintetizar debido a que son en su mayoría inestables y en un principio no podían conservarse al aire libre.

Dado que los A15 pertenecen a la categoría de superconductores de enlace fuerte, se han obtenido la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ y las derivadas funcionales para algunos de ellos, interpretándose los resultados en el marco de la teoría de Eliashberg, que ha resultado muy adecuada para su estudio debido a que provee predicciones consistentes.

Se han desarrollado múltiples aplicaciones para estos materiales, entre las que destaca la elaboración de bobinas para hacer electroimanes capaces de producir muy altos campos magnéticos.

2.3 Superconductores de alta T_c basados en cobre

La principal característica de estos materiales es que poseen uno o más planos de CuO_2 por celda unitaria y la evidencia teórica y experimental indica que la superconducción se da en estos planos⁴⁴⁷. Su estructura es de una o varias perovskitas apladas (fig. 19). Aparentemente, al aumentar el número n de planos por

celda aumenta también T_c , aunque esta proposición parece fallar para $n \geq 4$. Veamos a continuación algunos de los más importantes compuestos superconductores de alta T_c .

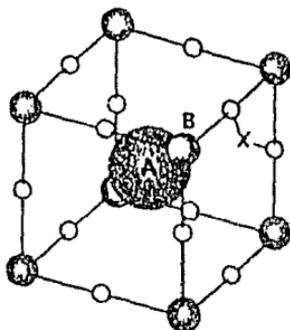


Fig. 19 Estructura de una perovskita ideal ABX_3 mostrando el átomo A (el de mayor tamaño) en el centro del cubo, rodeado de los átomos B en los vértices y X en los puntos medios de las aristas.

$La_{2-x}A_xCuO_4$, (A=Ba, Sr, Ca).

Este fue el primer compuesto superconductor de alta T_c , descubierto en 1986 por Bednorz y Müller⁵⁵. Su estructura cristalina es tetragonal y consiste en un plano de átomos de cobre rodeado cada uno por cuatro átomos de oxígeno fuertemente ligados a él, formando cuadrados (ver Fig. 20). Se sabe que la distancia entre un átomo de Cu y el oxígeno vecino más cercano es 1.89 Å. Cada átomo de cobre tiene por encima y por debajo un átomo de

oxígeno a 2.43 Å, los cuales podemos considerar que pertenecen a los planos de La (Ba, Sr, Ca). Cada dos planos de La hay un plano de Cu intercalado y así sucesivamente.

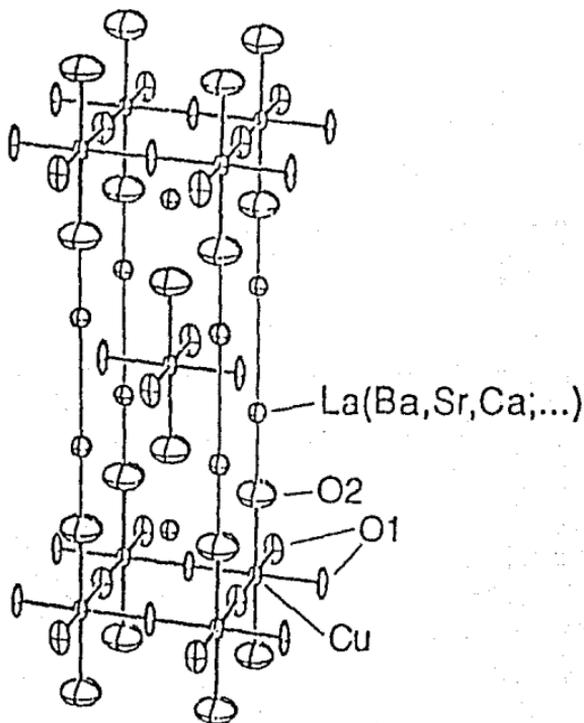
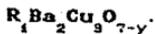


Fig. 20 Estructura del Compuesto $La_{2-x}A_xCuO_y$, $A=Ba, Sr, Ca$. Los átomos de oxígeno denotados O1 pertenecen a los planos de CuO y los O2 forman cadenas del tipo $La-O-La-O-...$

La temperatura crítica más alta hasta el momento para este sistema es aproximadamente 37 K en la composición $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ¹¹⁹. Los portadores son huecos y los compuestos de dicha familia (también llamada 214) son superconductores Tipo II. Se conocen ya algunas de las propiedades del este sistema, por ejemplo, Estève et al.⁵⁶ obtuvieron a través de la curva I-V los valores de la relación $V_S = h\nu/q$ para la composición $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ y encontraron que $q=2e$, concluyendo así que eran electrones apareados los responsables de la superconducción. El hecho de que los portadores en este sistema son huecos fue demostrado por Steglich et al.⁵⁷ mediante medidas de termopotencia y de efecto Hall en el sistema La-Ba-Cu-O.

También se han hecho medidas para determinar si el efecto isotópico está presente en estos nuevos materiales. Se han hecho sustituciones de O^{18} por O^{16} en el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ ^{58,59}, las cuales revelaron que el exponente α en la relación $T_c M^\alpha = \text{constante}$ estaba en el intervalo $0.14 < \alpha < 0.35$, comparado con el valor $\alpha=0.5$ que tiene para superconductores tradicionales, véase por ejemplo (1.123).

Mediante experimentos de resonancia magnética nuclear se ha determinado el valor de la relación (1.115) para este compuesto. En particular, Seidel et al.⁶⁰ obtuvieron para la mencionada fórmula el valor 7.1, que comparado con el que predice BCS (3.53) implica que el acoplamiento en estos compuestos es muy fuerte.



Este sistema, al que se denomina por brevedad 123, es indudablemente el que ha sido estudiado más extensamente. Aquí R representa cualquiera de los siguientes elementos: Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Fue descubierto al sustituir Y por La para aumentar la presión interna por celda unitaria⁰¹ y presenta una temperatura crítica de 92 K. Debido a sus características estructurales, a la gran variedad de sustituciones que soporta y a que puede obtenerse en forma pura con absoluta reproducibilidad, este sistema ha recibido la mayor atención. Además, su temperatura de transición es significativamente superior a la del compuesto La-Ba-Cu-O.

De entre todos los elementos R señalados al principio, el más comunmente empleado es el itrio (Y), así que la descripción estará basada en el compuesto Y-Ba-Cu-O. Su celda unitaria puede pensarse como tres perovskitas apiladas o bien como dos planos de CuO_2 separados por un plano de Y que no contine oxígeno e intercalados por dos planos de BaO y uno de CuO, como se muestra en la fig. 21. Notese que el cobre ocupa dos posiciones cristalográficamente distintas: una de ellas la ocupa en los planos de CuO_2 y la otra en las cadenas de Cu-O. La celda es ortorrómbica, sin embargo puede ser tetragonal, dependiendo del grado de oxigenación de la muestra.

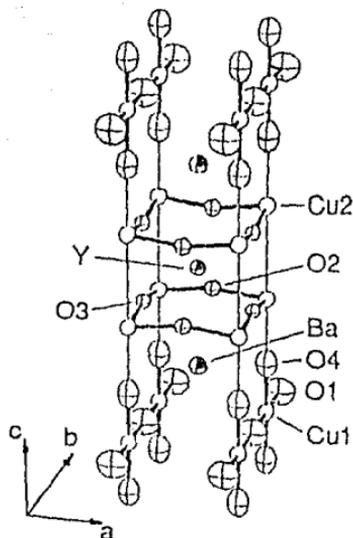


Fig. 21 Estructura ideal del $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Los dos sitios cristalográficos del cobre se distinguen como Cu1 para las cadenas y Cu2 para los planos.

Los cambios en la estequiometría del oxígeno se traducen en alteraciones notables en las propiedades superconductoras; por ejemplo, al sacar oxígenos de las cadenas, algunos de los átomos de oxígeno que quedan se mueven hacia puntos intermedios en las cadenas y la estructura se vuelve tetragonal hacia la composición $YBa_2Cu_3O_{6.4}$. La fase tetragonal no es superconductor. Entre mayor sea el contenido de oxígeno mayor es la T_c ; el máximo reportado por celda es 696, a presión atmosférica⁶².

Si se supone que el Y tiene valencia +3, el Ba +2, el Cu +2 y el oxígeno -2, se requiere entonces que hayan 6.5 átomos de

oxígeno por celda. Llenando las vacancias que hay en las cadenas se puede alcanzar una estequiometría cercana a 7, como ya se señaló, entonces puede decirse que los portadores son proporcionados por los oxígenos de las cadenas que actúan aquí como almacén de cargas para los planos de CuO_2 .

Se han hecho medidas de cuantización de flujo en el Y-Ba-Cu-O^{63} que revelan que $q=2e$, indicando nuevamente la presencia de pares de Cooper. Por otra parte, en los laboratorios de AT&T se llevaron a cabo sustituciones de O^{16} por O^{18} sin detectar ningún corrimiento apreciable en T_c lo cual indica ausencia del efecto isotópico en el sistema $\text{Y-Ba-Cu-O}^{64,65}$. Posteriormente los experimentos fueron repetidos con mayor exactitud⁶⁶ y en esta ocasión se encontró que sí había efecto isotópico, pero éste era muy débil. Esta es una indicación de que la interacción electrón-fonón no es el único mecanismo responsable del acoplamiento electrónico en estos nuevos superconductores.

La técnica de tunelaje para medir la brecha de energía no ha resultado muy socorrida en los cerámicos superconductores debido en gran parte a que su alta porosidad dificulta la conducción entre granos. Esto ha motivado que se empleen otras técnicas para medir la brecha y determinar ciertos valores, en particular para la relación (1.15). Mediante experimentos de radiación infrarroja en cristales puros de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Schlesinger et al.⁶⁷ obtuvieron para la mencionada relación un valor cercano a 8 que clasifica a

este sistema superconductor en la categoría de los de enlace fuerte.

Una de las características más interesantes del sistema Y-Ba-Cu-O es la variación de los parámetros de red con la temperatura. Usando la técnica de difracción de rayos X se ha observado un incremento aproximadamente lineal de a y b con la temperatura hasta cerca de 550°C , a partir de aquí la distorsión ortorrómbica disminuye y a 700°C los parámetros a y b se hacen iguales con lo cual la estructura se vuelve tetragonal (véase la fig. 22).

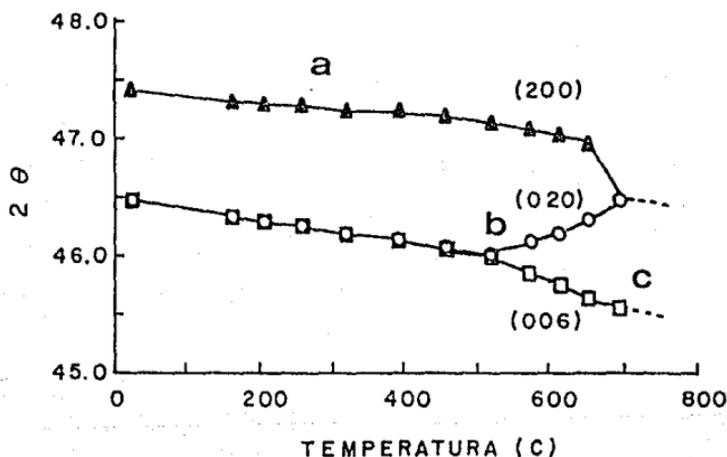


Fig. 22 Evolución de los parámetros de red a y b con la temperatura para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Las aplicaciones tecnológicas de los superconductores están íntimamente relacionadas con su capacidad para transportar grandes cantidades de corriente eléctrica. Como ya se mencionó en el capítulo 1, la densidad de corriente máxima que un material puede transportar sin perder su cualidad de superconductor se denomina "densidad de corriente crítica" o abreviadamente, J_c . Para superconductores metálicos tradicionales los valores de J_c están en el orden de 10^7 A/cm², que es lo requerido por los dispositivos electrónicos modernos. Sin embargo, se ha encontrado que para los superconductores cerámicos y en particular para el Y-Ba-Cu-O las corrientes críticas alcanzan unos 10^4 A/cm² (Kwak *et al.*⁶⁸) en muestras macroscópicas y cerca de 10^6 A/cm² en películas delgadas⁶⁹. Esto quiere decir que los materiales cerámicos ya han igualado a los superconductores tradicionales en lo que a capacidad de aplicación se refiere y es muy probable que en un futuro cercano se vean ampliamente mejorados, tomando en cuenta que se comenzaron a estudiar intensamente hace apenas unos tres o cuatro años.

Ya se ha dicho que el sistema Y-Ba-Cu-O presenta un gran número de variedades debido a que pueden hacerse varias sustituciones en él. Por ejemplo, se ha encontrado que el Y puede sustituirse totalmente por casi todas las tierras raras, a excepción del Pr, Ce y Tb, sin que esto se traduzca en cambios bruscos de la temperatura crítica (ver fig. 23).

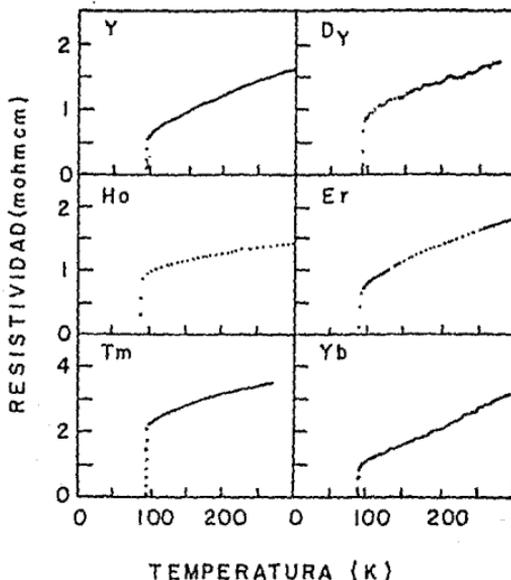


Fig. 23 Comportamiento de la resistencia vs. temperatura en el sistema $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ para diferentes elementos de las tierras raras (R).

También se ha sustituido parcialmente el cobre por distintos metales de transición, pero aquí sí hay cambios más o menos importantes en la T_c . Ha resultado particularmente interesante la sustitución de Cu por Fe debido a que permite conocer algunas características sobre el papel que juegan los elementos con momento magnético cuando ocupan ciertos sitios del Cu^{70} . La figura 24 da una clara comparación del efecto de estas sustituciones en el comportamiento de la resistencia.

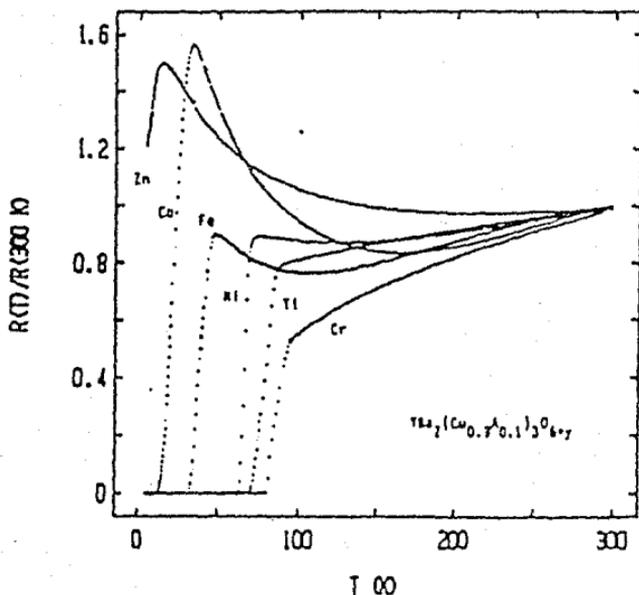


Fig. 24 Comportamiento de la resistencia vs. temperatura para el sistema $YBa_2(Cu_{0.9}A_{0.1})_3O_{6+y}$ siendo A diferentes metales de transición.

Finalmente, el sistema $RBa_2Cu_3O_7$ es superconductor Tipo II y algunos experimentos (por ejemplo, de termopotencia⁷⁴) han demostrado que los portadores son huecos.

Tl-Ba-Ca-Cu-O.

Este sistema cuenta entre sus cualidades el ser hasta ahora el superconductor reproducible de más alta T_c (125 K). No

obstante, tiene una desventaja: el tallo es un elemento altamente tóxico y su empleo requiere de equipo especializado y costoso, lo cual ha provocado que su estudio se haya visto limitado a unos cuantos laboratorios en el mundo que cuentan con los recursos e infraestructura necesarios. Por otra parte, su síntesis y caracterización son más difíciles que para el resto de los óxidos de alta T_c y la obtención de fases puras requiere ciertos cuidados.

Esta familia de compuestos descubierta por Sheng y Hermann⁷² en 1988 puede denominarse genéricamente como $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{m+2n+2}$ y hasta ahora se sabe que $m=1, 2$ y $n=1, 2, 3, 4$. La importancia de ésta familia reside no sólo en las altas temperaturas de transición que alcanzan, sino también en que sus estructuras carecen de cadenas de Cu-O que durante algún tiempo se creyó que eran necesarias para la aparición de superconductividad en estos nuevos materiales. Entre los rasgos distintivos de la familia que nos ocupa destacan: un apilamiento de planos de cobre (hasta cuatro) separados por planos de Ca que no contienen oxígeno (muy semejantes a los planos de Y en el Y-Ba-Cu-O) y todo el conjunto intercalado por planos de BaO y TlO (uno o dos dependiendo del valor de m). Cuando $m=2$ hay un desplazamiento entre los planos adyacentes que provocan que el tamaño de la celda unitaria aumente al doble (fig. 25).

