



2187
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

SUPERCONDUCTIVIDAD EN
EL COMPUESTO $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-d}$
CON IMPUREZAS DE Fe

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

JOSE GONZALO GONZALEZ REYES

MEXICO, D. F.

MARZO 1988



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

Pág.

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

CAPITULO I

Generalidades.

1.1) CUALIDADES QUE DEFINEN A UN SUPERCONDUCTOR.....	3
1.2) FENOMENOLOGIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.....	10
1.3) TEORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.....	13
1.4) SUPERCONDUCTIVIDAD Y MAGNETISMO.....	26

CAPITULO II

Cerámicos superconductores.

2.1) HISTORIA DE LOS CERAMICOS SUPERCONDUCTORES.....	29
2.2) ASPECTOS GENERALES DEL COMPUESTO $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	30
2.3) ESTUDIOS PARTICULARES EN EL COMPUESTO 1:2:3.....	33

CAPITULO III

Impurezas de Fe en superconductores cerámicos.

3.1) METODO EXPERIMENTAL.....	45
3.2) RESULTADOS.....	49
3.3) DISCUSION.....	61

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	65
----------------------------------	----

Apendice 1.....	68
-----------------	----

Apendice 2.....	72
-----------------	----

Referencias.....	84
------------------	----

INTRODUCCION.

En la actualidad las investigaciones sobre la superconductividad han recibido una gran atención debido a las cada vez más altas temperaturas críticas de transición involucradas. Este hecho pudiera traer consigo un impacto tecnológico, a corto plazo, sobre multitud de áreas tanto industriales como científicas.

Los materiales superconductores que muestran este comportamiento se encuentran sorpresivamente en el grupo de los cerámicos. Estos fueron considerados tradicionalmente como malos conductores eléctricos, de ahí que por varias décadas la búsqueda de nuevos materiales superconductores se concentró en los materiales metálicos e incluso orgánicos, sin considerar a los cerámicos como probables superconductores.

Sobre éstos materiales se realizan actualmente estudios exhaustivos, con las más diversas técnicas experimentales, con el afán de poder encontrar los mecanismos relevantes que permitan, obtener un superconductor a temperatura ambiente, así como la comprensión del fenómeno físico que lo hace posible.

Este trabajo de investigación se enmarca dentro de los esfuerzos para caracterizar a los superconductores cerámicos; cuyo objetivo es llegar a conocer la influencia de las impurezas magnéticas en estos materiales, sobre parámetros tan vitales como la temperatura crítica de transición y la estructura cristalina.

Las técnicas experimentales que se utilizaron fueron: la difracción de rayos X por el método de polvos y las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura.

Dentro de los resultados importantes de este estudio, se encontró que el superconductor formado por $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ soporta una considerable cantidad de impurezas de Fe antes de perder su carácter superconductor. Asimismo, se observaron cambios estructurales relacionados tanto con la cantidad de Fe

involucrada, como con el tratamiento térmico.

Debido a la novedad que presentan estos compuestos, no se ha encontrado aún el mecanismo que da lugar a la superconductividad en estos materiales; por lo que esta investigación se concreta a exponer algunas evidencias experimentales que nos señalen la importancia que las impurezas magnéticas, tales como el Fe, tienen sobre estos materiales.

En el capítulo I se presenta un breve panorama histórico y fenomenológico acerca de los superconductores convencionales, dejando para el capítulo II una breve revisión sobre las evidencias experimentales que se han encontrado en los superconductores cerámicos de alta temperatura crítica. En el capítulo III se muestra el método experimental utilizado para el desarrollo de esta investigación, así como los resultados más importantes. Finalmente se incluye una sección de conclusiones, en donde se muestran de manera sintética los resultados y las perspectivas de este trabajo.

A manera de apoyo, se incluye en el apéndice 1 una revisión sobre la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos; en el apéndice 2 se exponen los trabajos, que de manera paralela han surgido de este estudio, y que muestran de manera concisa los resultados más importantes.

CAPITULO 1

Generalidades.

1.1) PROPIEDADES QUE DEFINEN A UN SUPERCONDUCTOR

La superconductividad ha sido siempre un fenómeno relacionado con muy bajas temperaturas. Por esa razón su descubrimiento estuvo muy ligado a la capacidad para acceder a temperaturas menores que 10K . En la Universidad de Leiden, en 1908 se logró por primera vez licuar el helio y con ello se dió la posibilidad de llegar a temperaturas del orden de 4K.

Una vez dominada esta técnica se hicieron múltiples experimentos para determinar el cambio de la resistividad eléctrica de un metal al disminuir la temperatura. Se encontró que ésta es proporcional a la temperatura absoluta. Sin embargo, aún a temperaturas muy bajas existía una resistencia residual provocada por las impurezas en el material; ésto sugería realizar mediciones con materiales cada vez más puros, siendo el mercurio, en ese entonces el material que podía obtenerse con mayor pureza, fue así como Kamerlingh Onnes en 1911 realizó medidas de resistencia eléctrica contra temperatura en mercurio, encontrando que ésta desaparecía súbitamente al llegar a una temperatura de 4.2K. La existencia de un estado de conductividad infinita es uno de los dos comportamientos con los cuales se caracteriza al estado superconductor. La temperatura para la cual el material deja de ser normal, para volverse superconductor se denomina temperatura crítica de transición ó simplemente T_c . Por supuesto, esta temperatura es una característica de cada material tal y como puede verse en la Tabla I. De ésta puede observarse que ninguno de los metales monovalentes (con excepción del Cs en condiciones de alta presión) , los metales ferromagnéticos y las tierras raras (con excepción del lantano) son superconductores a temperaturas superiores a 0.001K.

De la tabla 1 puede apreciarse que no todos los buenos

conductores son superconductores, sin embargo, la superconductividad no es un fenómeno raro en la naturaleza pues cerca de la mitad de los metales son superconductores a presión ambiente, y muchas aleaciones también lo son, sin importar que los aleantes sean o no superconductores.

Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
			9.08	4.2							0.35	4.2	2.2						
Rb	Sr	Y*	Zr	Nb	Mo	Tc	Pt	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
			6.54	4.2	3.4	7.7	9.1				0.35	4.2	3.6						
Cs*	Ba*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi*	Po	At	Hu		
			4.4	4.2	5.5	5.5	5.5	5.5			4.2	2.3	2.3						
Fr	Ra	Ac																	
			Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			1.98	1.4	0.5														
			Th	Pu	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nu	Lw			
			1.98	1.4	0.5														

TABLA 1 TEMPERATURAS CRITICAS PARA ELEMENTOS PUROS A PRESION AMBIENTE (Tomado de Kittel 1971).

Por mucho tiempo se creyó que las T_c de los superconductores debían de ser inherentemente bajas, limitando con ello muchas de las aplicaciones tecnológicas que se pueden hacer gracias a las propiedades de los superconductores. Actualmente se han descubierto nuevos materiales cuyas T_c hacen pensar en una mayor influencia de la superconductividad en la tecnología. Las

características de estos nuevos materiales serán discutidas en el capítulo 2.

El segundo de los efectos que caracterizan a un superconductor es de carácter magnético. Este efecto fue descubierto en 1933 por Meissner y Ochsenfeld y consiste en la aparición de un estado diamagnético perfecto por debajo de la T_c . La secuencia experimental que llevó al descubrimiento de este efecto, llamado Meissner, se muestra en la Fig. 1 a). En ésta se observa la existencia de un estado diamagnético perfecto asociado a la aparición de la superconductividad. La explicación teórica de este estado no puede ser elaborada a partir de considerar solamente la existencia de un conductor perfecto (conductividad infinita), cuyo comportamiento se muestra en la Fig. 1 b), sino que es necesario modificar las ecuaciones electrodinámicas de manera tal que el flujo magnético dentro del superconductor sea cero. Es necesario hacer notar que la principal diferencia entre las Figs. 1 a) y b) es que el superconductor no permite flujo magnético en su interior independientemente de su historia térmica, mientras que el conductor perfecto es capaz de hacerlo sólo cuando se enfría en ausencia del campo.

Tanto el efecto Meissner como la existencia de conductividad eléctrica infinita, son los dos fenómenos usados para caracterizar al estado superconductor.

Se ha visto, que la existencia de un conductor perfecto no puede explicar al efecto Meissner, asimismo la teoría del conductor perfecto tampoco puede explicar la existencia de un estado de conductividad infinita si la temperatura es mayor a $0K$.