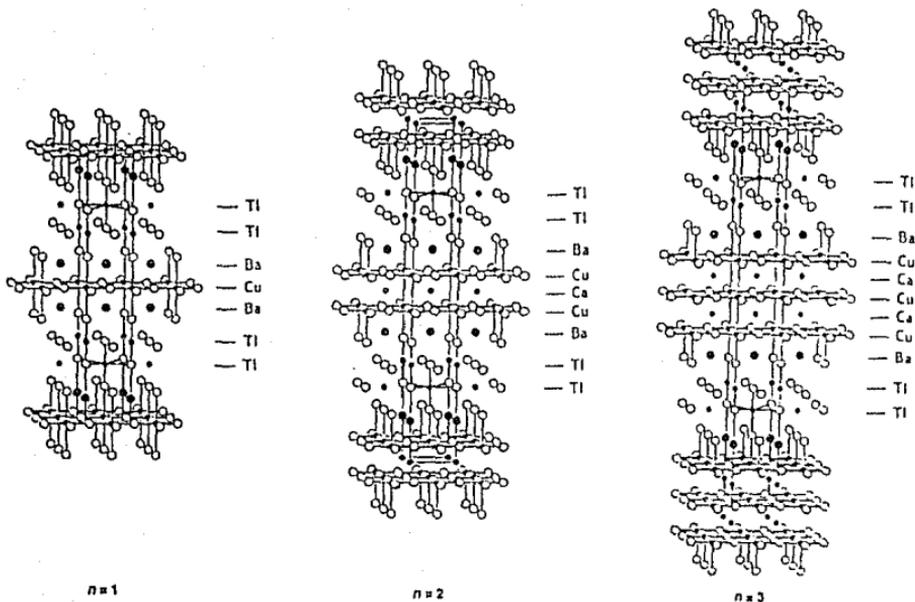


Fig. 25 Estructuras cristalinas idealizadas de algunos miembros de la familia $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{m+2n+2}$ para $m=1$.

Cualquier desviación de la estequiometría ideal provoca la presencia de defectos tales como el crecimiento de otros miembros de la serie a escala microscópica. Al aumentar el número de apilamientos de estructuras distintas se reduce la temperatura y la región en la que pueden formarse las composiciones deseadas.

Se ha propuesto⁷³, como ya ha sido mencionado, que la temperatura crítica aumenta con el número de planos de CuO_2 por celda. Este, sin embargo no es un comportamiento universal, como se demostró con el descubrimiento de un compuesto de Tl con cuatro planos de cobre y $T_c = 122 \text{ K}$ ⁷⁴. El espaciamiento entre dichos planos sufre también alteraciones y no se sabe aún si esto tiene influencia en la T_c debido a que modifica el ordenamiento de oxígenos en la estructura.

Las tres fases superconductoras mejor estudiadas en la familia del tallo corresponden a las composiciones $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_8$ (2201) con $T_c \approx 20 \text{ K}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (2212) con $T_c \approx 90 \text{ K}$ y $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) con $T_c \approx 125 \text{ K}$. Las estructuras de estas fases con uno, dos y tres planos de Cu-O respectivamente pertenecen a la misma familia que los compuestos basados en bismuto que se describirán en el apartado siguiente.

A principios de 1989 se reportó⁷⁵ la desaparición de resistencia eléctrica a 162 K en muestras de tallo con composición nominal $\text{TlBa}_9\text{Ca}_4\text{Cu}_9\text{O}_x$ que mostraban mezcla de fases (fig. 26); sin embargo, hasta el momento de impresión de este trabajo no hay confirmaciones de tal experimento, lo cual sugiere que se trataba de un sistema metaestable que es probablemente irreproducible. Desde luego no se descarta la posibilidad de que se pueda superar la temperatura crítica hasta ahora más alta (125 K) al mejorar la preparación y tratamiento de las fases superconductoras en la

familia del Tl, pues se ha visto que el inicio de la caída de la resistencia contra la temperatura se inicia alrededor de 150 K y termina (se hace cero), al llegar a 125 K.

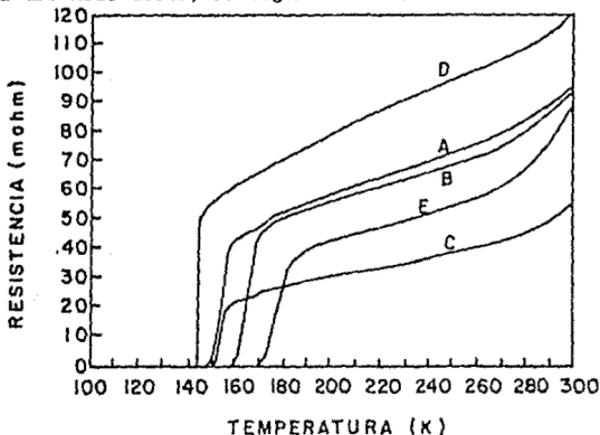


Fig. 26 Curvas de resistencia eléctrica vs. temperatura para diferentes muestras en el sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O reportadas por Liu et al.⁷⁵

Bi-Sr-Ca-Cu-O.

El descubrimiento de la serie de compuestos superconductores basados en Bi^{76,77} fue anterior a los basados en Tl e inmediatamente se les clasificó dentro de una misma familia estructural. Su fórmula general puede escribirse como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ con $n=1, 2$ y 3 . Se sabe que estas tres fases poseen estructura ortorrómbica⁷⁸ y que además el parámetro c aumenta con el número de planos CuO_2 por celda unitaria, siendo 25

Å, 31 Å y 37 Å aproximadamente para $n=1, 2$ y 3 , respectivamente. Sus correspondientes temperaturas de transición están alrededor de 22 K, 80 K y 110 K, aunque se ha visto que pueden ser significativamente mayores bajo ciertas condiciones^{7p}.

La obtención de fases puras en esta familia es aún más difícil que para el caso del talio y generalmente requieren de tiempos de reacción muy prolongados. La introducción de Pb^{80} (y aparentemente de Sb^{81}) en algunos sitios del Bi fortalece la formación de la fase de más alta temperatura (110 K).

Se ha despertado gran interés en estos compuestos por razones múltiples. Por una parte, son los primeros superconductores de alta T_c que no incluyen ningún elemento de las tierras raras ni poseen cadenas de Cu-O (al igual que la familia del Tl), demostrando así que ni una ni otra cosas son indispensables para la obtención de altas temperaturas críticas. Además, permiten investigar la relación entre la densidad de portadores de carga en los planos de CuO_2 con las propiedades superconductoras, esto se logra introduciendo átomos de distintas especies como impurezas a la estructura.

Veamos ahora cuales son a grandes rasgos las estructuras cristalinas de las tres principales fases superconductoras de la familia del bismuto. Consisten de uno, dos o tres planos de CuO_2 en los que la distancia Cu-O disminuye al aumentar el número de dichos planos (típicamente es del orden de 1.90 Å). Cada uno de

El primer miembro de esta familia, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$, fue descubierto por Michel *et al.*⁷⁶ en 1987, quienes encontraron que la temperatura de transición dependía de la presencia de impurezas en las muestras pues usando óxidos comerciales en su preparación observaron el inicio de la transición superconductoras alrededor de 7 K, mientras que empleando óxidos ultrapuros T_c se incrementó hasta 22 K. La motivación para investigar este sistema surgió al observarse que la temperatura de transición superconductoras en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ se incrementaba hasta cerca de 42 K al agregar Bi a la estructura⁸². La celda unitaria es ortorrómbica con parámetros $a=5.414 \text{ \AA}$, $b=5.418 \text{ \AA}$, y $c=24.6 \text{ \AA}$.

Generalmente se acepta que la T_c para esta fase (2201) depende en gran medida del procesamiento de la muestra porque su estructura laminar puede originar defectos de apilamiento dependiendo de la temperatura de sinterización y de la velocidad a la que se enfría la muestra. Estos defectos estructurales conducen a cambios en la T_c y se encuentra que esta fase es estable sólo cuando la temperatura de sinterización está muy cerca de la temperatura de fusión del compuesto.

Existe aún cierto debate sobre la relación entre la cantidad de oxígeno por celda y las propiedades superconductoras de esta familia, pero está claro que los planos de BiO desempeñan una función semejante a la de las cadenas de Cu-O en la familia 123, que, como es bien sabido, actúan como almacén de portadores de

carga. Cuando el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ es deficiente en oxígeno presenta propiedades semiconductoras con un ligero cambio estructural, pero después de un prolongado calentamiento en atmósfera rica en oxígeno ya se hace superconductor. Tal proceso es reversible⁸⁹.

Se han llevado a cabo diferentes sustituciones en este material con el objeto de mejorar la estabilidad de la fase y aumentar la T_c . Los resultados son mejores cuando se sustituye parcialmente el estroncio por Nd, Pr, y particularmente La (ver fig. 28).

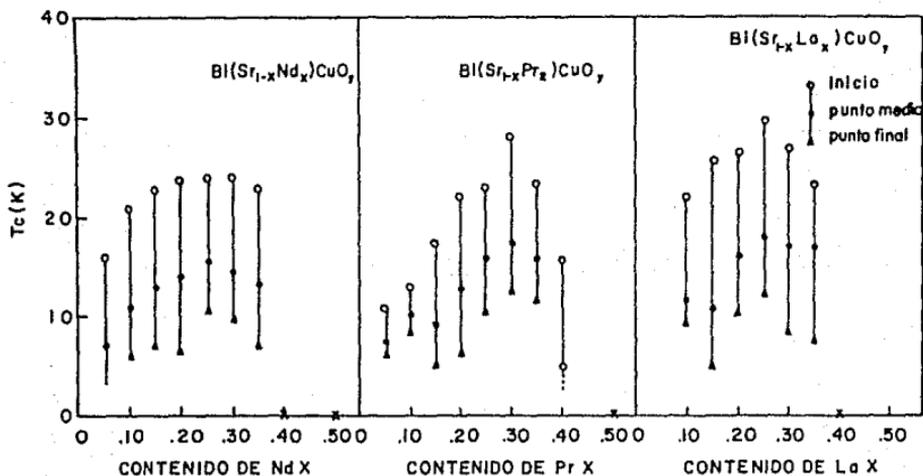


Fig. 28 Influencia de algunas impurezas en el sistema Bi-Sr-Cu-O.

Se han reportado experimentos sobre el efecto de la presión hidrostática en la T_c para el sistema Bi-Sr-Cu-O que demuestran que dT_c/dp varía entre 1.7 y 2.3^{84} . Por medio de tunelaje electrónico se ha medido la brecha energética en este sistema⁸⁵ y con estos datos se determinó que el cociente $2\Delta/k_B T_c$ estaba entre 5.4 y 7.4. Esta es una indicación de que a pesar de su relativamente baja temperatura de transición, el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_0$ es un superconductor de acoplamiento fuerte.

Maeda *et al.*⁷⁷ encontraron que al agregar calcio al sistema Bi-Sr-Cu-O aparecen dos fases superconductoras de alta T_c con composición nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ con temperaturas de transición de ~ 85 K y 110 K, respectivamente.

Uno de los parámetros claves para estudiar las propiedades superconductoras en esta familia es la densidad de portadores de carga. Sabemos que estos materiales son superconductores tipo p porque los portadores de carga son huecos, hecho que ha sido demostrado por medio de diversos experimentos, particularmente de efecto Hall⁸⁶. Por otro lado, se ha dicho⁸⁷ que son los planos de BiO los que suplen con huecos adicionales a los planos de CuO_2 y por esta razón se sustituye parcialmente el Bi^{+3} por el Pb^{+2} , por ejemplo, aumentando así la densidad de huecos en los planos de cobre y con ello la temperatura crítica^{80,88}. Evidentemente existe un valor para el que cualquier incremento extra en el número de huecos en los planos CuO_2 ya no aumenta la T_c . Esto define un

diagrama de fases, cuya forma parece ser esencialmente la misma para todos los sistemas de alta T_c conocidos hasta ahora (véase fig.29).

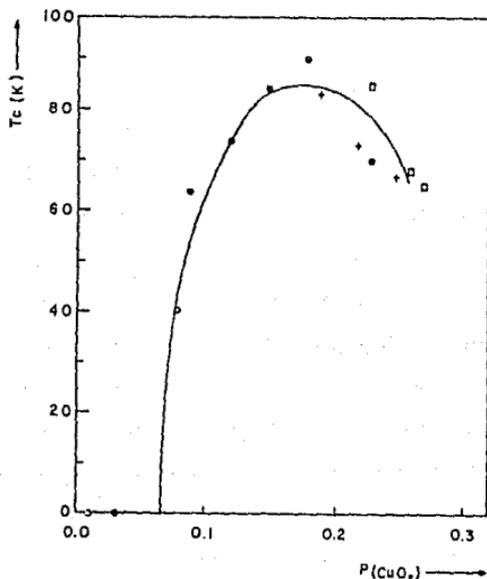


Fig. 29 Diagrama de fase del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ mostrando T_c como función de la densidad de huecos por plano de CuO_2 . (○: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$; □: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$; +: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$). Tomado de ref. 89.

La estructura de la fase (2212) con dos planos de cobre cuyos parámetros son $a=5.414$ Å, $b=5.418$ Å y $c=30.89$ Å ha sido determinada⁷⁸ gracias a un considerable esfuerzo debido a que

frecuentemente se presentan defectos en muestras policristalinas y los cristales puros son difíciles de crecer. La temperatura de reacción de este compuesto ($\sim 860^\circ\text{C}$) está muy cerca de su punto de fusión, al igual que para la fase (2201). Si agregamos a la estructura un plano de Ca y otro de CuO_2 , lo que resulta es la celda unitaria de la fase (2223) con temperatura de transición cercana a los 110 K. Esta es indudablemente la fase más difícil de sintetizar, tan es así que hasta este momento no se ha podido obtener en forma completamente pura, aunque se ha demostrado que la adición de Pb al sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O sirve para estabilizarla⁸⁰ y, eventualmente, sintetizarla hasta alrededor de un 90 % de pureza⁸⁰ (fig. 30).

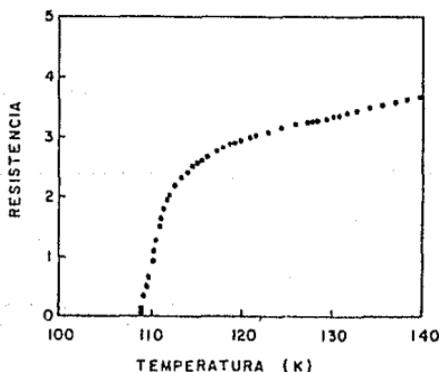


Fig. 30 Curva de resistencia vs. temperatura para una muestra de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$. Tomado de la referencia 80.

La estabilidad termodinámica de la fase de 110 K se ve mejorada no únicamente al agregar plomo a la estructura sino también al someter a las muestras a tiempos de reacción muy prolongados (del orden de varias semanas) porque esto aumenta la conectividad entre los granos y la conducción eléctrica mejora, entre otras causas. El papel del Pb en este compuesto no está perfectamente establecido, sin embargo se cree que se incorpora a los planos de BiO en lugar del Bi^{+3} (siendo el Pb +2) y esto implica la transferencia de un electrón de los planos de CuO_2 hacia los de BiO (o en otras palabras, se induce un hueco en los planos de cobre) lo cual aumenta la densidad de portadores y consecuentemente, la T_c . Tal suposición está basada también en el hecho de que la configuración electrónica exterior del Bi^{+3} y del Pb^{+2} es la misma: $6s^2 6p^0$.

Los valores de la relación $2\Delta/k_B T_c$ obtenidos a partir de medidas de tunelaje electrónico reportados hasta ahora no son uniformes y van desde aproximadamente 5 (ref. 90) hasta 10-12 (ref. 91), para la fase (2212); y de 3.4-4.2 (ref. 90) hasta 9-11 (ref. 91) para la fase de 110 K. Para ésta última un valor típico es 7.5 (ref. 92) que en el marco de la teoría de Ellashberg corresponde a un superconductor de acoplamiento fuerte (fig. 31). Medidas recientes de tunelaje electrónico en cristales puros de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}^{10p}$ han demostrado que $2\Delta(T=4.6 \text{ K})/k_B T_c$ está entre 7.8 y 9.3, siendo estos resultados perfectamente reproducibles.

En cuanto a experimentos de transporte eléctrico, algunos autores⁹³ reportan medidas de densidad de corriente crítica (J_c) en películas delgadas con la fase de 110 K estimadas en 2×10^5 A/cm². Este valor, aunque es relativamente menor que el requerido por la mayoría de las aplicaciones tecnológicas actuales, es sin embargo prometedor si tomamos en cuenta que cuando se mejoren los métodos de síntesis podremos contar con muestras de 110 K puras en las que la conducción eléctrica será mucho mayor.

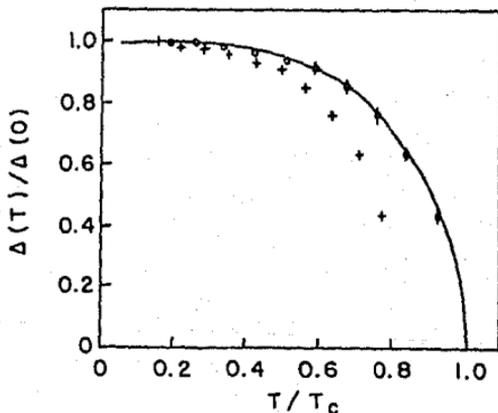


Fig. 31 Dependencia de la brecha de energía de la temperatura para una muestra de Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O [92]. Los datos normalizados con $T_c = 70$ K se simbolizan con (+); los mismos datos normalizados con $T_c = 60$ se representan con (\cdot). La línea continua es la predicción universal de la teoría BCS.

Existe otra familia superconductor recientemente descubierta²⁴ cuya fórmula general puede escribirse como $Pb_2 Sr_2 L Cu_3 O_{8+x}$, la fase se obtiene con $L=Y$ y todas las tierras raras, excepto el Tb. Para hacer el compuesto superconductor basta agregar oxígeno a la estructura (como en el caso del "123") o sustituir parcialmente el elemento L por un metal alcalino térreo, típicamente el Ca. El inicio de la transición superconductor aparece alrededor de 70 K. Se ha encontrado que la estructura está formada nuevamente por planos de cobre-oxígeno intercalados por planos de PbO (ver fig. 32).

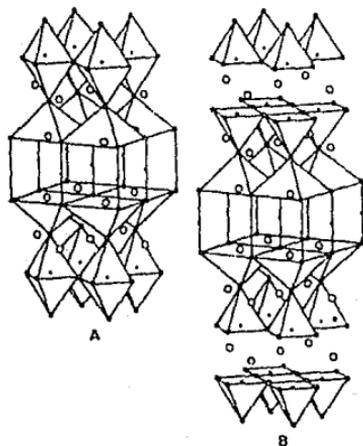


Fig. 32 Estructura del sistema $Pb_2 M_2^{n-1} Cu_{n+1} O_{4+2n+x}$ para $n=1$ (A) y $n=2$ (B). Los círculos pequeños oscuros son Cu, los claros son O, los círculos grandes rayados son Pb y los grandes claros son M'.

$\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$. (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd; M=Ce, Th).

En todos los compuestos superconductores descritos hasta este punto el transporte eléctrico esta a cargo de vacancias de electrones o lo que es lo mismo, huecos. Estos se comportan como si tuvieran carga positiva y se mueven en dirección contraria a la de los electrones.

A principios de 1989 se reportó el descubrimiento de una familia de óxidos superconductores basados en cobre en la que los portadores eran electrones⁵⁵. El compuesto mejor estudiado de esta familia es $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, el límite de solubilidad es $x=0.2$ y la máxima temperatura crítica (24 K) se obtiene para $x=0.15$. Como puede verse de inmediato, la fórmula es prácticamente la misma que la de la familia (214) basada en La y que se describió al principio de esta sección. De hecho la similitud va más allá; se sabe que su estructura cristalina es tetragonal (T') con parámetros $a=3.95 \text{ \AA}$ y $c=12.07 \text{ \AA}$, compuesta de un plano de CuO_2 "emparedado" por planos de Nd(Ce) que no contienen oxígeno, tal como en el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$. Sin embargo existe una diferencia muy importante entre ambas estructuras: para el $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ no existen oxígenos apicales, que son aquellos colocados por encima y por debajo de cada átomo de Cu en los compuestos (214) de huecos (también llamados tipo *p* a partir del descubrimiento de los óxidos superconductores de electrones, que a su vez fueron llamados tipo

n en analogía al lenguaje usado para los semiconductores) y que forman un octaedro con el átomo de cobre colocado en el centro (fig. 33).

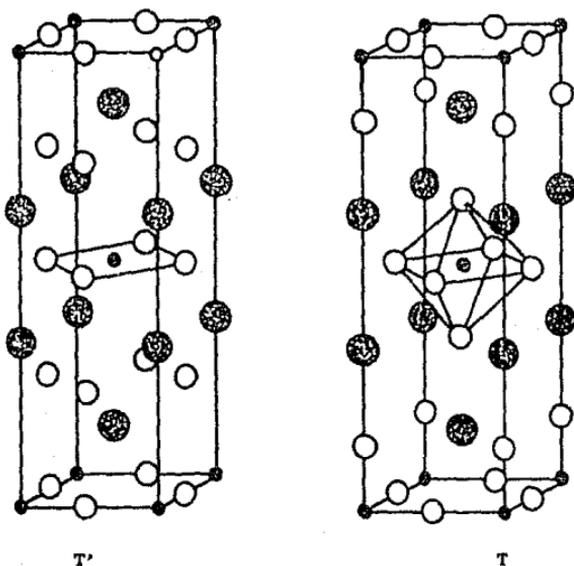


Fig. 33 Estructura cristalina del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ llamada T' . Se incluye la del $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ (T) como comparación. Nótese la ausencia de oxígenos apicales en T' .

De acuerdo a la fig. 33 la fórmula por celda unitaria debiera ser $Nd_{2(2-x)}Ce_{2x}Cu_2O_{2(4-y)}$, pero como todos los subíndices son múltiplos de 2 podemos simplificarla como se escribió antes sin modificar las características físicas y químicas del compuesto.

Agregando impurezas de Ce^{+4} o removiendo oxígenos se pueden introducir electrones hacia los planos de cobre. De acuerdo a Tokura et al.⁹⁵, si se incrementa la densidad de electrones más allá de cierto valor aparece la superconductividad siendo los electrones los portadores de carga.

Para confirmar que los portadores eran electrones se midió el coeficiente de Hall y se encontró que era negativo mientras que para el resto de los óxidos superconductores de alta T_c es positivo. El coeficiente de Hall es, para un sistema de partículas libres con carga e , $1/nec$ siendo n la densidad de partículas y c la velocidad de la luz. De acuerdo con esta definición parecería que el coeficiente de Hall determina indudablemente el signo de los portadores, no obstante cuando se estudian sistemas más complejos (y evidentemente los superconductores de alta T_c lo son) puede haber complicaciones que lleven a interpretaciones erróneas. Hay que señalar, sin embargo, que algunas otras medidas (por ejemplo, del coeficiente de Seebeck) indican que efectivamente en esta nueva familia superconductora los portadores son electrones.

Otra diferencia importante entre los superconductores tipo n y tipo p es que para obtener aquellos es necesario "reducir" el compuesto, o dicho de otra manera, extraer oxígenos de la estructura (lo cual se logra por ejemplo, calentándolo en atmósfera de argón), mientras que a los tipo p (por ejemplo, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$) es necesario "oxidarlos", esto es agregar oxígeno a la estructura.

La similitud entre los compuestos (214) tipo *n* y tipo *p* ha dado origen a ciertas especulaciones sobre la existencia de materiales tipo *n* de 90 K, análogos a la estructura (123). Tales materiales no han sido aún encontrados (fig.34).

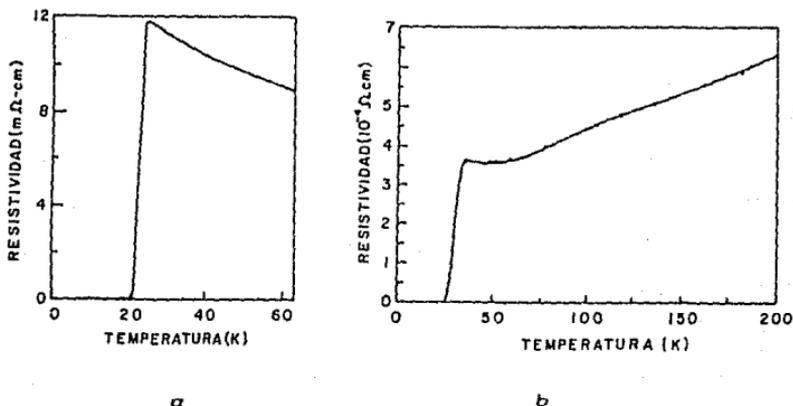


Fig. 34 Comparación de las curvas de resistencia vs. temperatura para a) $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ (tipo *n*) y b) $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-y}$ (tipo *p*).

2.4 Superconductores de alta T_c sin cobre.

El sistema superconductor más recientemente descubierto⁹⁸ es el $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$ con temperatura de transición cercana a los 30 K. Su estructura es una de las más simples pues es una perovskita cúbica simple con Ba o K en las esquinas del cubo, Bi en el centro y oxígenos en las caras, como puede verse en la fig. 35. La fase

superconductor aparece para $x > 0.25$ y la más alta T_c resulta precisamente en el límite de la transición, i. e. para $x \sim 0.25$.

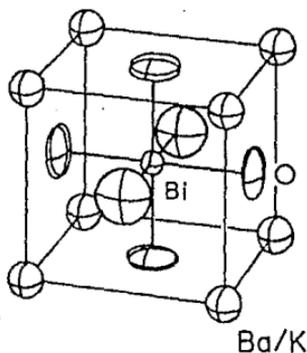


Fig. 35 Estructura cúbica del compuesto $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$.

Este sistema ha atraído mucho interés de la comunidad internacional debido a que no posee cobre y sin embargo su temperatura de transición es alta. Con su descubrimiento quedó claro que no sólo en los óxidos basados en cobre se podían alcanzar altas T_c 's. Pero curiosamente existe un compuesto que pertenece a esta misma familia y que fue descubierto en 1973 por Sleight *et al.*⁴⁷, cuya composición nominal es $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ y su máxima T_c es de cerca de 13 K para $x \sim 0.25$.

Aunque el origen de la alta temperatura de transición y el mecanismo de apareamiento en el sistema Ba-K-Bi-O permanecen desconocidos hasta la fecha, generalmente se cree que la sub-red

formada de Bi-O juega el papel más importante, puesto que la superconductividad desaparece rápidamente al agregar impurezas en los sitios del Bi.

Mediante la sustitución parcial de ^{16}O por ^{18}O , Hinks et al.⁹⁸ han podido determinar la presencia del efecto isotópico con valores en muy buen acuerdo con la predicción de BCS. Este hecho podría indicar que el mecanismo responsable del apareamiento es electrón-fonón y que dicho material está en el límite de los superconductores convencionales. Tal aseveración está fundamentada en cálculos que indican que $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}}$ es del orden de 3.68 (muy cercano al valor 3.53 predicho por la teoría BCS), aunque este compuesto puede caracterizarse empleando también la teoría de Eliashberg, mostrando propiedades muy semejantes a los compuestos intermetálicos $\text{A}1\text{B}^{\text{op}}$. De hecho, experimentos muy cuidadosos de tunelaje electrónico llevados a cabo recientemente por Morales et al.¹¹⁰ para el compuesto $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ han demostrado que el multicitado cociente $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}}$ es 3.75, demostrando que éste es un superconductor de acoplamiento intermedio que puede caracterizarse en el marco de la teoría BCS. Además, la evolución de la brecha de energía con la temperatura se ajusta muy bien a la curva clásica de dicha teoría (ibid.). Hay algunas indicaciones¹¹¹ de que el apareamiento sea, al menos parcialmente, del tipo tradicional electrón-fonón.

CAPITULO 3

COMPUESTOS A BASE DE BISMUTO

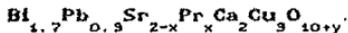
3.1 Sistema Estudiado

3.2 Procedimiento Experimental

3.3 Resultados y Discusión

COMPUESTOS A BASE DE BISMUTO

3.1 Sistema Estudiado.



La dificultad para sintetizar la fase con tres planos de cobre, 2223 ($T_c \approx 110 \text{ K}$), en los compuestos de bismuto, ha motivado a muchos investigadores a buscar métodos alternativos para llevar a cabo esta difícil tarea. Entre los enfoques más socorridos se encuentran la búsqueda de técnicas de preparación diversas, así como la experimentación con sustituciones de algunos elementos en la composición nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_9\text{O}_{10+y}$. La comprobada eficacia de la inclusión del plomo en el compuesto anterior para obtener hasta cerca de un 90 % de la fase de 110 K^{80} ha generado amplios e interesantes estudios los cuales han demostrado que con las sustituciones parciales pueden mejorarse significativamente algunas propiedades superconductoras tales como la temperatura y densidad de corriente críticas. Esta ha sido una motivación básica

para investigar los mecanismos que eventualmente pudieran llevarnos a obtener la fase de 110 K verdaderamente pura y/o aumentar la T_c de este sistema.

La investigación se inició en sistemas del tipo $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{A}\text{Ca}_2\text{Cu}_9\text{O}_{10+y}$, con $\text{A}=\text{Ti}$, Ce , Pr y Pb , $x=0.05$, 0.15 , 0.3 , 0.5 y 1 . La inclusión de Pb por Sr resultaba en detrimento de la temperatura de transición y por ello fue abandonada. Los resultados con Ti , Ce y Pr eran prometedores porque aún cuando las temperaturas críticas eran bajas, las estructuras superconductoras aparecían rápidamente. En particular, el Pr resultó muy eficaz para estabilizar las fases de 22 K y de 80 K con relativa facilidad, por ello centramos nuestro interés en el estudio de la sustitución parcial de Sr por Pr , es decir, $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_9\text{O}_{10+y}$, (BSPCCO), con $x \in [0, 1]$. La mayor parte de éste capítulo está dedicada al sistema superconductor antes mencionado.

3.2 Procedimiento experimental.

Para la preparación de las muestras se emplearon los siguientes reactivos: Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , Pr_2O_3 , CaCO_3 y CuO , todos ellos de alta pureza (99.99 %). Se pesaron en cantidades adecuadas de acuerdo a la composición nominal, esto requirió del previo desecamiento de algunos reactivos que son higroscópicos,

para lo cual fue necesario someter a éstos (los higroscópicos) a 600°C durante 12 horas. Los polvos se mezclaron después, usando un mortero de ágata, hasta producir una pasta uniforme y homogénea. Para facilitar el análisis de las muestras se les dió forma de pastilla, usando una pastilladora sobre la cual se aplicó presión (de 4 a 8 Ton./cm²) con una prensa hidráulica.

El método de preparación de las cerámicas superconductoras usado aquí fue el de reacción de estado sólido y que consiste, en esencia, en lo siguiente: las muestras ya pesadas y pastilladas se someten a un calentamiento previo de 800°C durante 24 horas para disociar los carbonatos y permitir el desprendimiento de CO₂; al finalizar éste periodo las muestras se muelen y pastillan nuevamente, para reducir la porosidad y aumentar la homogeneidad del material. Finalmente se someten a 860°C durante cierto tiempo para llevar a cabo la reacción y la sinterización; esta última es el proceso que sirve para aumentar el contacto entre los granos. una vez que la reacción ya se ha completado. Para eliminar fases no deseadas o compuestos sin reaccionar, se molieron las muestras periódicamente.

El proceso de oxigenación se llevó a cabo colocando la muestra en un tubo de cuarzo en el cual se inyectaba oxígeno continuamente y cuyos extremos eran posteriormente tapados para aumentar la cantidad de oxígeno en contacto con la muestra. Todo el conjunto (muestra-tubo del tanque de oxígeno-tubo de cuarzo)

permanecía en el interior de una mufla a 800°C (algunas muestras fueron primero oxigenadas a 400°C) durante intervalos que iban de 1 a 6 horas.

Para la caracterización de las muestras se contó con dos técnicas experimentales: medidas de resistencia eléctrica al variar la temperatura y difracción de rayos X por el método de polvos. La primera tiene como propósito conocer la temperatura de transición al estado superconductor y la segunda sirve para el análisis de la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en el material.

Las medidas de resistencia eléctrica se hicieron usando la configuración de 4 terminales¹⁰¹ con un puente de impedancias (Barras Provence) cuya precisión es de 10^{-7} Ω ; para este proceso se emplea corriente alterna. Los contactos se pegaron a la muestra utilizando pintura de plata, por su baja resistencia. Cada 10 segundos se tomaron las lecturas de resistencia y de temperatura, estos datos eran graficados y almacenados simultáneamente por una computadora HP-9845B. Para enfriar la muestra se usó un refrigerador de flujo continuo cuyo intervalo de trabajo es de 300 a 10 K. Para medir la temperatura se utilizó un termopar de Cromel-Oro+7 % Fe con precisión de 0.1 K. La corriente se varió en el intervalo de 1 a 100 μ A con una frecuencia de 32 Hz.

El análisis estructural basado en la difracción de rayos X por el método de polvos se realiza moliendo parte de la pastilla

hasta formar un polvo fino que se coloca y compacta en un portamuestras circular para después ser irradiado en un difractómetro Siemens D500, con radiación Cu-K α , seleccionada por un filtro de níquel y un monocromador. Las medidas se hicieron tomando un paso angular de 0.01 grados con tiempo de medida de 0.3 segundos (aproximadamente 2°/min.). El sistema imprime automáticamente el difractograma. Para corregir errores de medición introducidos por el dispositivo se emplearon el SiO₂ (α -cuarzo) y el KCl, como patrones de norma internos. Una discusión más amplia de las técnicas de medición de resistencia vs. temperatura y de difracción de rayos X por el método de polvos puede encontrarse en las refs. 101 y 102, respectivamente.