En un metal, la resistencia eléctrica es originada por la dispersión de los electrones debido tanto a imperfecciones de la red, como al movimiento térmico de los iones alrededor de sus puntos de equilibrio. De este modo, es de esperar que los materiales con muchas imperfecciones tengan resistencia eléctrica

diferente de cero aún a temperatura del cero absoluto, ya que la dispersión debida a impurezas no depende de la temperatura (en una primera aproximación).

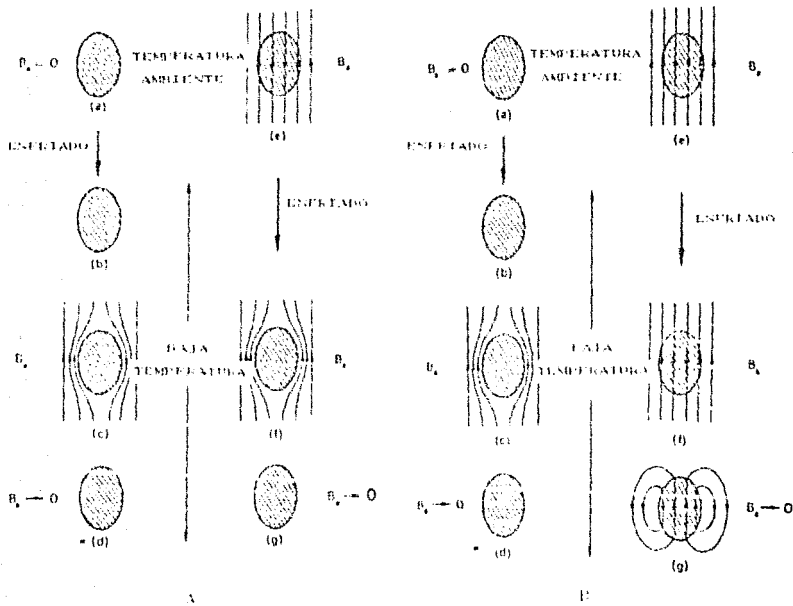


FIG.1A COMPORTAMIENTO MAGNETICO DE UN SUPERCONDUCTOR. a) LA MUESTRA SE VUELVE NO RESISTIVA EN AUSENCIA DE CAMPO MAGNETICO. b) CAMPO APLICADO A LA MUESTRA SUPERCONDUCTORA. c) EL CAMPO MAGNETICO ES RETIRADO. d) e) LA MUESTRA SE VUELVE SUPERCONDUCTORA DENTRO DE UN CAMPO MAGNETICO. f) EL CAMPO MAGNETICO ES RETIRADO.

FIG.1B COMPORTAMIENTO MAGNETICO DE UN CONDUCTOR PERFECTO. a) b) LA MUESTRA PERDIE SU RESISTENCIA EN AUSENCIA DE UN CAMPO MAGNETICO. c) CAMPO MAGNETICO APLICADO A UNA MUESTRA NO RESISTIVA. d) EL CAMPO MAGNETICO ES RETIRADO. e) f) MUESTRA SE VUELVE NO RESISTIVA EN PRESENCIA DE UN CAMPO MAGNETICO. g) EL CAMPO MAGNETICO ES RETIRADO.

Por el contrario, en un superconductor las impurezas y la perfección del arreglo cristalino no parecen jugar un papel muy importante, excepción hecha de las impurezas ferromagnéticas.

Por otro lado, la transición a la cual ocurre la desaparición de la resistencia eléctrica es de las más abruptas que existen en física en oposición a la desaparición suave que habría que esperar en un conductor perfecto. El ancho de la transición superconductor es, en muchos casos, de solo algunos mK, lo cual sugiere que en la transición superconductor está involucrado un fenómeno colectivo.

En resumen, las características macroscópicas más notables de los superconductores son las eléctricas y magnéticas. Estas de hecho han servido como guía a las teorías que subsecuentemente trataron de explicar el fenómeno.

Sin embargo, además de las dos evidencias experimentales ya mencionadas, existen otras que de alguna manera, describen las características importantes poseídas por los compuestos superconductores. Estas tienen que ver sobre todo con su carácter magnético.

En los superconductores, las propiedades magnéticas son tan importantes y espectaculares como las eléctricas. En ese sentido, conviene analizar la variación de la densidad de flujo magnético B al aumentar el campo magnético H . En el caso más simplificado podemos suponer que esta variación es lineal. Así ocurre por ejemplo con la mayoría de los metales con excepción de los ferromagnéticos. De esta manera, en un material normal el comportamiento de B vs H sería como el representado en la línea punteada de la Fig.2. En un superconductor, existe todo un intervalo de valores en el campo magnético para los cuales a pesar de incrementar la intensidad del campo externo, la densidad de flujo magnético es cero. Sin embargo, en el momento en el cual el flujo comienza a penetrar, el superconductor se vuelve un

material normal y sigue el comportamiento descrito por la línea continua de la Fig 2. El campo magnético definido por este cambio de estado se denomina campo magnético crítico o simplemente H_c . En un material puro este comportamiento es reversible y cualquier desviación del comportamiento ideal se atribuiría a las impurezas e imperfecciones del material. Veremos más adelante que sin embargo esto no es necesariamente cierto.

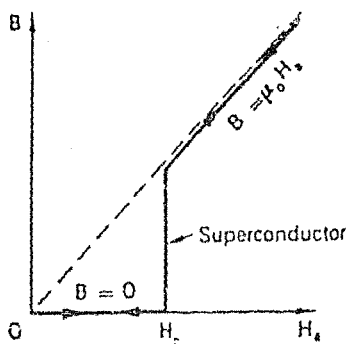


FIG. 2 CURVA CARACTERÍSTICA DE B VS H PARA UN SUPERCONDUCTOR TIPO I IDEAL.

En un material no ideal, la curva de B vs H es como la representada en la Fig. 3. Como puede ahí notarse, se parte de un estado diamagnético perfecto y al ir incrementando el campo magnético externo, éste empieza a penetrar de una manera suave hasta llegar a ser proporcional al flujo. La trayectoria de este proceso depende del campo magnético aplicado, por lo que es irreversible y se puede presentar un cierto atrapamiento de flujo.

Por mucho tiempo se pensó que el comportamiento magnético de un superconductor tenía que ser como el descrito anteriormente. Sin embargo, se encontraron algunos superconductores (sobre todo aleaciones) donde el comportamiento

magnético era muy diferente al esperado . En 1957 se redefinen como superconductores tipo II (Abrikosov 1957) aquellos cuya energía superficial es negativa . Estos superconductores muestran un estado "intermedio" en donde coexisten dominios tanto superconductores como normales. Este tópico se discutirá con detalle al examinar la teoría de Ginzburg-Landau.

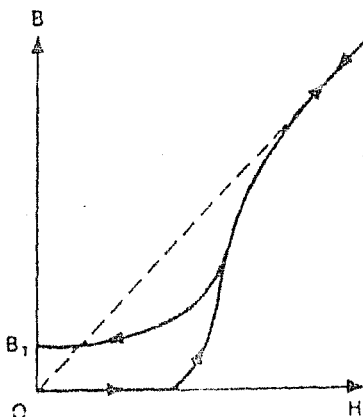


FIG. 3 CURVA CARACTERISTICA DE B VS H PARA UN SUPERCONDUCTOR TIPO I NO IDEAL.

La variación de la densidad de flujo magnético respecto al campo magnético aplicado para los superconductores tipo II, puede verse en la Fig.4 . Cabe notar que la reversibilidad de estas curvas no se cumple en todos los casos.

En la misma Fig.4 pueden apreciarse dos campos críticos: el primero de ellos representa el campo magnético para el cual el material comienza a aceptar flujo magnético en su interior; el segundo, representa el campo magnético para el cual el material se vuelve normal. Estos campos se conocen como H_{c1} y H_{c2} respectivamente. Cabe aclarar que en todos los casos el campo magnético crítico es función de la temperatura.

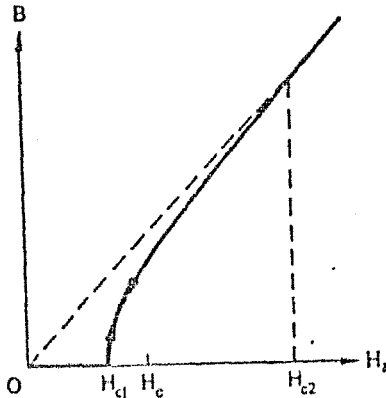


FIG. 4 CURVA CARACTERISTICA DE B VS H PARA UN SUPERCONDUCTOR TIPO II.