3.3 Resultados y Discusión.

Se prepararon muestras con las siguientes concentraciones de Pr: $x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.18, 0.20, 0.22, 0.25, 0.3, 0.35, 0.40, 0.50$ y 1.00 . El método de preparación se describió en la sección anterior. Las muestras se enfriaron de dos distintas maneras, a saber: el enfriamiento lento, que consiste en dejar a los especímenes en la mufla, bajar la temperatura de ésta hasta que indique temperatura ambiente y esperar a que se establezca el equilibrio térmico en su interior; el enfriamiento rápido o templado se lleva a cabo extrayendo la muestra de la mufla a la

temperatura de sinterización (860°C) e inmediatamente colocarla en una placa de cobre. La sinterización se llevó a cabo a 860°C durante dos periodos, uno de 7 días y otro de 22. El propósito de esto era investigar los efectos producidos en la T_c o en la pureza de la fase como función del tiempo de reacción. La Tabla IV lista los resultados más sobresalientes obtenidos en este sistema.

Con el objetivo de conocer la importancia del plomo como impureza en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, elaboramos el siguiente sistema: $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_9\text{O}_{10+y}$, con $x=0.05, 0.10, 0.20$ y 0.25 . No dedicamos una sección especial para éste debido a que el interés de la presente investigación no se centró en este sistema, sin embargo algunos de los resultados obtenidos son reportados aquí para complementar la visión general de los mecanismos de bombeo de huecos que tienen lugar en los compuestos superconductores basados en bismuto, así como los efectos observados en algunas de sus propiedades. Los resultados concernientes a éste sistema se muestran en la Tabla V y serán posteriormente comparados con los de la Tabla IV.

En la fig. 36 se muestran los resultados de algunas medidas de resistencia vs. temperatura en el sistema BPSCCO. No se han incluido todas las curvas para evitar el aglutinamiento de puntos y su posible confusión. Además, los resultados de cada una de las composiciones aparecen en la Tabla IV.

TABLA IV.

Resultados de medidas de resistencia vs. temperatura y de difracción de rayos X por el método de polvos para diferentes composiciones en el sistema $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$. El tiempo de reacción para las muestras sinterizadas en aire es de 7 días a 860°C . Tales muestras fueron posteriormente oxigenadas a 800°C durante 5 horas. Todas las muestras fueron templadas.

Composición x	En Aire ¹		En Oxígeno ²	
	T _c (K)	Fases*	T _c (K)	Fases*
0.00	100.0	H+A	96.0	H+A
0.05	95.0	H+A	94.0	H+A
0.10	74.0	H	71.2	H
0.15	76.5	H	72.0	H
0.18	75.8	H	70.0	H
0.20	102.0	H	70.0	H
0.22	75.3	H	59.0	H
0.25	78.0	H	76.0	H
0.30	71.6	H	45.0	H
0.35	61.0	H	53.0	H
0.40	55.0	H	38.0	H
0.50	—	H+P	—	H+P
1.00	—	H+P	—	H+P

* H=fase 2212, A=fase 2223, P=precipitados.

¹Sinterización en mufla con atmósfera de aire.

²Sinterización en mufla con atmósfera rica en oxígeno.

Para determinar el efecto de tratamientos térmicos prolongados, algunas muestras se mantuvieron en reacción durante 22 y 27 días y en términos generales se observó que las temperaturas de transición disminuían. Para ilustrar este punto se incluye en la fig. 37 la curva de resistencia vs. temperatura de la muestra con $x=0.20$ de Pr sometida a 860°C durante 22 días.

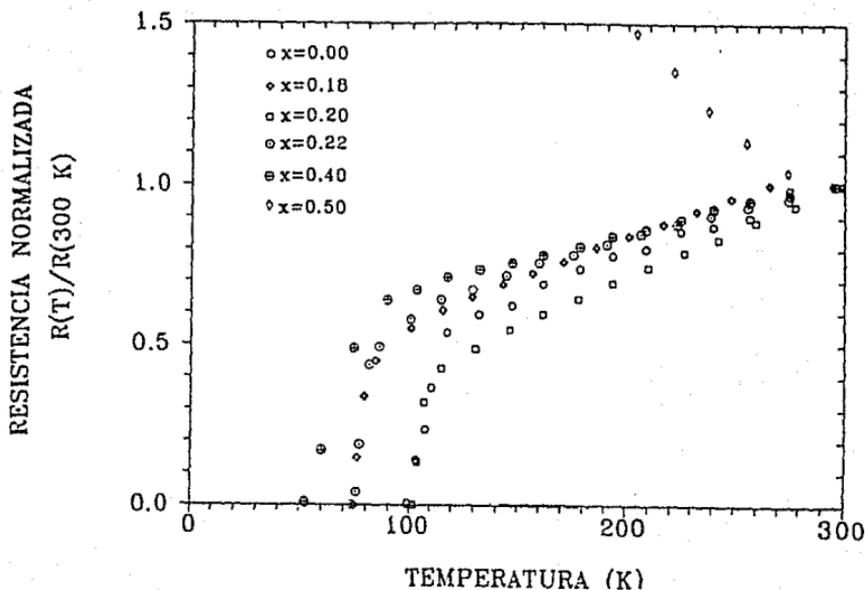


Fig. 36 Curvas de resistencia vs. temperatura para diferentes composiciones en el sistema BPSPCCO, reaccionadas durante 7 días a 860°C y templadas a temperatura ambiente.

En cuanto al método de enfriamiento empleado, se observó que la temperatura de transición aumenta cuando las muestras son templadas desde 860°C hasta temperatura ambiente. Cuando se enfrían lentamente, dejándolas en la mufla hasta llegar a la temperatura ambiente, la transición al estado superconductor se hace más amplia (véase fig. 38).

En las fig. 39 y 40 aparecen los difractogramas obtenidos para diferentes valores de x en el sistema BPSPCCO en aire y en atmosfera de oxígeno, respectivamente. Se incluye el patrón de la fase 2212 generado por computadora mediante el programa LAZY-PULVERIX¹⁰⁹ como comparación.

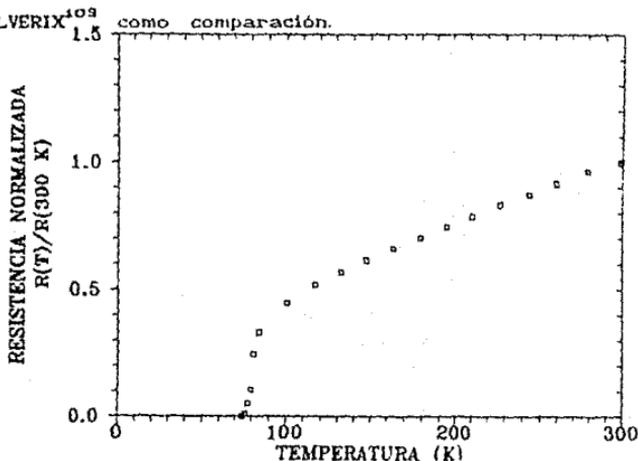


Fig. 37 Efecto del aumento en el tiempo de reacción para la composición con $x=0.2$, 22 días a 860°C .

Para la determinación de los parámetros de red se usó un calibrador (SiO_2 ó KCl) y la velocidad de avance angular en el difractómetro se hizo lenta para tomar los detalles de la estructura. Los parámetros se calcularon con ayuda del programa PARAM (*ibíd.*). En la fig. 41 observamos la variación de a , b y c con respecto al contenido de Pr en el sistema BPSPCCO, en aire y en oxígeno.

TABLA V

Resultados de medidas de resistencia eléctrica vs. temperatura para el compuesto $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ con distintos valores de x . Las muestras sinterizadas en aire fueron calentadas a 860°C durante 7 días; las sinterizadas en oxígeno se calentaron a 800°C durante 5 horas. Todas las muestras fueron templadas a temperatura ambiente.

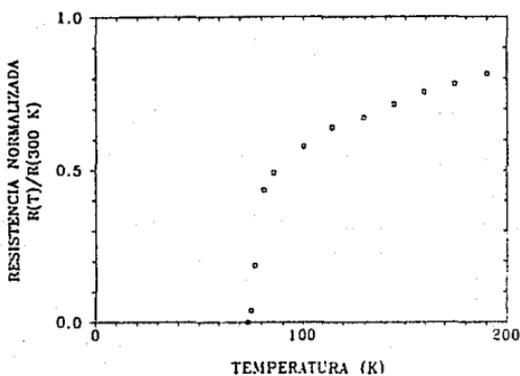
Composición x	En Aire ¹		En Oxígeno ²	
	T_c (K)	Fases ^u	T_c (K)	Fases ^u
0.05	75.0	H+A	88.0	H+A
0.10	73.0	H	74.0	H
0.20	100.0	H	70.0	H
0.25	72.0	H	70.0	H

^uH=fase 2212, A=fase 2223.

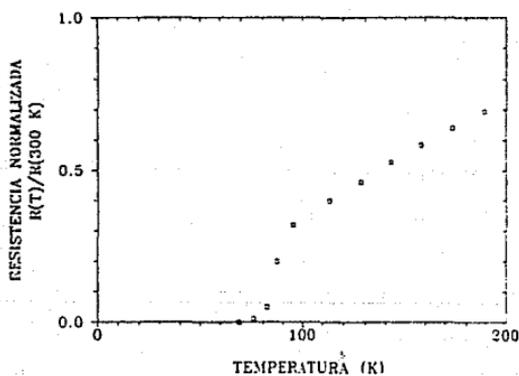
¹Sinterización en atmósfera de aire.

²Sinterización en atmósfera rica en oxígeno.

Pasemos ahora a discutir algunos aspectos sobresalientes de este sistema superconductor. Notemos primero que la composición nominal del sistema BPSPCCO corresponde a la fase 2223, sin embargo las temperaturas críticas obtenidas son más parecidas a la 2212. En particular, para los compuestos con $x=0.00$ y 0.05 de Pr se observa que la T_c es mayor a 85 K (que es aproximadamente la temperatura crítica de 2212) debido a la presencia, en pequeña proporción, de la fase 2223, la cual puede detectarse mediante el análisis de rayos X (véase la fig. 39). Esta fase tiende a



a



b

Fig. 38 Efecto sobre T_c del método de enfriamiento empleado. Las curvas corresponden a la composición $x=0.05$ a) templada y b) enfriada lentamente.

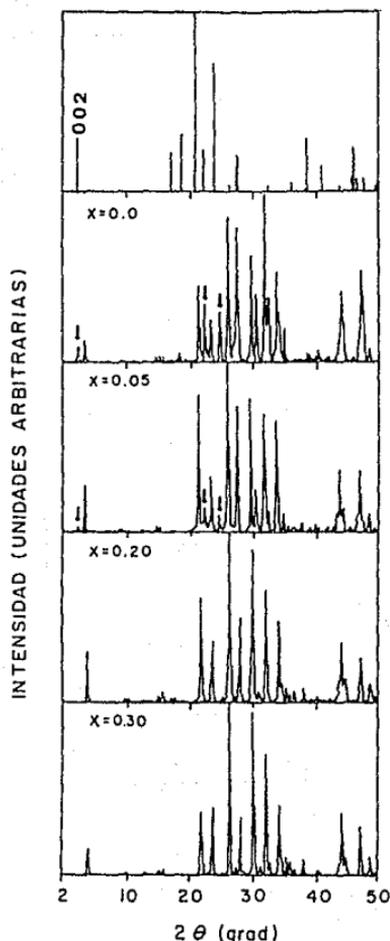


Fig. 39 Difractogramas de diferentes composiciones de Pr obtenidos después de sinterizar a 860°C en aire. Se incluye el patrón 2212 generado por computadora. Las flechas indican picos correspondientes a la fase 2223.

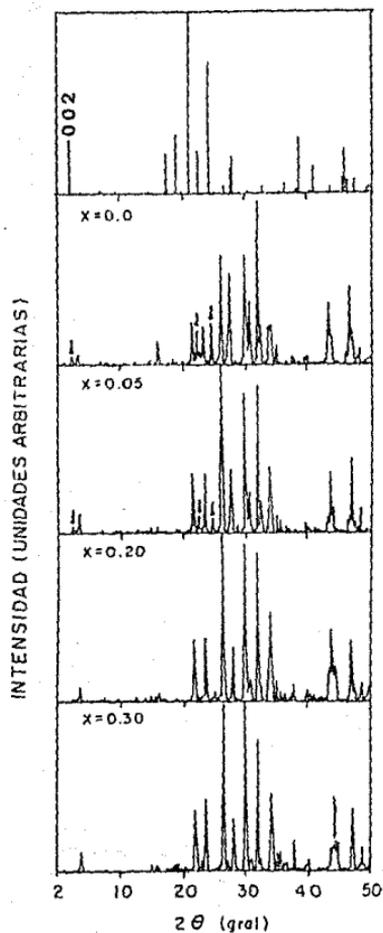


Fig. 40 Diffractogramas de las muestras presentadas en la fig. 39 después de 5 horas de oxigenación a 800°C .

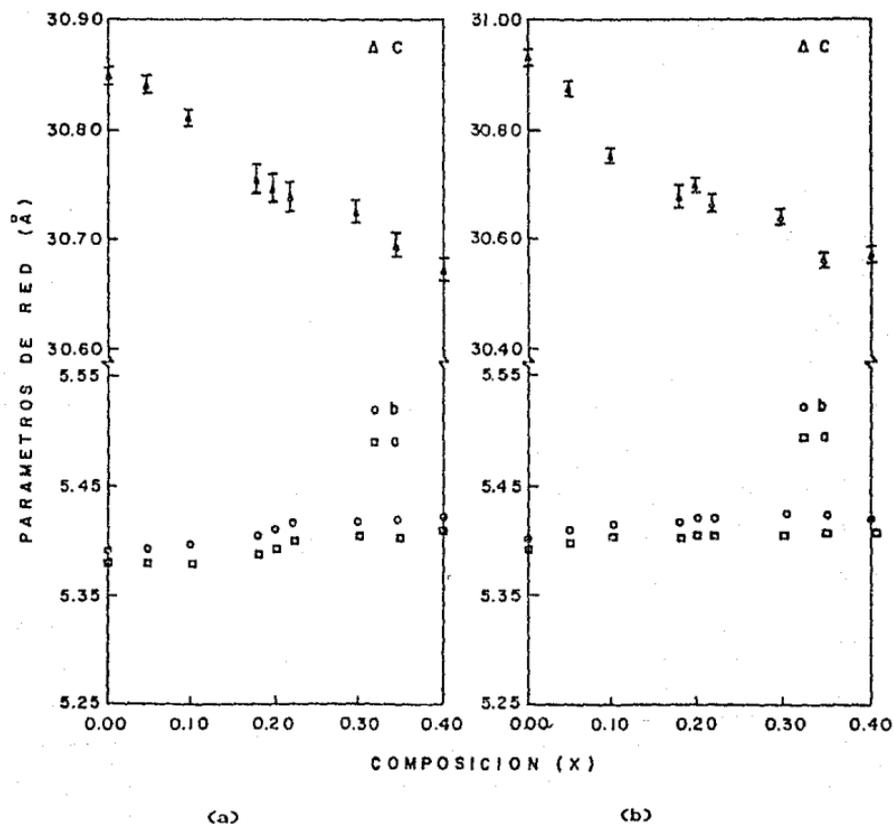


Fig. 41 Variación de los parámetros de red a , b y c con el contenido de Pr, (a) en a tre y (b) en oxígeno.

desaparecer al aumentar el contenido de Pr y esto es claro si se presta atención a la evolución de la intensidad del pico correspondiente a la reflexión 002 que indica la proporción de fase 2223 presente en la muestra. Dicho pico es muy notorio para $x=0.00$ pero en $x=0.20$ ha desaparecido junto con el resto de los picos correspondientes a la fase de 110 K, formándose así la estructura 2212 pura. Este comportamiento se mantiene si se somete el sistema al tratamiento térmico en atmósfera rica en oxígeno bajo las condiciones señaladas en la sección anterior (ver fig. 40), solo que en este caso las intensidades de los picos disminuyen. Se sabe¹¹² que las intensidades de las reflexiones observadas en los difractogramas pueden verse afectadas por diversos factores entre los cuales pueden mencionarse: La orientación preferencial que se les da a los cristales presentes en las muestras al momento de molerlas para colocarlas en el portamuestras y que es casi inevitable; el factor de estructura, que depende de la posición de los átomos en la estructura y de su capacidad para dispersar los rayos X; el factor de temperatura, que tiene que ver con que la vibración térmica de los átomos disminuye las intensidades de los haces difractados y algunos otros más que sería largo enumerar.

Uno de los resultados más interesantes y sorprendentes de éste trabajo es la alta T_c que se obtiene para $x=0.20$, 102 K (ver fig. 36). Lo que hace este hecho interesante no es que ésta sea

una temperatura inusualmente alta en el contexto general de los superconductores de alta T_c , sino que la estructura cristalográfica del espécimen con $x=0.20$ de Pr es la misma que la del compuesto 2212 cuya temperatura de transición es, como ya se mencionó, 85 K de manera tal que hay más de 15 K de diferencia. He ahí lo sorprendente.

El sistema presenta un amplio intervalo de solubilidad en el intervalo de temperaturas considerado (entre 800°C y 860°C, aproximadamente): $0.05 < x < 0.50$; para concentraciones de Pr fuera de este intervalo aparecen segregaciones de compuestos secundarios, los cuales fueron identificados por medio de una computadora que contiene la información de los patrones de difracción de un gran número de compuestos. La variación de T_c con respecto a la concentración de Pr (x) alcanza un máximo en $x=0.20$ y después disminuye paulatinamente hasta que para $x=0.50$ el compuesto se hace semiconductor (fig. 36).