1.2) FENOMENOLOGIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

Independientemente de que un fenómeno físico se pueda explicar, siempre existen evidencias puramente experimentales que sirven para caracterizar el fenómeno. Este fue justamente el caso de la superconductividad durante muchos años, durante los cuales solamente se acumularon evidencias experimentales sin tener una teoría que pudiera conjuntarlas como un todo. Sin embargo, el papel de éstas fue altamente relevante, pues ayudaron a descubrir los detalles importantes del fenómeno que la teoría utilizaría después en el modelo. Entre las evidencias experimentales claves para el posterior desarrollo de la teoría destacan:

El efecto isotópico. - Si en un superconductor se sustituye uno de sus átomos constituyentes por algún isótopo de ese mismo átomo, se revela una cierta variación en la temperatura crítica. Este efecto fue observado por primera vez en 1950 (Maxwell 1950) y (Reynolds et al 1950).

Se encuentra empíricamente una relación entre la T_c y la masa isotópica (ec.1.1). El exponente α de esta ecuación para una gran cantidad de superconductores, es cercano a 0.5. Sin embargo, algunos elementos como el Ru y el Zr no presentan un efecto isotópico.

$$T_c M^\alpha = \text{cte} \quad (1.1)$$

La existencia de éste efecto, otorga una gran importancia a los modos vibracionales de la red (fonones) en la superconductividad ya que éstos son los únicos sensibles a los cambios isotópicos.

Por otro lado, la información que proporciona el espectro fonónico, antes y después de la transición superconductor, (ablandamiento de fonones) sugiere la gran importancia que podría tener el acoplamiento electrón-fonón en el mecanismo de la superconductividad. Más adelante veremos como este acoplamiento es capaz de proporcionar una atracción débil entre electrones, lo que es de gran importancia en la teoría de la superconductividad.

La brecha energética.-Como resultado de la forma que guarda la curva de calor específico en función de la temperatura para un gran número de superconductores, se dedujo la existencia de estados electrónicos separados por una cierta energía de activación ó brecha de energía. Se discutirá más adelante la importancia de esta brecha para caracterizar al estado superconductor.

La predicción teórica de la variación del calor específico en función de la temperatura para un metal, tiene la siguiente forma general:

$$C_n = A(T/\theta)^3 + \gamma T \quad (1.2)$$

donde el primer término designa la contribución al calor

específico debida a los fonones; y el segundo, a la contribución electrónica. Resulta claro que el término dominante a bajas temperaturas es el lineal. Siendo éste el comportamiento esperado para el caso de tener un conductor perfecto (conductividad infinita). Para un superconductor, la forma funcional del calor específico no es como la representada en la ec. 1.2 y exhibe una discontinuidad al llegar a la temperatura crítica. La transición a la fase superconductor, se da sin que exista un calor latente asociado a la transformación. Es por ello que la transición superconductor se define como de segundo orden (si no hay campo magnético aplicado).

Cuando el material es superconductor la función del calor específico adquiere la forma :

$$C_s = A(T/\theta)^{3+} a \exp(-b/kt) \quad (1.3)$$

en donde se aprecia un cambio sustancial en la contribución debida a los electrones, en ésta aparece un término exponencial en la temperatura en vez de la contribución lineal. El término exponencial sugiere así la existencia de una energía de activación.

Otra evidencia de la existencia de una brecha de energía, es la fuerte absorción de radiación en frecuencias del orden de 10^{14} Hz (micro-ondas). Si los fotones para ser absorbidos, necesitan tener una energía mayor o igual a la brecha, entonces esta energía sería del orden de 10^{-4} eV. Esto equivale a una temperatura de alrededor de 1K, que corresponde a la temperatura crítica de muchos superconductores. El ancho de esta brecha de energía resulta ser de tres o cuatro veces kT_c (Glover y Tinkham 1956, 1957).

Cabe señalar que la brecha superconductor es una característica, pero no una condición para el estado

superconductor. Más adelante se discutirá la existencia de superconductores sin brecha.

1.3) TEORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.

A pesar de que la evidencia experimental de la existencia de la superconductividad fue dada por primera vez por Karmeligh Onnes en 1911, la teoría debió esperar hasta 1937 para explicar el mecanismo de la superconductividad. Los principales problemas con los cuales se topaban las ideas clásicas eran, por un lado, el hecho de que los mecanismos de dispersión asociados a un sólo electrón son incompatibles con el tener una resistencia eléctrica cero a temperaturas superiores al cero absoluto. Por otro, las propiedades magnéticas observadas, exigían condiciones adicionales a las ecuaciones de Maxwell para poder predecir el comportamiento diamagnético perfecto. Esto último es el bien conocido efecto Meissner, cuya manifestación macroscópica consiste en expulsar el campo magnético externo del interior del material cuando éste sufre la transición superconductor. Como ya se dijo, este comportamiento magnético no puede ser descrito considerando solamente la existencia de un conductor perfecto. Las ecuaciones del conductor perfecto deben restringirse a un caso particular. Estas ecuaciones particulares reciben el nombre de ecuaciones de London y pueden ser sugeridas de un simple análisis de las ecuaciones del conductor perfecto que presentamos a continuación (London 1935):

Si tenemos un conductor perfecto, en presencia de un campo eléctrico, los electrones se aceleraran de manera uniforme de forma tal que podemos escribir:

$$m\dot{v} = -eE \quad ; \quad J = nev, \quad (1.4)$$

donde $n = N_0$ de electrones susceptibles de ser acelerados,

e = carga del electrón, m = masa del electrón,

v = velocidad del electrón, J = densidad de corriente y

$E =$ campo eléctrico;

De modo que podemos escribir el cambio en la densidad de corriente como:

$$\dot{\mathbf{J}} = \frac{ne^2\mathbf{E}}{m} \quad (1.5)$$

De las ecs. de Maxwell tenemos:

$$\dot{\mathbf{E}} = -\nabla \times \mathbf{E} \quad (1.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \dot{\mathbf{D}} \quad ; \quad \mathbf{H} = \mu \mathbf{B} \quad (1.7)$$

Si $\dot{\mathbf{D}} \ll \mathbf{J}$ entonces:

$$\dot{\mathbf{B}} = -\nabla \times \mathbf{E} \quad ; \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \text{ (no diamagnético)}$$

de modo que:

$$\dot{\mathbf{B}} = \frac{-m}{\mu_0 n e^2} \nabla \times \nabla \times \dot{\mathbf{B}} \quad ; \quad \alpha = \frac{-m}{\mu_0 n e^2} \quad (1.8)$$

$$\dot{\mathbf{B}} = \alpha \nabla^2 \dot{\mathbf{B}} \quad ; \quad \nabla^2 \dot{\mathbf{B}} = \frac{1}{\alpha} \dot{\mathbf{B}} \quad (1.9)$$

Resolviendo la ecuación diferencial en una dimensión para un campo paralelo a la frontera del material, y pensando que la dirección x es normal a esta frontera tendríamos:

$$\frac{\partial^2 \dot{\mathbf{B}}}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \dot{\mathbf{B}} \quad (1.10)$$

cuya solución es :

$$\dot{\mathbf{B}}(x) = \dot{\mathbf{B}} \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{\alpha}}\right) \quad (1.11)$$

Es decir, cambios en la densidad de flujo magnético decaen exponencialmente al entrar en el material, provocando que dentro del material la densidad de flujo tenga un valor constante en el tiempo, independientemente de lo que pase con el campo externo.

Sin embargo, la evidencia experimental, muestra que no solo $\dot{\mathbf{B}}$ sino también \mathbf{B} debe decaer rápidamente al entrar en el material. (efecto Meissner). Esto es $\dot{\mathbf{B}}=0 \Rightarrow \mathbf{B} = \text{cte.}$ pero un superconductor exige $\mathbf{B} = 0$ por lo que se sugiere que :

$$\mathbf{B} = \frac{-m}{ne^2} \nabla \times \mathbf{J} , \quad (1.12)$$

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2}{m} \mathbf{E} . \quad (1.13)$$

Este par de ecuaciones son adecuadas para representar el efecto Meissner y reciben el nombre de ecuaciones de London cuya solución en una sola dimensión es:

$$B(x) = B \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{\frac{c}{4\pi n e^2}}}\right) , \quad (1.14)$$

lo cual representa de modo fenomenológico lo que pasa en un superconductor. Es un hecho interesante que, de acuerdo a las ecuaciones de London, se pueda definir un cantidad llamada longitud de penetración, que físicamente nos marque la longitud a la cual el campo magnético decae un factor $1/e$. Esto es, si $\lambda_L = (m/4\pi n e^2)$, entonces podemos escribir la solución de las ecuaciones de London como:

$$B(x) = B \exp\left(\frac{-x}{\lambda_L}\right) . \quad (1.15)$$

LA TEORIA BCS.

Hemos visto, que las propiedades magnéticas pueden ser desarrolladas en base a las ecuaciones de London. Sin embargo, esto no es suficiente para explicar el estado superconductor. Por un lado, la única justificación para usar las restricciones que utiliza London, es dar cuenta de la evidencia experimental que involucra el efecto Meissner, teniendo por tanto esta inclusión un carácter ad-hoc. Por otro lado, el problema de explicar el mecanismo que provoca la ausencia de resistencia eléctrica no está aún contestado. Así pues, es necesario recurrir a una teoría que en base a primeros principios de cuenta de las propiedades superconductoras observadas. Esta teoría se conoce como BCS y fue desarrollada en 1957. (Bardeen, Cooper y Schrieffer 1957).

El punto neural de la teoría es el papel que juegan los modos

normales de vibración de la red (fonones) como mediadores en la interacción de los electrones. Es un hecho común, el representar a los electrones como ondas propagándose a través de la red. De esta manera podemos pensar en la dispersión de los electrones en un sólido, como en cambios de la función de onda asociada a estos electrones. En 1950 Frohlich demostró que la interacción electrón-fonón es capaz de acoplar a un par de electrones de manera de hacer como si éstos tuvieran una interacción atractiva. El proceso de interacción electrón-fonón es visto como un proceso de colisión en donde se conservan la energía y el momento. Esto es, si un electrón colisiona y emite un fonón tendremos:

$$p_1 = p'_1 + q, \quad (1.16)$$

en donde, p_1 es el momento antes de la dispersión, p'_1 es el momento después de la dispersión y q es el momento del fonón cuya magnitud esta dada por $q = h\nu_q/s$ y en donde ν_q es la frecuencia del fonón y s es la velocidad del sonido.

Simultáneamente a la emisión del fonón, ocurre la absorción, esta vez por otro electrón de momento inicial p_2 , de modo que:

$$p_2 + q = p'_2, \quad (1.17)$$

si comparamos las ecuaciones (1.16) y (1.17)

$$p_1 + p_2 = p'_1 + p'_2, \quad (1.18)$$

Esto muestra que el momento se conserva entre el estado inicial y final. Lo mismo puede decirse de la energía. Sin embargo, en los estados intermedios, en los cuales el fonón creado por digamos el primer electrón ya ha sido emitido pero no ha sido aún absorbido por el segundo electrón, tenemos una incertidumbre asociada a la energía que nos impide hablar de su conservación. Esto es, por el principio de incertidumbre sabemos que $\Delta E \Delta t = h$, y si Δt es muy pequeña entonces tendremos una gran incertidumbre en la energía.

Por otro lado, se sabe que si $\epsilon_1 - \epsilon'_1 < h\nu_q$ en donde ϵ_1 es la

energía del primer electrón antes de la emisión del fonón y ϵ_2 es la energía después de haber emitido al fonón, existe una interacción atractiva entre los electrones que se superpone a la repulsión coulombiana. La fuerza neta entre los electrones puede incluso resultar atractiva dependiendo de la magnitud de estas interacciones.

Se ha visto que la interacción atractiva entre electrones es posible gracias a la mediación de los fonones. Sin embargo, es necesario aclarar como éste se relaciona con el mecanismo de la superconductividad, al considerar lo que sucedería si en un metal, a temperatura de 0K, añadieramos un par de electrones que necesariamente tendrán un momento mayor que p_1 (donde p_1 es el momento de los electrones que tienen la energía de Fermi). Se puede demostrar (Cooper 1956) que el estado ligado de estos dos electrones es menor a $2\epsilon_1$. Es decir, se encuentran en un estado condensado de energía.

Generalizando a un sistema macroscópico, en lugar de tener un par de electrones, tendremos 10^{23} , y los pares de electrones se comportan en muchos sentidos como un sistema de bosones. En donde todos los pares están condensados en la misma energía. Veamos esto con más detalle :

Podemos escribir la función de onda de un par de electrones no interactuantes de momentos p_1 y p_2 como :

$$\phi(p_1, p_2) = \psi(p_1)\psi(p_2) , \quad (1.19)$$

donde las ψ son ondas planas para el caso simplificado, ó funciones de Bloch para el caso de potencial periódico.

Si ahora consideramos cierta interacción entre los electrones, el efecto será el de considerar todas las posibles combinaciones entre el producto de las funciones de onda.

$$\phi = \sum a_{ij} \psi(p_i) \psi(p_j) \quad (1.20)$$

donde $|a_{ij}|^2$ da la probabilidad de encontrar a los electrones con momentos p_i y p_j en cualquier instante. Si la interacción es atractiva, entonces en un período de tiempo durante el cual se lleven a cabo varias colisiones, la energía del par de electrones decrece, y esta norma es proporcional al número de procesos dispersivos llevados a cabo. Se toma entonces como una buena aproximación asumir que cada evento dispersivo contribuye con una cantidad $-V$ a la energía potencial. Por otro lado, estos eventos dispersivos solo tienen una probabilidad apreciable de ocurrir cuando $\epsilon_i - \epsilon'_i \approx \hbar \nu_q$. Esta limitación a los valores de ϵ_i y ϵ'_i expresada en términos de momentos, puede escribirse como: $\Delta P = \hbar \nu_q / v_F$, donde ν_q es la frecuencia fonónica promedio y P_F es el momento de Fermi. Por otro lado, tenemos que el momento total debe conservarse, de modo que $p_i + p_j = p$. Teniéndose entonces que los valores permitidos de p pueden representarse gráficamente, tal y como se observa en la Fig.5. El número de pares, es proporcional a la sección del anillo sombreado, y tiene su máximo cuando $p = 0$. Es decir, cuando los momentos son de la misma magnitud y antiparalelos. Sin embargo, para realmente minimizar la energía debemos exigir además que los spines sean antiparalelos.

Tenemos así un conglomerado de pares, cuya energía es la misma, y para el cual el principio de exclusión de Pauli no puede aplicarse; los pares pueden considerarse entonces como si constituyeran un sistema bosónico de spin cero.

Hemos visto que el estado de menor energía ocurre cuando todos los electrones tienen un cambio en su momento de la forma $\Delta p = \hbar \nu_q / v_F$; donde ν_q es la frecuencia promedio de los fonones y teniendo en cuenta que los electrones constituyentes del par tienen momento y spin opuestos.

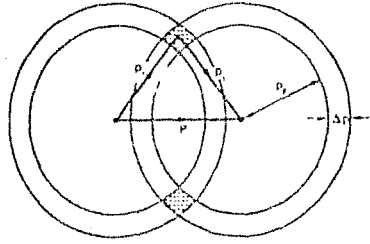


FIG.5 LA FIG. MUESTRA DOS CAPAS DE RADIO P_1 Y ESPESOR $\Delta P = (mh^2/L^2 P_1)$ CUYOS CENTROS ESTAN SEPARADOS POR EL VECTOR P (EL DIAGRAMA TIENE SIMETRÍA ROTACIONAL ALREDEDOR DEL VECTOR P) TODOS LOS PARES CON MOMENTO P_1 Y $P_2 = P$ PUEDEN SER CONSTRUIDOS COMO SE MUESTRA EL NÚMERO DE ESTOS PARES ES PROPORCIONAL AL VOLUMEN EN EL ESPACIO V DEL ANILLO CUYA SECCIÓN ESTA SOMBRADA. ESTE VOLUMEN ES MÁXIMO CUANDO $P=0$.

El hecho de que un par de electrones se encuentre acoplado sugiere el concepto de una longitud que marque la distancia promedio de este acoplamiento. Esta distancia se conoce como longitud de coherencia. Típicamente esta longitud es del orden de 10^{-4} cm. .

Es necesario aclarar, que si bien en la discusión anterior se señalan las características individuales de los pares, es el comportamiento colectivo y coherente lo que hace posible explicar porque los pares no son dispersados por las imperfecciones de la red. Esto es, si todos los pares están condensados a la misma energía y tienen el mismo momento total, entonces la única forma para que el sistema cambie éste (dispersión) es que todos los pares simultáneamente reduzcan su momento por ejemplo, por colisión con un fonón o con una imperfección. Por supuesto, esta posibilidad es despreciable.

Una de las predicciones más importantes de la teoría es referida a la mínima energía necesaria para romper un par. Esta energía, $E_g=2\Delta(T)$, igual a dos veces la brecha, es dependiente de la temperatura. A cero kelvin, la brecha, la energía para romper un par y la temperatura crítica están relacionados de la siguiente forma:

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.52kT_c, \quad (1.21)$$

donde k = constante de Boltzmann.