La oxigenación disminuye la temperatura crítica para todas las composiciones (véase la Tabla IV). Esto puede ser ocasionado por el cambio de estado de oxidación del Pr; este hecho está sustentado por la observación de un incremento en T_c de 103 a 106 K después de oxigenar el compuesto $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ¹ el cual no contiene Pr, de manera que podemos descartar la posibilidad que los cambios de estado de oxidación del Pb y Bi

¹Véase A. Gama et al., *Proceedings of the XI Winter Meeting on Low Temperature Physics*, World Publishing Co., 1990.

sean responsables de la disminución de T_c después de la oxigenación. Creemos pues que éste fenómeno obedece al cambio del estado de oxidación del Pr, que reduce la densidad de portadores de carga (huecos) en los planos de CuO_2 y consecuentemente, la temperatura de transición.

La fig. 37 muestra que si se somete el compuesto BPSPCCO ha tiempos de reacción muy superiores a los 7 días, el resultado producido es un ensanchamiento de la transición al estado superconductor y menor T_c (compárese con la fig. 36). Esto podría estar relacionado con la pérdida gradual de átomos de oxígeno o de bismuto entre otros, modificándose probablemente la estequiometría del compuesto, como ha sido sugerido por algunos autores¹⁰⁷.

El método de enfriamiento empleado es una variable muy importante para mejorar la pureza de la fase y la temperatura crítica obtenidas. Nuestros experimentos mostraron que el enfriamiento lento ampliaba el intervalo de la transición al estado superconductor y favorecía la presencia de una pequeña "cola" en las medidas de la resistencia eléctrica vs. la temperatura, lo cual daba como resultado temperaturas críticas menores a aquellas obtenidas mediante el templado de las muestras; éste último tipo de enfriamiento dio lugar a transiciones más abruptas al estado superconductor (véase fig. 38). Una posible explicación de éste fenómeno es que la estabilidad termodinámica de la fase 2212 aumenta a temperaturas cercanas al punto de fusión

del compuesto; al templar se congela la estructura, mientras que el enfriamiento lento favorece la transición estable de la fase 2212 hacia otra(s) o la formación de compuestos secundarios que pudieran formarse a temperaturas menores a los 860°C. Cabe señalar que estos resultados ya han sido observados por Jaeger et al.¹⁰⁴ al igual que la disminución en T_c al aumentar los tiempos de reacción. Curiosamente, estos autores obtienen la fase de 80 K partiendo de la composición nominal 2223. Sobre este punto vale la pena detenerse un poco. Desde el inicio de la discusión se señaló que los compuestos sintetizados tenían una estequiometría inicial correspondiente a la relación 2223, mientras que el material final posee la composición 2212 pura. Este no es un hecho nuevo, pues recién descubierta la fase 2212 en los compuestos de bismuto se empleaba la composición inicial 4334 para poder obtenerla en forma pura¹⁰⁷, sin que se diera una explicación plausible. Al respecto, nuestra interpretación es que el exceso de calcio y cobre podría favorecer la cinética de la formación de la estructura superconductora de bismuto con dos planos de CuO_2 de tal manera que a la temperatura de reacción de éste compuesto (860°C) dichos excesos actuarían como un flujo que fortalecería el alineamiento de las celdas cristalinas de la estructura en un proceso muy semejante al que se lleva a cabo para crecer cristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁰⁸. Es muy posible que el calcio y el cobre en exceso se encuentren en una fase amorfa rodeando los microcristales que

componen las pastillas elaboradas, siendo así indetectables para los rayos X; debe mencionarse que algunos experimentos de microscopía electrónica parecen confirmar esta hipótesis¹²⁰. Es necesario agregar que ésta no es necesariamente la única explicación, puesto que existe además la posibilidad de que tal comportamiento esté asociado con el intervalo de solución sólida del sistema. En cualquier caso, se necesitan experimentos adicionales sobre la formación del diagrama de fases correspondiente, entre otras cosas, para poder establecer una explicación completamente satisfactoria al respecto.

Los parámetros de la red cristalina se midieron, como se mencionó en la sección anterior, empleando la información obtenida por la técnica de difracción de rayos X (método de polvos) y el programa PARAM para hacer los cálculos correspondientes. Los resultados, corregidos de errores instrumentales gracias al uso de un calibrador, están graficados en la fig. 41 para las muestras preparadas en aire y en atmósfera de oxígeno. Salta a la vista la disminución paulatina y suave del eje c a medida que aumenta el contenido de Pr, lo cual corrobora la formación de solución sólida pues indica que el praseodimio entra en la estructura superconductora y no es sólo un agregado, porque el radio atómico del Pr es menor que el del Sr.

Los óxidos superconductores de alta T_c son en su mayoría sistemas que poseen baja densidad de estados electrónicos al nivel

de Fermi, baja dimensionalidad y fuerte interacción electrón-fonón^{4p}. En sistemas con estas características es frecuente la presencia de Ondas de Densidad de Carga (ODC)¹¹⁸; ahora bien, si la interacción coulombiana domina sobre la interacción electrón-fonón, entonces es más probable encontrar Ondas de Densidad de Espín (ODE)¹¹⁹, sobre todo si existe algún factor que promueva cierta orientación preferencial de los espines de los átomos presentes, cosa que ocurre por ejemplo en sistemas magnéticos (se sabe que los óxidos superconductores de alta T_c lo son⁴⁷). Tanto las ODC como las ODE pueden inhibir la aparición de la superconductividad¹ a temperaturas relativamente altas, debido a que emplean para su formación a la mayoría de los electrones que ocupan los estados más cercanos al nivel de Fermi, por lo tanto, sólo si se enfría al sistema hasta temperaturas suficientemente bajas puede llegar a obtenerse superconductividad. Por otra parte, se sabe que mediante la aplicación de presión pueden "romperse" tanto las ODC como las ODE¹¹⁹ y es entonces más probable obtener superconductividad a temperaturas superiores.

La reducción de la celda unitaria asociada a la sustitución de un átomo (Sr) por otro de menor tamaño (Pr) y el aumento en T_c en nuestro sistema son resultados consistentes con una tendencia

¹Esto no es necesariamente cierto siempre, véase por ejemplo la referencia 118. En particular, algunos autores creen que las ODE podrían favorecer la presencia de la superconductividad e incluso coexistir, véase por ejemplo la referencia 119.

ya conocida en otros sistemas superconductores. Si procedemos cronológicamente, Chu *et al.*¹¹⁹ encontraron que la aplicación de presión hidrostática al sistema La-Ba-Cu-O aumentaba T_c de 35 K a 57 K; reemplazando el Ba por el Sr (cuyo tamaño es menor al del Ba) mostraron que T_c también aumentaba (*ibid.*). Estos autores asociaron tal comportamiento a una "presión química" ocasionada por la sustitución de un átomo por otro de tamaño menor. Un fenómeno similar ha sido observado también en los compuestos del tipo $R_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $R=Y, La, Nd$, etc. y parece ser¹¹⁴ que T_c aumenta conforme se incrementa el tamaño del átomo R de las tierras raras (ver fig. 42), aunque ciertamente el cambio en T_c es muy pequeño. Hay que mencionar que la forma en que se presenta este efecto de aparente presión en los compuestos llamados 123 es diferente al de los compuestos del tipo K_2NiF_4 ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$, por ejemplo) porque la coordinación de los átomos de las tierras raras en el sistema $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es diferente a la que presentan los átomos de La(Sr, Ba) en el sistema K_2NiF_4 , no obstante la tendencia básicamente es la misma: a menor tamaño de celda unitaria, mayor temperatura de transición. Posteriormente se reportó¹¹⁵ que el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ experimenta también el efecto antes mencionado con respecto a la presencia de Ce^{+3} y Ce^{+4} , obteniéndose la mayor T_c cuando el contenido de Ce^{+4} en las muestras (que es un átomo menor al Ce^{+3}) es mayor. Esta tendencia la podemos correlacionar entonces a una presión química que se

ejerce en el cristal y que provoca una mejoría en los mecanismos de acoplamiento de los portadores de carga, induciendo mayores temperaturas críticas. Debe aclararse que en realidad no podemos establecer cuál es la "verdadera" presión interna en la celda cristalina, pues esto involucraría conocer los detalles de la estructura y otros muchos datos así como llevar a cabo complicados y laboriosos cálculos. Lo que argumentamos es que los resultados obtenidos junto con los publicados por otros autores, indican que los óxidos superconductores muestran en general mayores temperaturas críticas cuando se reduce el tamaño de la celda unitaria, como si el aumento en T_c estuviera correlacionado con el aumento en la presión interna de la celda. En nuestro sistema el incremento de la presión interna podría ser responsable del aumento de la densidad de huecos en los planos de CuO_2 porque reduciría la distancia entre los planos de BiO y de $\text{Sr}(\text{Pr})\text{O}$, los cuales proveen huecos hacia los planos de CuO_2 ¹⁰⁷, favoreciendo el bombeo de portadores de carga al sustituir parcialmente el Sr^{+2} por $\text{Pr}^{+3,+4}$, esto es, agregando uno o dos huecos por átomo de Sr sustituido por Pr y mejorando consecuentemente la temperatura de transición. La variación de T_c con la concentración de huecos sigue el comportamiento esencial observado en otros sistemas superconductores¹⁰⁵, que parece ser universal para los superconductores de alta temperatura (ver fig. 43).

La resistencia de las muestras a temperatura ambiente aumenta

al oxigenarlas, lo cual es de esperarse si suponemos que la concentración de portadores disminuye debido al hecho de que el oxígeno favorece sólo un estado de oxidación del Pr, modificando la estructura cristalina y la densidad de estados al nivel de Fermi en forma tal que las propiedades superconductoras no se ven mejoradas. Algo similar parece suceder en el compuesto $\text{Pr}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, que como es bien sabido no presenta superconductividad (véase, por ejemplo, ref. 121).

El valor óptimo de T_c cuando $x=0.20$ ha demostrado ser reproducible. Por otra parte, si nos referimos a la Tabla V notamos que el valor más alto de T_c obtenido para ese sistema (100 K) ocurre precisamente cuando el contenido de Pr es $x=0.20$, aunque ahí el praseodimio sustituye (al menos en la composición nominal) al Pb en lugar del Sr. Es probable que esto obedezca a que la composición real de ese sistema es muy semejante a la del BPSPCCO⁷⁸ y ahora se sabe (*ibid.*) que el Bi, Sr y Ca forman una solución sólida en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O con un amplio intervalo de solubilidad. Tallon *et al.*¹¹⁶ han reportado resistencia cero a 101 K mediante la sustitución de Ca con Y para la fase 2212, confirmando que puede observarse superconductividad por arriba de los 100 K en la estructura con dos planos de cobre de los compuestos de bismuto.

Finalmente hay que recalcar que la preparación de la fase 2212, como del resto de las fases superconductoras en los

compuestos basados en Bi, es una tarea que ha resultado difícil llevar a cabo. Varios autores se han esforzado en obtenerla^{104,105} pero los análisis de rayos X que reportan presentan siempre algunos picos que pertenecen a fases no identificadas, lo que sugiere que el método de preparación que emplean no ha sido el más apropiado. Nuestra técnica ha probado ser muy eficaz para sintetizar la fase con dos planos de CuO_2 en sólo 7 días de reacción a 860°C , con la ventaja adicional de que las temperaturas críticas son mayores.

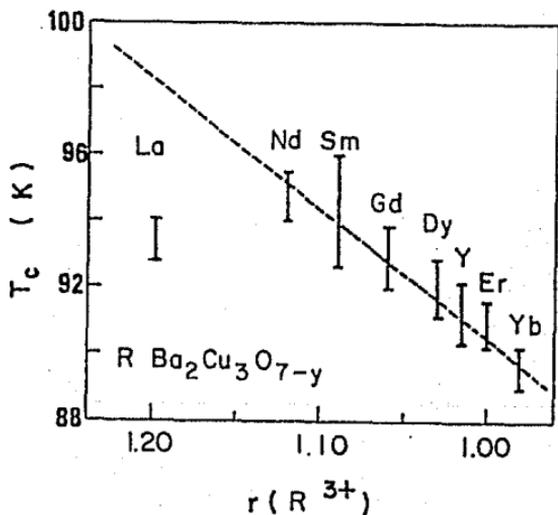


Fig. 42 Variación de la temperatura crítica respecto al tamaño del radio iónico de las Tierras Raras para los compuestos del tipo $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

TABLA VI

Patrón de difracción de rayos X (obtenido mediante la técnica de polvos) para la composición $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

<i>d</i> (observada)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
15.4867	42.5	0	0	2
5.1039	15.4	0	0	6
3.8433	65.5	0	0	8
3.5857	43.0	1	1	3
3.2461	100.0	1	1	5
3.0707	56.5	0	0	10
2.8809	96.8	1	1	7
2.7047	70.5	0	2	0
2.7000	68.0	2	0	0
2.6573	< 1	0	2	2
2.5555	50.2	0	0	12
2.1994	< 1	2	0	8
2.0288	41.0	2	0	10, 0 2 10
2.0085	< 1	1	1	3
1.9119	32.6	2	2	0
1.8582	19.7	2	0	12
1.8036	26.9	1	1	15
1.7054	< 1	2	2	8
1.6432	19.4	3	1	5, 1 3 5
1.6326	< 1	2	2	10
1.5943	22.8	3	1	7, 1 3 7
1.5764	< 1	0	2	16
1.5319	20.7	2	2	12
1.3530	< 1	1	3	13

Para finalizar, se presenta en la Tabla VI el patrón de difracción del compuesto $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ cuya *T_c* es 102 K. Este patrón indica que el compuesto anterior es isoestructural al $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{8+y}$.

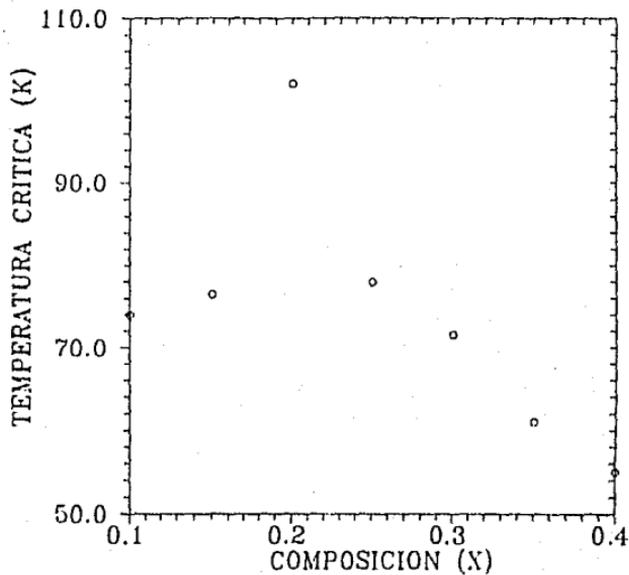


Fig. 43 Variación de la temperatura crítica como función de la composición nominal de praseodimio (x) para el sistema BPSPCCO.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Para finalizar este trabajo se extraen aquí algunas de las conclusiones más importantes, basadas en los resultados obtenidos y la interpretación que se les ha dado.

El sistema BPSPCCO presenta la estructura con dos planos de CuO_2 para concentraciones de Pr en el intervalo $0.18 \leq x \leq 0.40$. Se ha encontrado que la formación de la fase pura 2212 se ve favorecida por los siguientes factores: La presencia de calcio (Ca) y cobre (Cu) en exceso, la reacción a 860°C durante no más de 7 días, el enfriamiento rápido de las muestras (templado) y las molidas sucesivas del material durante cada día de reacción para facilitar la homogeneización y la cinética de la reacción.

Encontramos que la adición de Pr al compuesto Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, además de favorecer la estabilidad de la fase 2212, incrementa la temperatura de transición hasta 102 K para la concentración óptima ($x=0.20$). Es probable que este fenómeno esté relacionado con un efecto de presión interna en la celda unitaria, provocada por el acortamiento de ésta última al sustituir el Sr por el Pr, favoreciendo así el bombeo de huecos hacia los planos de CuO_2 (donde, según se cree, se da la superconductividad en

estos compuestos) con lo cual se incrementa la temperatura de transición, tal como ha sido sugerido por algunos autores. No obstante, los detalles de los mecanismos de bombeo de huecos son hasta ahora desconocidos y merecen una profunda investigación. La variación de T_c como función de la concentración de huecos sigue la tendencia observada en otros sistemas superconductores. El sistema BPSCCO presenta un comportamiento tipo semiconductor para concentraciones de Pr superiores a $x=0.40$.

No se pretende que esta investigación sea exhaustiva pues es claro que falta mucho por conocer. Entre las líneas de continuidad para este trabajo pueden sugerirse las siguientes:

Es recomendable investigar el efecto producido por otras tierras raras en el sistema Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, sobre todo sustituyendo al estroncio (Sr) o al calcio (Ca), en composiciones cercanas a $x=0.20$ para determinar el efecto producido en la temperatura crítica, pues existen reportes que indican que elementos como el lantano (La), el neodimio (Nd) y el itrio (Y) son muy eficaces para aumentar la T_c cuando se agregan al sistema mencionado anteriormente. Es interesante estudiar también otras composiciones nominales (la usada por nosotros fue la 2223 con la cual obtuvimos al final la fase 2212) y sobre todo, buscar aquella que resulte mejor para obtener la estructura con tres planos de cobre y más alta temperatura de transición. Se sugiere que se empleen otras técnicas experimentales para el estudio de este

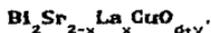
compuesto además de las medidas de resistencia vs. temperatura y de difracción de rayos X, tales como medidas de susceptibilidad magnética y de microscopia electrónica, entre otras, las cuales serían de gran utilidad para determinar la T_c con mayor precisión o para detectar algún otro material superconductor que pudiera estar presente en la muestra en cantidades tan pequeñas que serían indetectables por difracción de rayos X, así como para tener más información sobre los sitios que ocupa el praseodimio (Pr), pues aunque suponemos que sustituye al estroncio, podría ocupar también algunos sitios del calcio. Por último, hacen falta experimentos para determinar la cantidad de oxígeno presente en la estructura 2212 así como probar diferentes procedimientos para aumentar su contenido en ella, pues ésta es una cuestión que ha requerido de considerable esfuerzo por parte de algunos grupos de investigación y que es crucial para saber más sobre la física que encierran estos nuevos materiales superconductores de alta temperatura de transición.