El acuerdo experimental de esta predicción teórica es para la mayoría de los superconductores excelente.

La teoría BCS representa así un magnífico modelo microscópico mediante el cual podemos interpretar la mayoría de los fenómenos involucrados en la superconductividad. (Una discusión más amplia puede verse por ejemplo en - Tinkham 1975, Rose Innes 1978-)

TEORIA DE GINZBURG-LANDAU.

La teoría BCS da excelente cuenta de los resultados experimentales sobre todo en aquellos casos en donde la brecha energética Δ es constante en el espacio. Sin embargo, los casos de inhomogeneidad espacial de Δ presentan gran interés para los superconductores tipo II. En tales casos la teoría macroscópica de Ginzburg-Landau (en lo sucesivo se denotará como teoría G.L.) resulta ser muy útil.

En esta teoría se define una pseudofunción de onda $\psi(r)$ que es considerada como un parámetro de orden complejo, y $|\psi(r)|^2$ representa la densidad local de superelectrones. (partículas responsables de la superconductividad) denotada por $n_s(r)$. La teoría se desarrolla aplicando métodos variacionales sobre la densidad de la energía libre. Esta a su vez se expande como serie de potencias de $|\psi|^2$ y $|\nabla\psi|^2$ dando como resultado un

par de ecuaciones acopladas para $\psi(r)$ y el potencial vectorial $A(r)$.

Esta teoría es una generalización de las ecuaciones de London para el caso en que n_s varíe sobre el espacio, y proporciona un acuerdo muy preciso al describir el llamado estado intermedio.

En 1959 Gorkov mostró que la teoría de Ginzburg-Landau podía ser derivada rigurosamente, como un caso límite de la teoría microscópica. Así se encontró que las condiciones de validez de la teoría G.L. son las de operar en temperaturas cercanas a T_c , y que las variaciones de $\psi(r)$ y de A fuesen suaves. En esta revaloración de la teoría de G.L., $\psi(r)$ resulta ser proporcional a la brecha de energía $\Delta(r)$ (siendo ambas cantidades complejas). Al principio se pensó que la $|\Delta(r)|$ encontrada en la nueva interpretación era simplemente la brecha energética de la teoría BCS, y esto es incorrecto. Ahora se sabe que la asociación no es tan directa, y que la solución a las ecuaciones de Ginzburg-Landau son solo el primer paso hacia la comprensión del espectro de excitaciones.

El punto neural de la teoría de G.L. es que los campos, las corrientes y los gradientes actúan como rompedores cuya acción sobre la brecha es reducirla.

El valor más significativo de esta teoría, está en tratar el comportamiento superconductor desde el punto de vista macroscópico, en donde se utiliza el conocimiento de la energía libre en vez del espectro de excitaciones. La asombrosa facilidad de esta teoría la hace de gran utilidad para problemas en donde la teoría microscópica resulta muy engorrosa.

Como postulado básico de la teoría G.L., es necesario definir la forma que guarda la densidad de la energía libre, ésta se expresa como una serie de potencias de $|\psi|^2$ y $|\nabla\psi|^2$ de la forma:

$$f = f_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left\{ \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} A \right] \psi \right\}^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi}, \quad (1.22)$$

Esta expresión se reduce al caso conocido (estado normal) cuando $\psi = 0$; $f = f_{n0} + \frac{H^2}{8\pi}$.

Si no hay campos ni gradientes:

$$f_s - f_n = \alpha |\psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi|^4, \quad (1.23)$$

Esto es, la densidad de energía libre puede desarrollarse como una serie de potencias de la densidad de superelectrones, $n_s = |\psi|^2$.

El parámetro β se considera positivo para que el valor mínimo de la densidad de energía no ocurra a valores muy grandes de $|\psi|^2$. Existen entonces dos casos posibles:

si $\alpha > 0$, el mínimo ocurre cuando $|\psi|^2 = 0 \Rightarrow$ estado normal ; si $\alpha < 0$, el mínimo ocurre cuando:

$$|\psi|^2 = |\psi_{00}|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (1.24)$$

donde ψ_{00} es el valor de la pseudofunción de onda en el interior del superconductor. Esto es, si se piensa en un superconductor infinito ψ_{00} sería el valor de la función en el límite de profundidad.

La diferencia de la densidad energía libre entre el estado normal, y el estado superconductor estaría dada por:

$$f_s - f_n = -\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{-\alpha^2}{\beta}, \quad (1.25)$$

donde $-\frac{H_c^2}{8\pi}$ es la energía por unidad de volumen asociada con mantener al campo magnético fuera del superconductor.

Si se hace explícita la fase de la pseudofunción de onda, $\psi = |\psi| e^{i\phi}$, entonces los términos restantes de la ecuación 1.22 toman la forma:

$$\frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 (\nabla |\psi|)^2 + \left(\hbar \nabla \phi - \frac{e^* \hbar}{c} A \right)^2 |\psi|^2 \right]. \quad (1.26)$$

El primer término de esta expresión, da la energía adicional asociada con los gradientes. El segundo término describe la energía cinética asociada con la supercorriente. En la norma de London ($\text{div } A = 0$) éste término se puede escribir como:

$$e^{*2} A^2 |\psi|^2 / 2m^* c^2, \quad (1.27)$$

Si este resultado se compara con la densidad de energía del superconductor de London, (para un cálculo en detalle ver Tinkham 1975) En donde la energía total esta dada por:

$$W = (8\pi \lambda_{\text{eff}}^2)^{-1} \int A^2(x) dx, \quad (1.28)$$

la densidad de energía sería:

$$\rho = \frac{A^2}{8\pi \lambda_{\text{eff}}^2}, \quad (1.29)$$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{eff}}^2 = \frac{m^* c^2}{4\pi |\psi|^2 e^{*2}}, \quad (1.30)$$

donde λ_{eff} es la longitud de penetración del campo dentro del superconductor.

Los valores de m^* y e^* han sido tomados como masas y cargas formales respectivamente. En la formulación original éstos se asocian con la carga y la masa electrónica. Sin embargo en un metal real la masa efectiva no es dos veces la masa electrónica. De hecho, en los superconductores llamados sucios la longitud de penetración es "anormalmente" alta, por lo que $\lambda_{\text{eff}}^2 \gg \lambda_{\text{London}}^2$. Esto puede ser interpretado como un incremento en la masa efectiva ó como una disminución de la densidad de superelectrones. Sin

embargo, experimentalmente no es posible medir m^* (Alben 1969). Ante esta arbitrariedad de m^* se elige darle el valor de dos veces la masa del electrón.

Si se fija m^* , todas las variaciones de λ , incluidas las debidas a la temperatura, estructura de bandas, fonones e impurezas, pueden ser tomadas en cuenta escogiendo apropiadamente $|\psi_{00}|^2 = n_{\text{B}}$.

Los parámetros de la teoría de G.L. pueden ser obtenidos en forma inmediata a partir de las ecuaciones (1.24), (1.25), (1.30):

$$|\psi_{00}|^2 \equiv n_{\text{B}}^* = \frac{m^* c^2}{4\pi e^* \lambda_{\text{eff}}^2} = \frac{m c^2}{8\pi e^* \lambda_{\text{eff}}^2}, \quad (1.31)$$

$$\alpha(T) = -\frac{e^* h^2}{m^* m c^2} H_c^2(T) \lambda_{\text{eff}}^2(T) = -\frac{2e^* h^2}{m c^2} H_c^2(T) \lambda_{\text{eff}}^2(T), \quad (1.32)$$

$$\beta(T) = \frac{4\pi e^* h^2}{m^* m^2 c^4} H_c^2(T) \lambda_{\text{eff}}^4(T) - \frac{16\pi e^* h^4}{m^2 c^4} H_c^2(T) \lambda_{\text{eff}}^4(T), \quad (1.33)$$

donde λ_{eff} y H_c son valores que pueden ser medidos directamente en el experimento. Debido a que la teoría es válida únicamente cerca de T_c se toman $|\psi_{00}|$ y α , como funciones que varían de la forma $(1-t)$ donde $t = \frac{T}{T_c}$ y β se considera constante.

En resumen, los coeficientes de la teoría de Ginzburg-Landau están completamente determinados por los valores de $\lambda_{\text{eff}}(T)$ y $H_c(T)$.

El siguiente paso a resolver es el de minimizar la ecuación 1.22 bajo las condiciones de frontera dadas. Si no hay condiciones de frontera sobre los campos, las corrientes o los gradientes, la energía libre es minimizada cuando $\psi = \psi_{00}$ en todo el espacio. Si se imponen restricciones sobre cualquiera de los parámetros ya mencionados, entonces se ajusta adecuadamente la

fase de $\psi(\mathbf{r})$ de tal modo de minimizar la ecuación 1.22.

Las ecuaciones generales que resultan de resolver el problema general son las siguientes:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi - \frac{1}{2m^*} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^* \mathbf{A}}{c} \right]^2 \psi = 0, \quad (1.34)$$

$$J = \frac{c}{4\pi} \nabla \times H = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^* \hbar^2}{m^* c} \psi^* \psi \mathbf{A}, \quad (1.35)$$

$$\text{ó} \quad J = \frac{e^* \hbar}{m^*} |\psi|^2 \left[\hbar \nabla \phi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right], \quad (1.36)$$

Si en la ecuación 1.34 tomamos el caso en que no haya campos aplicados, entonces $\mathbf{A} = 0$, ψ es real y por lo tanto la ecuación tiene coeficientes reales. Si se considera el siguiente cambio de variable:

$f = \psi / \psi_{00}$, donde $\psi_{00}^2 = -\alpha / \beta > 0$, la ecuación adquiere la forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0, \quad (1.37)$$

de aquí podemos definir una longitud de coherencia de Ginzburg-Landau como:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^* |\alpha(T)|}, \quad (1.38)$$

Esta longitud caracteriza la distancia sobre la cual $\psi(\mathbf{r})$ puede variar sin un aumento apreciable de energía.

Sustituyendo la expresión 1.32 en 1.38 tenemos:

$$\xi(T) = \frac{\phi_0}{2\sqrt{2}\pi H_c(T) \lambda_{o1}(T)}, \quad (1.39)$$

donde:

$$\phi_0 = \frac{hc}{4\pi e} = \frac{hc}{2e} \quad (1.40)$$

De la expresión 1.39 se define el coeficiente κ como la razón entre λ_{eff} y $\zeta(T)$.

$$\kappa = \frac{\lambda_{eff}}{\zeta(T)} = \frac{2\sqrt{2}\pi H_c(T)\lambda_{eff}^2}{\phi_0} \quad (1.41)$$

Esta κ es una cantidad que depende de cantidades medibles en un experimento. El valor de este coeficiente clasifica a los superconductores como de tipo I ó II. En los superconductores tipo I, $\kappa \ll 1$, en el conjunto complementario, denominados superconductores sucios, se encuentran los superconductores tipo II. El valor $\kappa = 1/\sqrt{2}$ es considerado el límite que separa ambos tipos de superconductores. Debido a que tanto $\zeta(T)$ como $\lambda_{eff}(T)$ divergen de la misma manera conforme se aproximan a la temperatura crítica, su valor es prácticamente constante.

La manera en que Ginzburg y Landau explican la coexistencia de los estados normal y superconductor (estado intermedio) es a través de un balance de energía. Si $\kappa \ll 1$, entonces el costo energético para que $\psi(r)$ cambie de su valor superconductor a cero es del orden de $\zeta H_c^2/8\pi$, mientras que reducir su energía le cuesta $\lambda H_c^2/8\pi$. Si el balance resulta favorable a reducir la energía diamagnética, entonces el sistema prefiere localmente ser superconductor. El mismo razonamiento para cuando $\kappa > 1/\sqrt{2}$, nos hace aceptar la existencia local de estados no superconductores.

La postulación de estas ideas aunado a lo completo y sencillo del modelo, hacen a la teoría de Ginzburg-Landau un instrumento muy útil para describir a la superconductividad.

1.4) SUPERCONDUCTIVIDAD Y MAGNETISMO.

La superconductividad y el magnetismo parecen ser dos

comportamientos físicos que se contraponen y cuyo origen los hace incompatibles. Sin embargo, la pregunta acerca de su coexistencia se ha planteado debido a experimentos que muestran esta posibilidad.

De los primeros experimentos que se hicieron a este respecto, los más comentados, corresponden a Matthias, Shul y Corenzwit en 1958. Estos experimentos fueron llevados a cabo, disolviendo pequeñas cantidades de tierras raras en elementos superconductores como el lantano y el itrio. Lo que se observó, fue que la temperatura crítica descendía conforme se aumentaba la concentración de la tierra rara utilizada. La depresión era más acentuada con el gadolinio, para el cual una concentración de 1% inhibía la superconductividad.

Al analizar la correlación que existe entre la disminución de la temperatura crítica con el momento magnético efectivo y con el spin (para las diferentes tierras raras usadas y para una concentración fija), se observa que la disminución de la temperatura está relacionada con el spin y no con el momento magnético efectivo (Fig 6).

Estos resultados sugirieron a Suhl y Mathias que la interacción responsable en la pérdida de la superconductividad, se podría explicar mediante una interacción de intercambio entre los spines de las tierras raras y los spines de los electrones de conducción.

Por otro lado, la presencia de impurezas magnéticas no solamente afecta la T_c , sino que para concentraciones suficientemente altas, no se encuentra brecha superconductora alguna a pesar de existir una temperatura crítica bien definida. (Abrikosov y Gorkov 1961). Se encuentra que en un sistema donde las impurezas tengan sus spines orientados al azar pero estáticos en el tiempo; el estado superconductor no tiene una brecha bien definida si la concentración está alrededor del 90% de la crítica.

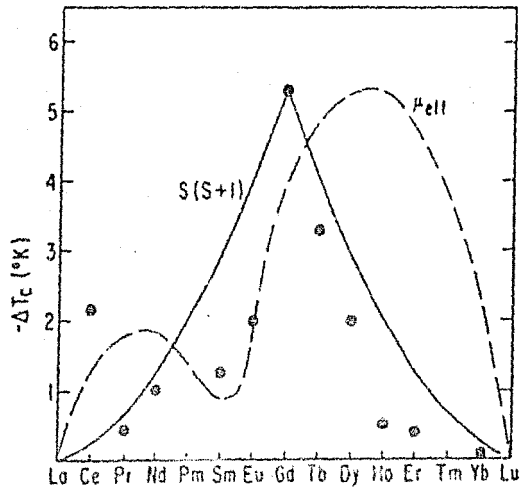


FIG. 6 DEPRESION DE LA TEMPERATURA CRITICA DE TRANSICION DEL LANTANO $-AT$ POR 1% DE ADICION DE ALGUNA TIERRA RARA. LA CURVA CONTINUA ES LA VARIACION DE FACTOR DE SPIN $S(S+1)$ Y LA CURVA PUNTEADA ES LA VARIACION CORRESPONDIENTE DEL MOMENTO MAGNETICO. (Tomada de Matthias et al. 1958)

El hecho de encontrar superconductores sin brecha energética, justifica la afirmación de que la existencia de esta brecha no es una condición necesaria para la superconductividad.

CAPITULO II

Cerámicos superconductores.

2.1) HISTORIA DE LOS CERAMICOS SUPERCONDUCTORES .

El descubrimiento de los óxidos superconductores de alta temperatura (Bednorz y Muller 1986) ha provocado una de las más febriles búsquedas científicas de los últimos tiempos. Las razones son múltiples, pero sin lugar a dudas un hecho muy importante son las aplicaciones tecnológicas potenciales de estos materiales. Esto es, debido a que los superconductores pueden transportar carga sin pérdidas de energía, resultan ser los materiales ideales para producir campos magnéticos de gran intensidad como los usados en los generadores magnetohidrodinámicos, aceleradores, reactores de fusión nuclear, equipos médicos etc. El efecto Josephson de los superconductores puede ser usado en hacer computadoras ultra-rápidas y demás dispositivos electrónicos. Esto ha atraído a una gran cantidad de científicos, técnicos y capital hacia este campo; y aunque el descubrimiento de Bednorz y Muller data de hace solamente algunos meses, son ya muchos los resultados que se tienen sobre estos superconductores.

Las temperaturas críticas de transición (T_c) por arriba de la liquefacción del nitrógeno, se consideraron por mucho tiempo como imposibles. Esta actitud pudo ser motivada por el lento avance que se tuvo al incrementar la T_c , cuyo límite superior hasta hace sólo algunos meses era de 23K.

Como ya se comentó, el descubrimiento de la superconductividad fue hecho por Kammerlingh-Onnes en 1911, quien encontró una T_c de 4.2K para el mercurio. En 1954 los compuestos llamados A15 alcanzaron una T_c de 17.1K con el V_3Si , a lo cual siguió el descubrimiento del Nb_3Sn con una T_c de 18.6K. Pasaron 20 años para el descubrimiento del Nb_3Ge con una T_c de 23K. Desde entonces hasta hace unos meses atrás, no se habían obtenido mayores progresos.