En el apéndice A se presentaron algunos resultados preliminares de la sustitución parcial de La por Sr en el sistema Bi-Sr-Cu-O los cuales muestran que la T_c se incrementa notablemente con dicha sustitución; de aproximadamente 20 K hasta 30 K para la composición óptima: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6-y}$. Con el propósito de seguir incrementando la T_c se ha sustituido también el Bi por Pb y hasta el momento hemos obtenido una T_c de 30.2 K

para el compuesto $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+y}$. Uno de nuestros próximos propósitos es investigar el efecto que produciría agregar Pr en lugar de La, porque si dicho elemento fue muy eficaz para estabilizar y aumentar la T_c de la fase 2212, es probable que lo haga también para la fase 2201, aunque esto es todavía especulativo.

APPENDICES

OTROS SISTEMAS ESTUDIADOS.



Las temperaturas de transición reportadas para el compuesto Bi-Sr-Cu-O son 10-14 K^{7d}, aunque el inicio de la transición está alrededor de 22 K. Esto podría indicar que la T_c es susceptible de ser mejorada. Por otro lado, la sintetización de la fase con un sólo plano de cobre (2201) ha resultado una complicada labor debido a la inestabilidad termodinámica de la fase y la aparición de otra fase muy similar estructuralmente pero que es semiconductor¹⁰⁰. Algunos reportes (véase por ejemplo, ref. 86) han demostrado que cuando se introduce el lantano como impureza en el compuesto Bi-Sr-Cu-O, las temperaturas críticas mejoran. De ahí que surgiera nuestro interés por elaborar el sistema Bi₂Sr_{2-x}La_xCuO_{d+y}, donde x ∈ [0,0.6], al que denominaremos de aquí en adelante BSLCO, por brevedad.

La preparación de las muestras no difiere de la presentada en el Capítulo 3. Los reactivos (de alta pureza) usados fueron :

Bi_2O_3 , SrCO_3 , La_2O_3 , y CuO . Una vez pesadas las cantidades estequiométricas de cada uno, se molieron y se empastillaron los polvos, dejándolos reaccionar durante periodos cercanos a los tres meses.

Se prepararon muestras con el siguiente contenido de lantano: $x=0.0$, 0.1 , 0.2 , 0.3 , 0.4 , 0.5 y 0.6 . La temperatura de reacción fue para todos los casos, 860°C , excepto para $x=0.0$, la cual fue previamente calentada a 700°C y después a 780°C . Las muestras fueron caracterizadas después de 2 y 3 meses de reacción. Se oxigenaron primeramente a 400°C y luego a 800°C , en ambos casos, durante 5 horas. Los resultados obtenidos están condensados en las tablas A1 y A2.

La estructura 2201 es la de menor temperatura en los compuestos de bismuto. Cuando se reportó su descubrimiento⁷⁶ se estableció que la temperatura crítica era 22 K, sin embargo éste dato se refiere al inicio de la transición, no al estado de resistencia cero, el cual se alcanzaba sólo hasta los 14 K. Es por ello que consideramos que la inclusión de lantano a ésta estructura da excelentes resultados, basta revisar las tablas A1 y A2, donde puede observarse que las temperaturas críticas (resistencia cero) obtenidas superan significativamente las reportadas en la literatura, hasta éste momento. Es de particular interés notar que la mayor T_c obtenida después de casi tres meses de reacción a 860°C , correspondiente a la composición de lantano

TABLA A1.

Resultados de medidas de resistencia vs. temperatura y de difracción de rayos X en el sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{8+y}$, sinterizado en aire.

S I N T E R I Z A C I O N				
Composición (x)	Temperatura ¹ (°C)	Tiempo ¹ (días)	Fases*	T _c (K)
0.00	800	90	V+SM	—
0.10	860	60	V+O+C	—
0.10	860	88	V+O+C	15
0.20	860	60	V+O	15
0.20	860	88	V+O	21
0.30	860	38	V+O	22
0.40	860	60	V	19
0.40	860	88	V	28
0.50	860	50	V	15
0.50	860	88	V	27
0.60	860	38	V	—

* SM=fase semiconductor¹⁰⁰, V=fase 2201, O=fase 2212, C=fase 2223

¹ Temperatura y tiempo se refieren a la temperatura y tiempo de sinterización, respectivamente.

$x=0.40$, $T_c=28$ K, es ya la más alta de que tenemos noticia para la fase 2201 y la oxigenación a 800°C la mejoró aún más, hasta 30 K, la cual es una temperatura muy sobresaliente para este sistema. Para ésta y las siguientes composiciones ($x=0.50$ y 0.60) se obtuvo la fase superconductora con un sólo plano de CuO_2 , pura. Es notable que Maeda *et al.*⁸⁶, quienes trabajaron en el mismo sistema (incluso con la misma composición nominal) con lantano, obtienen el máximo valor de T_c cuando el contenido de esta impureza es

$x=0.40$. Sin embargo su T_c es del orden de 15 K, apreciablemente menor que la nuestra, no obstante esto podría deberse a que sus tiempos de reacción son sólo de unas cuantas horas. Como puede observarse en la Tabla A1, existe mezcla de las tres fases superconductoras conocidas en los compuestos de bismuto para las composiciones con $x=0.0, 0.1, 0.2$ y 0.3 incluso después de 88 días de reacción. Esto puede ser consecuencia de que la formación de las fases 2212 y 2223 para pequeñas concentraciones de lantano sea todavía energéticamente favorable respecto a la fase 2201, puesto que éste elemento parece ser clave para la estabilización de ésta última estructura, por otra parte, la presencia de estas fases "extrañas" es muy reducida. La composición sin impurezas de lantano ($x=0.0$) presenta las fases 2201 y la semiconductor, que ya ha sido observada por algunos autores¹.

Cuando el proceso de oxigenación se lleva a cabo a 400°C no se aprecia mejoría ni en las temperaturas críticas ni en la estructura. En cambio, si se eleva la temperatura a 800°C los resultados son mejores. En particular, para la composición $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{d+y}$ la T_c se incrementa hasta 30 K y la fase se conserva pura. Este hecho indica que la captación de oxígeno se ve favorecida a temperaturas cercanas al punto de fusión del compuesto y el aumento en la temperatura de transición podría ser consecuencia de cambios en los estados de oxidación del bismuto y

¹Ver por ejemplo la referencia 100.

del cobre.

TABLA A2.

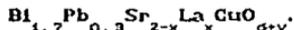
Resultados obtenidos para el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{\sigma+y}$ después de haber estado sometido a atmósfera de oxígeno durante 5 horas.

S I N T E R I Z A C I O N					
Composición (x)	Temperatura (°C)	tiempo (horas)	Fases ^a	T _c (K)	
0.00	400	5	SM	—	
0.00	800	5	SM	—	
0.10	400	5	V+O	15	
0.10	800	5	V+O	17.5	
0.20	400	5	V+O	15	
0.20	800	5	V+O	21	
0.30	400	5	V+O	15	
0.30	800	5	V+O	21	
0.40	800	5	V	30	
0.50	400	5	V	24	
0.50	800	5	V	25	
0.60	400	5	V	15	
0.60	800	5	V	—	

^aSM=fase semiconductor, V=fase 2201, O=fase 2212.

En las curvas de resistencia vs. temperatura se observó que al aumentar el contenido de lantano, el sistema experimenta una transición superconductor-semiconductor, lo cual está de acuerdo con otros reportes⁸⁶. Una posible explicación es que cuando se incrementa el contenido de lantano disminuye el de estroncio (puesto que éste es sustituido por aquel) y la valencia del cobre aumenta; se sabe que éste fenómeno da lugar a una mejor T_c pero

sólo hasta cierto límite después del cual ya no hay mejoría, no obstante el incremento en la valencia el Cu.



La ya ampliamente conocida inclusión del plomo en el compuesto Bi-Sr-Ca-Cu-O sirve para sintetizar la fase 2223 casi pura y aumentar su T_c . Los resultados en el sistema BSLCO son por sí mismos muy prometedores, como se discutirá mas adelante, pero se hacia evidente extender a dicho sistema la fórmula que ha probado ser tan exitosa para la fase 2223. Así pues, modificamos el sistema BSLCO para sustituir parcialmente el bismuto por el plomo conservando las mismas concentraciones de lantano con la fórmula siguiente: $\text{Bi}_{1.7} \text{Pb}_{0.3} \text{Sr}_{2-x} \text{La}_x \text{CuO}_{\sigma+y}$, (BPSLCO), $x \in [0,0.6]$.

El método de preparación es equivalente al descrito para el sistema anterior. Se prepararon las mismas concentraciones que para aquel, es decir, $x(\text{La})=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 . El tiempo de reacción fue de 6 meses, aunque algunas muestras se midieron antes. El análisis de éste sistema se está llevando a cabo aún y por eso sólo se presentan aquí algunos resultados preliminares en la Tabla A3.

TABLA A3

Resultados de medidas de resistencia vs. temperatura y de difracción de rayos X por el método de polvos para el sistema superconductor $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$. El tiempo de reacción es, para todas las composiciones, de 6 meses a 860°C .

Composición (x)	T_c (R=0) (K)	Fases [¶]
0.1	25.0 ^α	V+P
0.2	16.8	V+P
0.3	24.0	V+P
0.4	30.2	V
0.5	40.0 ^α	V
0.6	—	V

^α Esta temperatura corresponde al inicio de la transición.

[¶] V=Fase 2201, P=precipitados.

TRABAJOS PUBLICADOS

Como apoyo documental se han reproducido las publicaciones que han surgido de esta investigación, donde se resumen los resultados obtenidos más sobresalientes. Es claro que dichos artículos, surgidos paralelamente al presente trabajo, se elaboraron en forma más concisa debido a las limitaciones de tiempo y espacio inherentes a toda publicación periódica.

Los trabajos publicados son los siguientes:

1. SUPERCONDUCTIVITY ABOVE 100 K BY Pr SUBSTITUTION IN THE TWO COPPER LAYER Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM. A. Gama, E. Chavira, and R. Escudero, *Physical Review B*, en prensa.
2. INFLUENCE OF La IN THE Bi-Sr-Cu-O SYSTEM. E. Chavira, A. Gama, and R. Escudero, por publicarse en *Proceedings of the International Conference on Transport Properties of Superconductors*, Rio de Janeiro, Brazil, 1990, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Superconductivity above 100 K by Pr substitution in the two-copper-layer Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system

A. Gama, E. Chavira, and R. Escudero

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360,
04510 México, Distrito Federal, México*

(Received 6 February 1990)

The effect of Pr substitution on superconducting and transport properties has been studied in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system. We obtain samples with structure similar to the 80-K phase for $T_c(R=0)$ up to 102 K. In particular, the highest T_c (102 K) is obtained with the nominal composition $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$, showing an 80-K single phase. We believe that the variation of T_c is determined by changes in the hole density in the Cu-O₂ planes due to the substitution of Pr into Sr sites.

MS code no. BPR431D 1990 PACS numbers: 74.60.Mj, 74.70.Vy

Since the discovery of the Bi- and Tl-based superconductors, a great deal of effort has been directed towards the preparation of the three main superconducting phases.^{1,2} It has been found that this goal is very difficult to achieve in the Bi compounds, especially for the 80-K (2:2:1:2) and 110-K (2:2:2:3) phases. Even though the addition of Pb has proved to stabilize the 110-K phase,³ a 110-K single-phase sample has not yet been obtained. On the other hand, a truly 80-K single-phase bulk sample has neither been obtained⁴ nor isolated.

Several reports have shown that changes in the hole concentration of the Cu-O₂ planes (which are responsible for superconductivity in the copper-oxide high- T_c compounds) are possible by substitution of cations with different chemical balance.⁵⁻¹⁴ We present here experimental results demonstrating that the introduction of Pr into Sr sites provides an alternative method for changing the hole concentration and obtaining 80-K single-phase samples with higher critical temperatures.

Samples were prepared using the conventional method of solid-state reaction. Prior to weighting, the reagents (Bi_2O_3 , PbO, SrCO_3 , Pr_6O_{11} , CaCO_3 , and CuO) were dried at 500°C, synthesized in air at 810°C for 16 h, then reground, pressed into pellets, sintered at 860°C for 7 d, and quenched in air to room temperature. After the reaction, polycrystalline samples were oxygen annealed under 1 atm of pressure of pure oxygen for 5 h at 800°C. The completeness of reaction and the phase purity of the samples were checked by the x-ray powder-diffraction method using a SIEMENS D-500 diffractometer and Cu $K\alpha_1$ radiation. This system is able to detect up to a minimum of 3% of impurities according to our measurements. For accurate d -spacing measurements, SiO_2 (α quartz) was added as an internal standard.

The electrical resistance versus temperature curves were measured for all specimens using the four-point contact technique and a close-cycle refrigerator. For the resistance measurements, we used a Barras-Provence bridge, whose sensitivity is $10^{-7}\Omega$. The temperature was sensed with a thermocouple of Au-Fe-Constantan cali-

brated to a precision of ± 0.01 K.

By studying the $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ composition without Ca, only the 20-K single phase becomes observable in the x-ray pattern; transport measurements only give the 20-K onset temperature. The addition of Ca to the sample results in an 80-K single-phase superconductor with a transition temperature of about 75 K. This is an evidence that Ca atoms are necessary to obtain the 80-K phase.

Table I shows the composition x , the T_c (zero resistance), and the phases obtained by x-ray diffractograms for samples with the composition $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ which were annealed in air and in oxygen atmosphere. The increase of T_c when $x=0.00$ and 0.05 is due to the presence of the 110-K phase as an impurity in the samples which became observable even in the x-ray powder-diffraction pattern. We noticed that when the x values increase, T_c increases too. However, the maximum transition temperature was obtained at $x=0.20$, the sample has $T_c(R=0)=102$ K and 100% of the 80-K phase. The maximum Pr substitution that we have found that exhibits superconductivity is

TABLE I. Sample characteristics. From left to right: the composition x , atmosphere conditions, transition temperature T_c (K), and phases observed by x-ray powder diffraction. The heat treatment is described in the text. The asterisks indicate the $H=80$ -K phase $A=110$ -K phase.

Composition x	$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$	
	In air atmosphere T_c (K)	In oxygen atmosphere T_c (K)
0.00	100.0 $H+A$	96.0 $H+A$
0.05	95.0 $H+A$	94.0 $H+A$
0.18	75.8 H	70.0 H
0.20	102.0 H	65.0 H
0.22	75.3 H	58.0 H
0.30	71.6 H	45.0 H
0.40	52.0 H	38.0 H

$x=0.40$. For $x=0.50$ the resistance measurements show semiconductor-like behavior. We found that the best compositions concerning the superconducting properties were those shown in Table I.

We considered the 80-K phase (2:2:1:2) to be isostructural with the phase observed in the system with Pr substituted because all peaks can be indexed using an orthorhombic unit cell.

In Figs. 1 and 2 we compare the x-ray powder diffractograms of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ samples prepared in air and in an oxygen atmosphere. The asterisks show the reflections of the 80-K phase which correspond to an orthorhombic unit cell, followed by the decrease in the volume fraction of the 110-K phase with arrows on the (002), (0010), and (115) reflections and the absolute disappearance of this phase when $x=0.20$ (in fact, this is observed from $x=0.18$, but the corresponding x-ray-diffraction pattern is not shown in the figures). The only differences observed in the x-ray powder diffractogram data of the samples prepared in air and in

the oxygen atmosphere, were the intensity changes, that are also depending on preferential orientation or texturing effects.⁴ However, it should be pointed out that T_c decreases considerably after annealing in the oxygen atmosphere. This decreasing may be associated with several factors, one of those is related to changes in the oxidation state of Pr. This statement is supported by the fact that in our samples with the composition $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$, but without Pr, oxygen annealing produces increasing transition temperatures from $T_c=103$ to 106 K. Therefore, we can rule out that those changes in the oxidation states of Bi and Pb decreases T_c , instead they must be related to changes in the Pr oxidation state (Pr occupying Sr sites) that, in turn, changes the coordination number, and then reduces the hole density in the Cu-O₂ planes, as will be clarified later.

We indicate in Table II the observed powder-diffraction pattern of the $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ composition; it can be indexed satisfactorily as an orthorhombic unit cell whose lattice parameters are

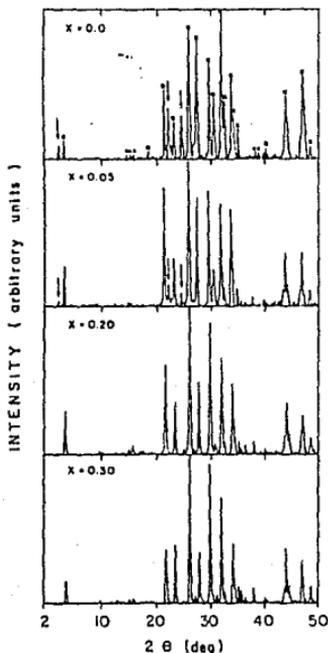


FIG. 1. X-ray diffractograms of samples annealed in air with the composition $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ for $x=0.00$, 0.05, 0.20, and 0.30. The asterisks (*) show the peaks of the orthorhombic unit cell of the 80-K single phase. The arrows show the 110-K phase.

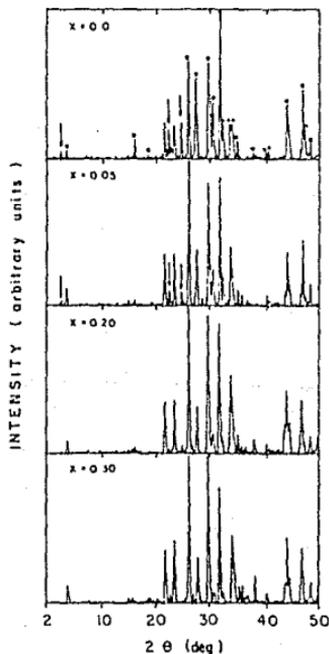


FIG. 2. X-ray powder diffractograms of samples annealed in oxygen with the composition $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ for $x=0.00$, 0.05, 0.20, and 0.30. The asterisks (*) show the 80-K phase and the arrows the 110-K phase.

TABLE II. Powder-diffraction pattern for the $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ composition.

d (obs)	$1/d^2$	h	k	l			
15.4867	42.5	0	0	2			
5.1039	15.4	0	0	6			
3.8433	65.5	0	0	8			
3.5857	43.0	1	1	3			
3.2461	100.0	1	1	5			
3.0707	56.5	0	0	10			
2.8809	96.8	1	1	7			
2.7047	70.5	0	2	0			
2.7000	68.0	2	0	0			
2.6573	<1	0	2	2			
2.5555	50.2	0	0	12			
2.1994	<1	2	0	8			
2.0288	41.0	2	0	10	0	2	10
2.0085	<1	1	1	3			
1.9119	32.6	2	2	0			
1.8582	19.7	2	0	12			
1.8036	26.9	1	1	15			
1.7054	<1	2	2	8			
1.6432	19.4	3	1	5	1	3	5
1.6326	<1	2	2	10			
1.5943	22.8	3	1	7	1	3	7
1.5764	<1	0	2	16			
1.5318	20.7	2	2	12			
1.3530	<1	1	3	13			

$a = 5.398 \pm 0.001$ Å, $b = 5.409 \pm 0.001$ Å, and $c = 30.69 \pm 0.01$ Å.

Measurements of the lattice parameters of polycrystalline samples prepared in air and in the oxygen atmosphere are shown in Figs. 3 and 4. An interesting feature that is observed in the a and b parameters is the tendency of the crystalline structure in reducing the orthorhombic distortion with oxygen annealing, increasing the a parameter toward b , this fact could be interpreted as an indication of the oxygen uptake, due to the conversion of Pr^{3+} to Pr^{4+} . Also, it is worth observing a rather smooth c -axis decrease with increasing x composition. This behavior also provides the characterization of the partial range of solid solution that is expected to occur since the atomic radius of Pr is smaller than Sr. We propose a complex solid solution mechanism where a cation of lower charge substitutes for one of higher charge and at the same time the charge balance may be maintained by creating anion vacancies. The formula may be written as $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$: $0.18 < x < 0.40$. The solid solution cannot be considered from $x = 0.00$ or 0.05 because some 110-K phase remains as impurity in the sample. When $x \geq 0.5$ the c parameter increases, that is why we do not consider that the system exhibits complete solid solubility. The behavior of the lattice parameters when the polycrystalline samples were oxygen annealed

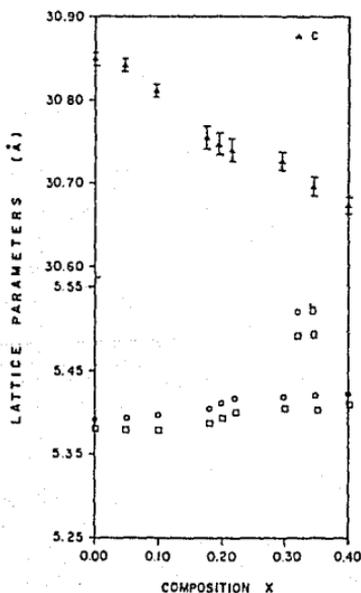


FIG. 3. Lattice parameter data for the solid solution annealed in air.

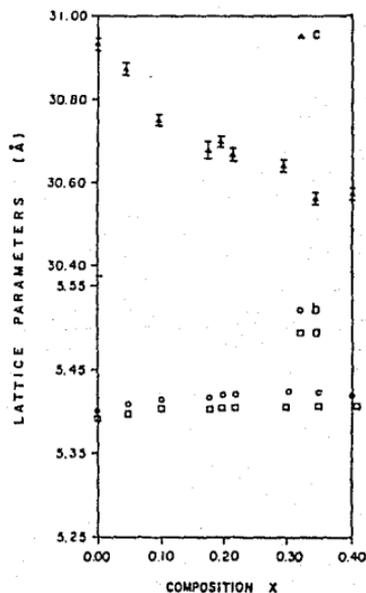


FIG. 4. Lattice parameter data for the solid solution annealed in oxygen atmosphere.

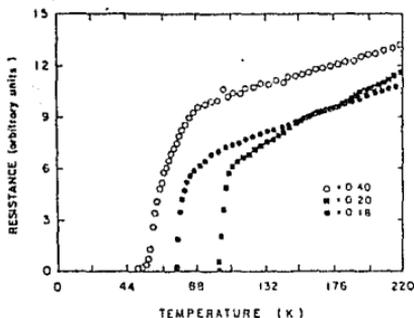


FIG. 5. A series of resistance vs. temperature curves of different composition of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$, when $x = 0.18, 0.20,$ and 0.4 annealed in air.

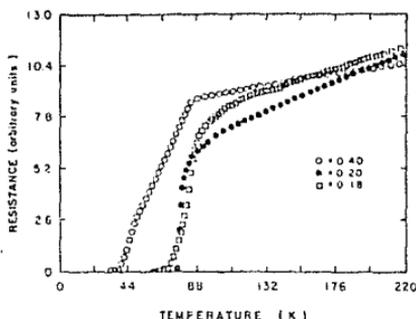


FIG. 6. Resistance vs. temperature curves for samples of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$, with $x = 0.18, 0.20,$ and 0.4 annealed in oxygen.

have essentially the same behavior as the samples which were not oxygen annealed.

Figures 5 and 6 show a series of resistance versus temperature curves with $x = 0.05, 0.18, 0.20,$ and 0.40 . It is observed in these curves that T_c increases with increasing Pr content but arrives to a maximum at $x = 0.20$ ($T_c = 102$ K) and then decreases. Besides, the width of the superconducting transition becomes broader after oxygen annealing and with increasing Pr content. It seems that the optimum hole concentration in our system is achieved when $x = 0.20$.

The behavior of the ratio of resistances at room temperature, (R_T/R_{300K}) , for various samples, should also be pointed out. We observed that the magnitude of that ratio goes up with increasing O_2 content. We may assume, accordingly, that the hole concentration is decreasing or is inhibited due to the fact that the O_2 favors only one kind of valence state of praseodymium atoms, which must be according to our early assumption in a formal valence state close to Pr^{4+} , therefore altering the crystal structure and then the electronic density of states in such a way that no improvement in the superconducting properties is obtained as occurs in $\text{Pr}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

Some conclusions can now be drawn based on the results we presented here. It appears that the role of Pr in our system is much like that of Y in the 1:2:3 compound when substituted by a rare earth with larger ionic radii, this is, to increase the internal pressure within the unit cell and therefore, favoring the hole pumping from $\text{Cu}(I)$ chains to the $\text{Cu}(II)$ planes, producing an enhancement in T_c . On the other hand, in this Pr-doped compound it seems that the internal pressure produces an optimum value for the hole concentration at around $x = 0.20$ ($T_c = 102$ K). After that critical value, the internal pressure follows increasing, according to the trend observed in the c parameter (see Figs. 3 and 4), and the critical temperature diminishing up to a value of $x = 0.40$, above which there is a semiconducting-like behavior. It is interesting to point out that the critical temperature versus

hole concentration follows the tendency already observed by Torrance *et al.*¹⁵

Last, our preparation method has proved to be very efficient in order to get 80-K single-phase samples more easily and in a shorter reaction time. Some efforts have been made by some other authors^{4,13,14,16} to obtain 80-K single-phase polycrystalline samples but some extra peaks belonging to an unidentified phase are always present, and the preparation process requires considerably longer reaction times. The addition of Pr to the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system provides a useful method for achieving 80-K single-phase samples in 7 d of reaction at 860°C under air atmosphere and higher critical temperatures. In this paper, we also showed that the phase formation is enhanced by including an excess concentration of calcium and copper atoms in the starting stoichiometry. This excess very probably acts as a flux, initiating the formation of the basic blocks of the crystalline structure, in a similar way to the methods used to grow single crystals in these perovskite materials,¹⁷ where an excess of copper is frequently used and forms an amorphous phase, which surrounds the crystals. In our case, it surrounds the microcrystals in the pellet. This is the reason why we start with a stoichiometry, and at the end of the process we finish with a single phase of the other stoichiometry. However, some of the thermodynamical processes that occur in the formation of these ceramics deserve more study, and, in particular, the formation of the equilibrium phase diagram, which may give information about the solid solution regime.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank J. Camacho and R. Escamilla for technical assistance. This work was supported by the Proyecto Universitario de Investigación sobre Superconductores de Alta Temperatura de Transición, Universidad Nacional Autónoma de México and by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México.

- ¹C. Michel, M. Hersieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys. B* **68**, 421 (1987); H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- ²Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, D. C. Vier, S. Schultz, S. H. Oseroff, D. J. George, and R. M. Hazen, *Phys. Rev. D* **38**, 7074 (1988).
- ³E. Chavira, R. Escudero, D. Ríos-Jara, and L. M. León, *Phys. Rev. B* **38**, 9272 (1988).
- ⁴C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **38**, 225 (1988).
- ⁵N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L790 (1988); L1432 (1988).
- ⁶T. Tamegai, A. Watanaba, K. Koga, I. Oguro, and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1074 (1988).
- ⁷Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, and T. Fikase, *Physica C* **159**, 105 (1989).
- ⁸R. Escudero, E. Chavira, and D. Ríos-Jara, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1576 (1989).
- ⁹J. M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, H. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hedge, and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **39**, 4316 (1989).
- ¹⁰T. Kijima, J. Tanaka, and Y. Hando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1035 (1988).
- ¹¹M. Onoda, M. Sera, K. Fukuda, S. Kondoh, M. Sato, T. Den, H. Sawa, and J. Akimitsu, *Solid State Commun.* **66**, 189 (1988).
- ¹²Y. Takemura, M. Hongo, and S. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L916 (1989).
- ¹³T. Den, A. Yamazaki, and J. Akimitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1620 (1988).
- ¹⁴H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y. Murata, and T. Kawal, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L187 (1989).
- ¹⁵J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Besinge, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317 (1988).
- ¹⁶H. Jaeger, M. Aslan, K. Schulze, and G. Petzow (unpublished).
- ¹⁷M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Nature* **332**, 420 (1988).

E. Chavira, A. Gama and R. Escudero.
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado postal 70-360, 04510 México D. F.

ABSTRACT.

We report some effects of substituting La into Sr sites in the system that can be represented by the general formula $A_2Sr_{2-x}La_xCa_nCu_{n+1}O_y$ where A is Bi or BiPb, and $n=0$ to 3. The compositions are generally single phase and it has been found an increase of the superconducting transition temperature. The compound $Bi_2Sr_{1.6}La_{0.4}CuO_{6+y}$ exhibits a maximum transition temperature of $T_c(R=0)=30$ K with (2:2:0:1) single phase. When Ca is added to the system we observed the formation of the (2:2:1:2) and (2:2:2:3) phases. The changes in the lattice parameters correlate with the La ionic radius, indicating incorporation into the structure. We believe that introduction of a cation of higher charge (La^{3+}) by one of lower charge (Sr^{2+}) provides an alternative way of increasing the hole density in the Cu-O₂ planes.

Since the discovery of the Bi family^{1,2} of high T_c superconductors, much work has been done trying to explain the superconducting properties and the influence of doping with different atomic species, which may enhance or reduce the hole concentration confined into the Cu-O₂ planes, which unambiguously can be derived from the determination of the formal oxidation state of the copper atoms forming the crystalline structure. We study the compound formation and crystal chemistry of Bi-Sr-Cu-O, Bi-Pb-Sr-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O systems with La substitution. The purpose of this work was to determine the equilibrium products for each composition and the observation of their superconducting and transport properties.

We prepare three series of La-substituted systems, with the purpose of varying the hole concentration in the systems and observing how T_c deviates with the hole concentration.

The $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+y}$ series with $0 \leq x \leq 0.6$:

In this system the reagents used were Bi_2O_3 , $SrCO_3$, CuO (dried at 500 °C) and La_2O_3 (calcined at 1050 °C). Mixtures weighting 1 or 2 g

were fired in alumina crucibles, initially at 820 °C for 12 hours, then grounded to a fine powder, pressed into pellets and sintered in air at a temperature of 860 °C for several days. In particular we observed that the equilibrium process in forming the structure is slow and requires long time of reaction at high temperature.

Table 1 shows some characteristics of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$ with $x = 0$ to 0.6. The (2:2:0:1) single phase is obtained when x takes the values of 0.4 to 0.6, forming the solid solution when reacting in air and oxygen atmospheres. For the range of compositions starting at $x=0.0$ to $x=0.3$ we obtain admixtures of phases. It is interesting to note that X-ray diffraction data indicates crystallographic phases of the (2:2:1:2) and (2:2:2:3) compounds, but they are however not superconducting. This interesting result implies that the two phases can be thermodynamically stabilized still without the presence of calcium, fact that is reflected from $x=0.1$ to $x=0.3$ compositions where the thermodynamic stability of the (2:2:1:2) phase is greater than the (2:2:0:1) phase, impeding the single phase formation of the (2:2:0:1) only when $x=0.4$. The oxygen enhancement at 30 K was obtained when x takes the value of 0.4, we presume that changes the hole concentration, favoring the increase of the transition temperature. For $x=0.6$ we observed a semiconducting like behavior.

TABLE 1.

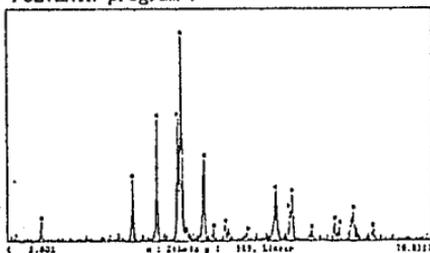
Sample characteristics: composition x , annealing atmosphere conditions, transition temperature T_c (K) and phases observed by X-ray powder diffraction. The heat treatment was at 860 °C for 60-90 days. The oxygen annealed was at 800 °C for 2 hours.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$				
Composition	In air atmosphere		In oxygen atmosphere	
x	T_c (K)	Phases	T_c (K)	Phases
0.0	—	2201+SC ^α	—	SC ^α
0.1	15	2201+2212+2223	17.5	2201+2212
0.2	21	2201+2212	21	2201+2212
0.3	24	2201+2212	21	2201+2212
0.4	28	2201	30	2201
0.5	26	2201	25	2201
0.6	—	2201	—	2201

^αSC: semiconductor phase.

From $0.4 \leq x \leq 0.6$ the samples were single phase according to the X-ray diffraction analysis. We determined a partial solid solution and, their compositional extent, as a function of the temperature. The solid solutions that exist at the temperature of reaction are preserved to room temperature on rapid quenching in air. Information about the composition of the solid state can be seen in Figure 2 and Table 1, we note that the a- and b-axes do not move by the same amount of the

c-axis. Figure 1 shows the X-ray powder diffraction pattern of the (2:2:0:1) single phase with squares the computer generated spectrum using the LAZY PULVERIX program.



phase not yet identified.

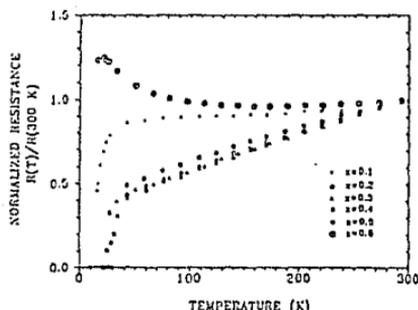


Figure 3. Resistance vs temperature curves for samples with different lanthanum content.

TABLE 2.

Samples characteristics: composition x , transition temperature T_c (K), phases obtained by X-ray powder diffraction, heat treatment; temperature ($^{\circ}$ C) and time (day).