Los superconductores con más altas temperaturas críticas, hasta el momento, son los llamados superconductores cerámicos. Sin embargo solamente un subgrupo de estos superconductores poseen altas T_c y son éstos los que, debido a su reciente descubrimiento, han sido denominados superconductores cerámicos. Los superconductores formados por óxidos metálicos no son tan recientes como pudiera pensarse. En 1967 ya se conocía el compuesto $SrTiO_{3-x}$ con una $T_c=0.7K$. Más recientemente, se encontró al compuesto formado por $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (Sleight et al. 1975), que es el que se considera el predecesor de los actuales superconductores, con una T_c de 13K.

En 1986 Bednorz y Muller del laboratorio de investigación de IBM en Zurich, encontraron evidencia de T_c más altas en una muestra multifásica de Ba-La-Cu-O (Bednorz y Muller 1986). Posteriormente trabajos de la Universidad de Tokio confirmaron el trabajo de Bednorz, especificando a la fase superconductora como $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ con $x=0.1$, y con una estructura tipo perovskita y una T_c 40K (Takagi et al. 1987).

Por último, la T_c más alta (con absoluta reproducibilidad) hasta el momento corresponde al compuesto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de $T_c=90K$ que fue descubierto en la Universidad de Houston (Wu et al. 1987). Siendo a partir de entonces el más estudiado, por brevedad se le conoce como el compuesto 1:2:3 con itrio, en razón a su estequiometría.

2.2) ASPECTOS GENERALES DEL COMPUESTO $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

La estructura del compuesto 1:2:3 está formada por un apilamiento de tres perovskitas. Esta estructura es altamente deficiente en oxígeno. El máximo reportado de oxígeno por celda, en condiciones de presión normal, es 6.96. (Goodenough y Manthiram 1987).

Acerca del análisis termodinámico, se han obtenido curvas de

calor específico en intervalos que van de la temperatura ambiente hasta 4K . Se ha encontrado que existen anomalías cerca de la temperatura de transición , que son indicativas de que existe una energía de activación para el estado superconductor y que el tipo de transición es de segundo orden. tal y como se esperaría teóricamente para los superconductores convencionales. (Junod et al. 1987)

Debido a la gran porosidad que tienen estas cerámicas, lo cual puede hacerse evidente en fotografías de microscopía electrónica (Fig 7), las corrientes críticas reportadas (Fisanick et al 1988), a 77K y H=0, alcanzan solamente algunos miles de amperes/cm² ,por lo que hasta el momento su aplicación tecnológica se ve limitada.

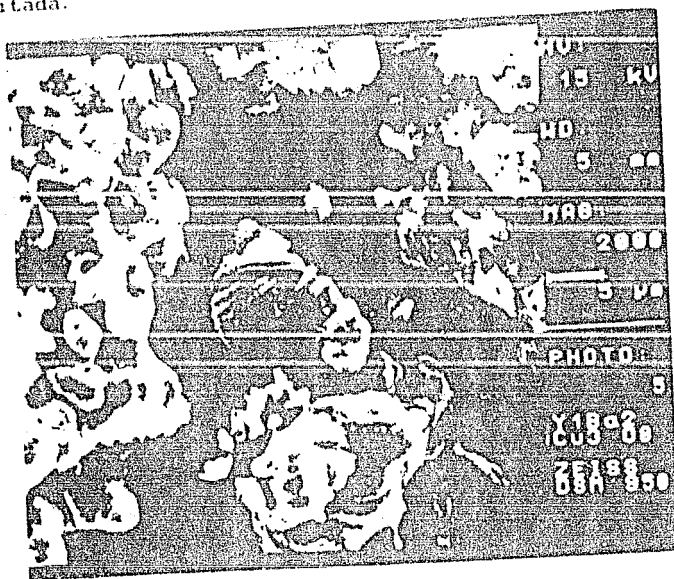


FIG.7 FOTOGRAFIA DE UNA MUESTRA SUPERCONDUCTORA DE 90K CON MICROSCOPIA DE BARRIDO (Tomada por el Dr. David Rios-Jara IIM - UNAM).

Por otro lado, las mediciones en películas delgadas muestran, en las mismas condiciones, corrientes críticas del orden de 10^6 A/cm² (Mankiewicz et al 1987) ; por lo que es de esperarse que al irse perfeccionando la técnica de preparación de estos óxidos se logren corrientes críticas más altas. Otra consecuencia de la porosidad, es que exista atrapamiento importante de flujo magnético, lo cual puede afectar muchas de las aplicaciones tecnológicas.

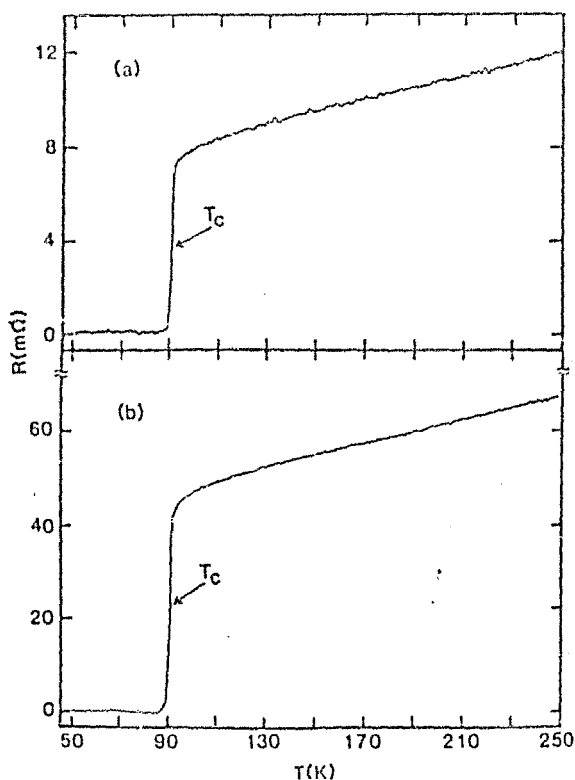


FIG 8 CURVA DE RESISTENCIA CONTRA TEMPERATURA PARA $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ a) con O^{16} , con O^{18} . NO SE OBSERVA EFECTO ISOTOPICO (Tomada de Bourne et al. 1987).

Uno de los puntos característicos de estos materiales, es el escaso efecto isotópico detectado. Hasta el momento se han hecho sustituciones de O^{16} por O^{18} (Bourne et al. 1987) y se han incluido isótopos de Cu^{63} y Cu^{65} (Quan et al. 1987) sin obtener ningún corrimiento apreciable en Tc. Los resultados incluyen tanto las medidas de resistividad eléctrica como las de susceptibilidad magnética. Esta es una de las evidencias experimentales que se señalan como indicadoras de que la formación de pares en este tipo de superconductores no está relacionada del todo con los fonones. (Fig. 8)

2.3) ESTUDIOS PARTICULARES EN EL COMPUESTO 1:2:3.

Estudios de difracción de neutrones y rayos X

Como ya se comentó, la estructura del compuesto 1:2:3 con itrio fue identificada con estudios de rayos x (Steinfink et al. 1987), mostrando una estructura de tipo perovskita, cuyos sitios de ocupación no equivalentes están marcados en la Fig 9. Cuando esta estructura es ortorrómbica el eje b se deforma debido a la presencia del oxígeno adicional. En ese caso, el eje b forma una cadena unidimensional de Cu-O-Cu.

Las propiedades superconductoras del compuesto 1:2:3 con itrio dependen fuertemente de la cantidad de oxígeno en esa cadena. Existe un ligero cambio estructural provocado por la cantidad de oxígeno en el compuesto, éste deforma a la estructura tetragonal para convertirla en ortorrómbica y viceversa. La fase ortorrómbica es superconductoras con una cantidad de oxígeno por celda entre 6.4 y 6.96 (Cava et al. 1987) y parámetros $a=3.82$ Å, $b=3.89$ Å, $c=11.68$ Å (Steinfink et al. 1987). Por otro lado, para una cantidad de oxígeno menor de 6.4 la estructura es tetragonal con parámetros $a=3.86$ Å, $c=11.83$ Å y el compuesto no es superconductor. (Swinne y Steinfink 1987).