Bi _{1.7} Pb _{0.3} Sr _{2-x} La _x CuO _{6+y}				
Composition x	T_c (K)	Phases obtained by powder XRD	Heat treatment Temp. ($^{\circ}$ C) time(day)	
0.1	15 ^{onset}	2201+2212	860	15
	20 ^{onset}	2201+2212	860	180
0.2	20 ^{onset}	2201+2212	860	15
	18	2201+2212	860	180
0.3	24	2201+2212	860	180
0.4	30.2	2201+2212	860	150
0.5	15 ^{onset}	2201+2212	860	180
	30 ^{onset}	2201+2212	860	180
0.6	15 ^{onset}	2201+2212	860	180

The Bi_{2-2x}Sr_xLa_xCaCu_nO_{n+18+y} series with $0.1 \leq x \leq 0.5$ and $n = 1, 2$ and 3 :

Table 3 shows that the samples of Bi₂Sr_{2-x}La_xCaCu₂O_{8+y} were (2:2:1:2) single phase according to X-ray diffraction. We note the formation of the solid solution and their compositional extent, we determined the lattice constants that were refined in the space group Fmmm₄. As can be seen in Table 4, the expansion or contraction is not the same for a-, b- and c-axes. The a- and b-axes are expanded and the c-axis is contracted.

TABLE 3.

Samples characteristics: composition n and x , phases identified from X-ray powder diffraction, temperature ($^{\circ}\text{C}$) and time of reaction (day) and transition temperature T_c ($R=0$).

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{8+y}$					
Composition		Phases identified	Heat treatment		T_c ($R=0$)
n	x	from powder XRD	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	time(d)	(K)
1	0.1	2201+CuO+CaO	855	1	—
	0.15	2212	860	66	25
		2201+CuO+CaO	855	1	—
	0.3	2201+2212+CaO	855	1	27
		2212	860	66	—
	0.4	2201+2212	860	4	19
		2212	860	66	—
	0.5	2201+2212	860	4	15
		2212	860	66	—
	2	0.1	2212+2223+CuO+CaO	860	4
2212+CuO+CaO			860	66	—
0.2		2201+2212	860	4	28
		2212+CuO+CaO	860	66	—
0.3		2201+2212	860	4	28
		2212+CuO+CaO	860	66	—
0.4		2201+2212	860	4	15
		2212+CuO+CaO	860	66	—
0.5		2201+2212	860	4	15
		2212+CuO+CaO	860	66	—
3	0.1	2201+2212+2223+CuO	860	4	24
		2212+CuO+CaO	860	66	—
	0.2	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	—
	0.3	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	—
	0.4	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	25
	0.5	2201+2212+2223+CuO	860	4	—
		2212+CuO+CaO	860	66	—

In these series we get a thermodynamic stability of the (2:2:1:2) phase that is difficult to obtain in ternary and quaternary systems, here is obtained with long heat treatment, but the superconducting properties are not favored.

For the $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{8+y}$ samples with short reaction times we obtain an admixture of (2:2:1:2), (2:2:2:3) phases, unreacted CuO, and CaO. The essential part of these series are the assumption that the (2:2:1:2) phase is thermodynamically stable for these compositions, and we obtain the primary phase, but the superconducting transition temperature is not favored. The $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{8+y}$ series presented

similar behavior to the above system. However, for these series the formation of pure (2:2:2:3) phase is difficulted, and may be related to the kinetics of the reaction or the thermodynamic equilibrium of the system.

TABLE 4

Behavior of the lattice parameters of the solid solution.

Bi ₂ Sr _{2-x} La _x CuCa ₂ O _{8+y}			
Composition x	Lattice parameters		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0.00	5.376±0.001	5.589±0.001	30.14±0.04
0.15	5.329±0.001	5.342±0.001	28.21±0.04
0.30	5.329±0.001	5.351±0.001	28.15±0.04
0.40	5.360±0.001	5.363±0.001	28.37±0.04
0.50	5.362±0.001	5.376±0.001	28.09±0.004

Conclusions.

In the Bi-Sr-Cu-O system with La doping, the thermodynamic stability of the (2:2:0:1) single phase was obtained by quenching the samples after a heat treatment at 860 °C for 60 days. If the La content OIs increased, the phase presents a semiconducting like behavior as determined by resistance measurements.

Based on the observation of the Bi-Pb-Sr-La-Cu-O system we deduced that the (2:2:0:1) phase tends to appear first, after a long annealing the La acts similarly to Ca in the 80 K phase. It promotes the formation of the (2:2:1:2) phase or an unknown isomorphous phase. Oxygen annealing at 800 °C for 2 hours does not increase the transition temperature like in the Bi-Sr-La-Cu-O system.

Examining the effect of Ca in the system, we presume that the (2:2:0:1) phase is formed first. Changing the reaction conditions we observed the formation of the (2:2:1:2) single phase, but a superconducting transition was not present above 20 K. Starting with other composition we identified the formation of the (2:2:1:2) phase, CaO, and CuO.

Acknowledgements.

Financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología and Programa Universitario de Investigación sobre Superconductores de Alta Temperatura, Universidad Nacional Autónoma de México, is fully acknowledged.

REFERENCES.

1. C. Michel, et al., Z. Phys. B 68, (1987), 421.
2. H. Maeda, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 27, (1988), L209.
3. K. Yvon et al., J. Appl. Crystallogr. 10, (1977), 73.
4. E. Chavira, et al., Phys. Rev. B 38, (1988), 9272.

REFERENCIAS

- [1] H. Kamerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen* (Amsterdam) 14, 113, 818(1911).
- [2] F. London, *Superfluids*, Vol. I, New York, 1950.
- [3] S. C. Collins citado en E. A. Lynton, *Superconductivity*, Wiley N. Y., 1969.
- [4] K. Mendelssohn, *La búsqueda del cero absoluto*, Guadarrama, 1969.
- [5] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* 21, 787(1933).
- [6] H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960.
- [7] W. H. Keesom and P. H. Van Laer, *Physica* 5, 193(1938).
- [8] W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterthwaite, and A. Wexter, *Phys. Rev.* 102, 656(1956).
- [9] I. Glaver, *Phys. Rev. Lett.* 5, 147, 464(1960).
- [10] C. J. Gorter and H. G. B. Casimir, *Phys. Z.* 35, 963(1934).
- [11] M. K. Wilkinson, C. G. Shull, L. D. Roberts and S. Bernstein, *Phys. Rev.* 97, 889(1955).
- [12] F. and H. London (1935), *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A149, 71(1935).
- [13] F. London, *Phys. Rev.* 74, 562(1948).
- [14] B. S. Deaver Jr. and W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* 7, 43(1961).
- [15] J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, W. A. Benjamin, 1964.
- [16] R. Doll and M. Nabauer, *Phys. Rev. Lett.* 7, 51(1961).
- [17] U. Essman and H. Trauble, *Scientific American* 224, 74(1971).
- [18] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *J. Exptl. Theoret. Phys.*

- (USSR) 20, 1064(1950).
- [19] L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, C.E.C.S.A. 1980.
 - [20] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
 - [21] G. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright and L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* 78, 487(1950).
 - [22] E. Maxwell, *Phys. Rev.* 78, 477(1950).
 - [23] H. Frölich, *Phys. Rev.* 79, 845(1950).
 - [24] J. Bardeen, *Phys. Rev.* 79, 167(1950).
 - [25] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* 104, 1189(1956).
 - [26] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175(1957).
 - [27] G. Rickayzen, *Theory of Superconductivity*, Wiley Interscience, New York 1965.
 - [28] L. P. Gor'kov, *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)* 36, 1918(1959), tr. en *Soviet Phys. JETP* 9, 1364(1959).
 - [29] A. A. Abrikosov, *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)* 32, 1442(1957), tr. en *Soviet Phys. JETP* 5, 1174(1957).
 - [30] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley 1976.
 - [31] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill 1975.
 - [32] L. N. Cooper, *Am. J. Phys.* 28, 91(1960).
 - [33] R. D. Parks, *Superconductivity*, Dekker 1969.
 - [34] A. G. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press 1969.
 - [35] G. M. Ellashberg, *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)* 966, (1960), traducido en *Soviet Phys. JETP* 11, 696(1960).
 - [36] R. Baquero, *Boletín del Depto. de Física ICUAP*, Núm. 2, Vol. 2, 1981.
 - [37] L. E. Sansores, *Rev. Mex. Fis.* 26, 2(1979).
 - [38] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* 167, 331(1968).
 - [39] R. C. Dynes, *Solid State Commun.* 10, 615(1972).
 - [40] G. R. Leavens and J. P. Carbotte, *J. Low Temp. Phys.* 14,

195(1974).

- [41] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev.* B12, 905(1975).
- [42] F. Marsiglio and J. P. Carbotte, *Phys. Rev.* B33, 9(1986).
- [43] J. P. Carbotte, *Lectures for the Latin American Summer School on Physics*, July 1974, Mexico City, mss.
- [44] O. Navarro, *Tesis de Maestría UAP* (1986), mss.
- [45] R. Baquero, J. Gutiérrez-Ibarra, L. Meza, O. Navarro and K. E. Kihlstrom, *Rev. Mex. Fis.* 35,3(1989).
- [46] R. A. Barrio, Ch. Wang, J. Tagüeña y Jaime Keller, *Rev. Mex. Fis.* 34, 3(1988).
- [47] V. J. Emery, *MRS Bulletin*, enero de 1989.
- [48] W. A. Little, *Science* 242, 1390(1988).
- [49] M. Cyrot, *Journal de Physique* C8 49, 12(1988).
- [50] P. W. Anderson, *Science* 235, 1196(1987).
- [51] J. R. Schrieffer, X. G. Wen and S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 60, 944(1988).
- [52] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2794(1987).
- [53] A. Robledo and C. Varea, *Phys. Rev.* B37, 631(1988).
- [54] R. J. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* 23, 480(1973); L. R. Testardi, J. H. Wernick, and W. A. Royer, *Solid State Commun.* 15, 1(1974).
- [55] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64, 189(1986).
- [56] Estève, D., J. M. Martinis, C. Urbina, M. H. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, and A. Revcolevschi, *Europhys. Lett.* 3, 1237(1987).
- [57] Steglich, F., C. D. Bredl, F. R. de Boer, M. Lang, Rauchschalbe, H. Rietschel, R. Schefzyk, G. Sparn, and R. Stewart, *Phys. Scr.* T19, 253(1987).
- [58] Batlogg, B., G. Kourouklis, W. Weber, R. J. Cava, A. Jayaraman, A. E. White, K. T. Short, L. W. Rupp, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* 59, 912(1987).
- [59] Faltens, T. A., W. K. Ham, S. W. Keller, K. J. Leary, J. N. Michaels, A. M. Stacy, H. C. zur Loye, D. E. Morris, T. W.

- Barbee III, L. C. Bourne, M. L. Cohen, S. Hoen, and Z. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* 59, 915(1987).
- [60] Seidel, H., F. Hentsch, M. Mehring, J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Europhys. Lett.* 5, 647(1988).
- [61] Wu, M. K., J. R. Ashburn, G. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Goa, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908(1987).
- [62] Goodenough, J. B. and Manthiram, A., *Proc. of the IX Winter Meeting on Low Temp. Phys.*, Vista Hermosa, Mor. (1988).
- [63] Gough, C. E., M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton, *Nature* 326, 855(1987).
- [64] Batlogg, B., R. J. Cava, A. Jayaraman, R. B. Van Dover, G. A. Kourouklis, S. Sunshine, D. W. Murphy, L. W. Rupp, H. S. Chen, A. White, K. T. Short, A. M. Muzsca, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2333(1987).
- [65] Bourne, L. C., M. F. Crommie, A. Zettl, H. C. zur Loye, S. W. Keller, K. L. Leary, A. M. Stacy, K. J. Chang, M. L. Cohen, and D. E. Morris, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2337(1987).
- [66] Leary, K. J., H. C. zur Loye, S. W. Keller, T. A. Falens, W. K. Ham, J. N. Michaels, and A. M. Stacy, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1236(1987).
- [67] Schlesinger, Z., R. T. Collins, D. L. Kaiser and F. Holtz, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1958(1987).
- [68] Kwak, J. F., E. L. Venturini, D. S. Ginley, and W. Fu, *Novel Superconductivity, Proc. of the International Workshop on Novel Mechanisms in Superconductivity*, edited by S. A. Wolf and V. Z. Kresin (Plenum, N. Y.), 1987.
- [69] Dinger, T. R., T. K. Worthington, W. J. Gallagher, and R. L. Sandstrom, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2687(1987).
- [70] Gomez, R., S. Aburto, M. L. Marquina, M. Jimenez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R. A. Barrio y D. Rios-Jara, *Phys. Rev.* B36, (1987).

- [71] A. Mawdsley, H. J. Trodahl, J. Tallon, J. Sarfati, and A. B. Kaiser, *Nature* 328, 233(1987).
- [72] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* 332, 55(1988), 138(1988).
- [73] P. Chu, P. H. Hor, R. L. May, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. G. Huang, J. Bechtold, K. Forster, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1891(1987).
- [74] H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura, *Nature* 334, 518(1988).
- [75] R. S. Liu, P. T. Wu, J. M. Liang, and L. J. Chen, *Phys. Rev.* B39, 2792(1989).
- [76] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys.* B68, 421(1987).
- [77] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L209(1988).
- [78] R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, G. G. Hadjilacos, D. R. Veblen, P. J. Heany, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1174(1988).
- [79] J. L. Tallon, R. G. Buckley, M. P. Staines, M. R. Presland, and P. W. Gilberd, *Appl. Phys. Lett.* 54(16), 1591(1989).
- [80] R. Escudero, E. Chavira, and D. Rios-Jara, *Appl. Phys. Lett.* 54(16), 1576(1989).
- [81] L. Hongbao, Zhan Xiaonong, C. Yaozu, Z. Gulen, R. Yaozhong, C. Zhaojia, and Z. Yuheng, *Physica* 156, 804(1988). M. R. Chandrachood, I. S. Mulla, and A. P. B. Sinha, *Appl. Phys. Lett.* 55(14), 1472(1989).
- [82] C. Michel, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, J. Belle, R. Cabanel, P. Lejay, A. Sulpice, J. L. Tholence, R. Tournier, T. Chevallier, G. Demazeau, J. Etorneau, *Z. Phys.* B68, 417(1987).

- [83] E. Sonder, B. C. Chakoumakos, and B. C. Sales, *Phys. Rev.* **B40**, 6872(1989).
- [84] J. Akimitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1**, 19(1988).
- [85] T. Ekino and J. Akimitsu, *Phys. Rev.* **B40**, 6902(1989).
- [86] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, and K. Uchinokura, submitted to *Phys. Rev. B*, 9/16/1989.
- [87] M. S. Hybertsen and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1661(1988).
- [88] E. Chavira, R. Escudero, D. Rios-Jara, and L. M. León, *Phys. Rev.* **B38**, 9272(1988).
- [89] W. A. Groen, D. M. Leeuw, and L. F. Peiner, submitted to *Physica C*, September 1989.
- [90] T. Hasegawa, H. Suzuki, S. Yaegashi, H. Takagi, K. Kishio, S. Uchida, K. Kitazawa, and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L179(1989).
- [91] T. Ekino and J. Akimitsu, *Phys. Rev.* **B40**, 6902(1989).
- [92] R. Escudero, *Proc. of the Xth. Winter Meeting on Low Temp. Phys.*, 49(1989).
- [93] Y. Ichikawa, H. Adachi, K. Hirochi, K. Setsune, S. Hata, and K. Wasa, *Phys. Rev.* **B38**, 765(1988).
- [94] R. J. Cava, *Nature* **336**, 221(1988).
- [95] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345(1989).
- [96] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, Jr. and T. Y. Kometani, *Nature* **332**, 814(1988). L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson, Jr., *Phys. Rev.* **B37**, 3745(1988).
- [97] A. W. Sleight, J. L. Gillson, and P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **17**, 27(1975).
- [98] D. G. Hinks, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. T. Marx and A. W. Mitchell, *Nature* **335**, 819(1988).
- [99] O. Navarro and R. Escudero, enviado a *Physica C*.
- [100] B. C. Chakoumakos, P. E. Ebey, B. C. Sales and E. Sonder, *J. Mater. Res.* **4**, 167(1989).

- [101] M. L. Ramírez, J. E. Vazquez and P. M. Grant, *comunicación privada*. R. F. Estrada, *Tesis de licenciatura*, UNAM, 1988.
- [102] J. G. González, *Tesis de licenciatura*, UNAM, 1988.
- [103] K. Yuon, W. Jeltschko, and E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73(1977).
- [104] H. Jaeger, M. Aslan, K. Schulze, G. Petzow, presented at the *Symposium on Superconductivity at 91st. Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Indianapolis, 1989.
- [105] J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Besinger, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317(1988).
- [106] T. Den, A. Yamazaki, and J. Akimitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1620(1988). H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Otsuka, Y. Murata, and T. Kawal, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L187(1989).
- [107] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel and M. Giroud, *Phys. Rev.* **B38**, 8885(1988).
- [108] M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry and A. W. Sleight, *Nature* **332**, 420(1988).
- [109] R. Escudero, E. Guarner and F. Morales, *Physica C* **166**, 15(1990).
- [110] F. Morales, R. Escudero, D. G. Hinks and Y. Zheng, enviado a *Physica C*.
- [111] F. Morales, R. Escudero, D. G. Hinks and Y. Zheng, *Proc. of the International Conf. on Transport Prop. of Superconductors*, ed. R. Nicolisky, Rio de Janeiro, 1990, en prensa.
- [112] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley and Sons, 1984.
- [113] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. G. Huang, and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405(1987).
- [114] T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K.