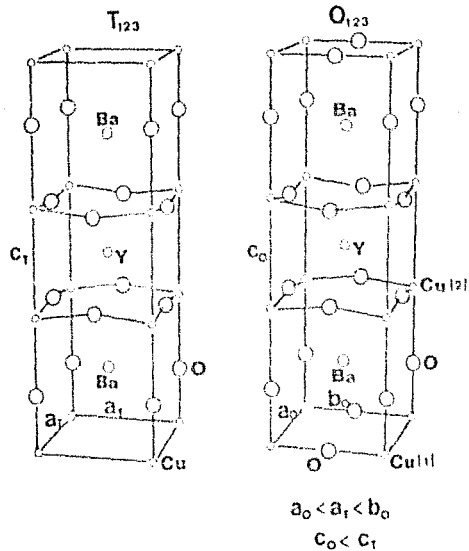


FIG. 9 ESTRUCTURA DEL SUPERCONDUCTOR $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$ FASE TETRAGONAL Y ORTORROMBICA. (Tomada de Steinfink et al. 1987).

El cambio de estos parámetros en función de la temperatura mostrados por experimentos in situ de difracción de rayos x (Fig 10), señalan que los parámetros de red se expanden linealmente a medida que la temperatura se incrementa de ambiente a 550°C. A temperaturas mayores de 550°C el eje b se contrae y el eje a crece. En 700°C los parámetros a y b se vuelven iguales formándose así la estructura tetragonal.

Esta transición es un efecto combinado de desorden y pérdida de oxígeno (Beyers et al 1987), que al parecer ocurre en los planos Cu(1) de la estructura. La verificación de este hecho no

puede ser llevada a cabo mediante la técnica de rayos X. Ante esto una de las técnicas más útiles es la de difracción de neutrones, que no solamente nos proporciona información sobre la estructura cristalina, sino que puede presentarnos información precisa sobre la posición de los átomos (en particular la del oxígeno).

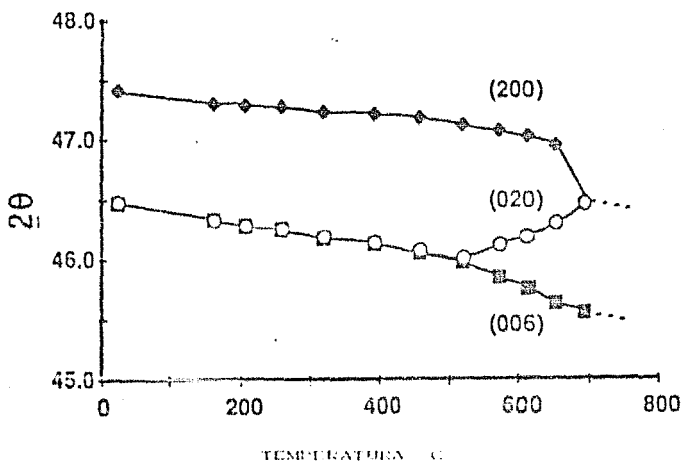


FIG.10. EVOLUCION DE LOS PARAMETROS A Y B CON LA TEMPERATURA OBTENIDOS POR DIFRACCION DE RAYOS X (Tomado de Beyers et al.1987).

En la determinación de las posiciones del oxígeno, se encuentra que éstos forman una cadena unidimensional Cu-O-Cu, paralela al eje b ortorrómbico (Jorgensen et al.1987). La transición ortorrómbica a tetragonal ocurre cerca de los 700°C.

Las vacancias son observadas en los sitios $(1/2,0,0)$, $(0,1/2,0)$, y la desocupación de estos sitios por oxígeno es continua a medida que la temperatura crece.

Esto hace que los estados de oxidación del cobre, que son

átomos vecinos a estos oxígenos sean de suma importancia.

De hecho para una cantidad de oxígeno de 6.5 el cálculo estequiométrico predice una valencia $2+$ para el cobre. Para una cantidad de oxígeno $\delta = 6.9$ el mismo cálculo obliga al cobre a una valencia mixta $2+$ y $3+$. La coincidencia que tiene este balance estequiométrico con la transición de la estructura ortorrómbica a tetragonal, confiere una especial importancia a éstos estados de oxidación. (Johnston et al. 1987)

Así, podemos concluir que solamente los oxígenos de las cadenas de Cu-O son susceptibles de emigrar ó desordenarse (Fig 11), y este hecho por una causa aún desconocida es de gran importancia para la superconductividad.

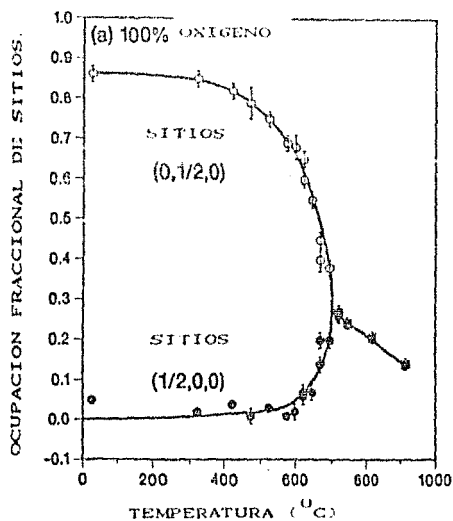


FIG.11 POSIBILIDAD DE OCUPACION DE LOS SITIOS $(1/2, 0, 0)$ Y $(0, 1/2, 0)$ EN FUNCION DE LA TEMPERATURA (Tomado de Jorgensen et al. 1987).

Experimentos de XPS. (x ray photoelectron spectroscopy)

Uno de los hechos que más se manejan dentro de la literatura, es atribuir a los planos del Cu (efecto bidimensional) ó a las cadenas Cu-O (efecto unidimensional) una alta responsabilidad en el mecanismo de la superconductividad. Dentro de este marco de hechos, resulta evidente que el estado de valencia del Cu es fundamental en cualquier teoría que quiera darle una particular importancia a estos planos ó cadenas de Cu-O.

Una de las técnicas más útiles para descubrir estados de oxidación es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Actualmente, se sabe (Ihara et al. 1987) que para el compuesto 1:2:3 las bandas del itrio y del bario, están bastante alejadas del nivel de Fermi, lo que sugiere que no son los electrones de estos elementos los que pueden aparearse y formar pares de Cooper. (Fig. 12)

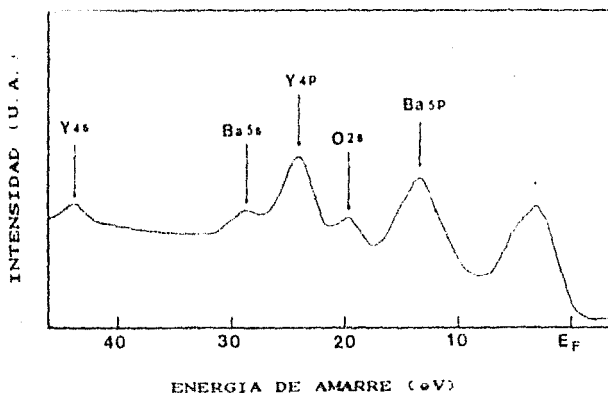


FIG 12 ESPECTRO DE LA BANDA DE VALENCIA DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Tomado de Ihara et al. 1987).

Para energías más altas, el espectro XPS muestra el pico correspondientes al Cu, el cual, dado su ancho, puede pensarse como formado por tres contribuciones debidas a átomos monovalentes, bivalentes y trivalentes. Esto es, si la interpretación de los resultados de XPS es confiable, entonces el compuesto 1:2:3 tendría los tres tipos de oxidación del cobre. (Fig 13)

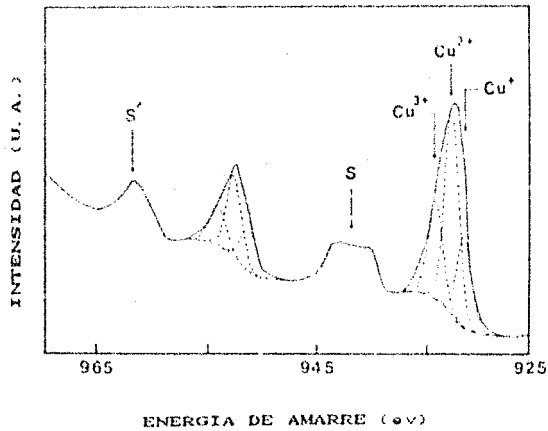


FIG.13 ESPECTRO XPS DEL NIVEL Cu 2p EN EL COMPUESTO $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Tomado de Ihara et al. 1987).

También en la Fig 13 pueden observarse los picos satélites S y S', que son una evidencia de estados libres u hoyos en los estados 3d del Cu.

La relación de estos hoyos con la superconductividad es actualmente tema de debate. (Takita 1987).

Estudios de tunelaje electrónico.

La técnica de tunelaje electrónico es una de las herramientas más útiles para conocer los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi. Desgraciadamente, debido a las características físicas

de los cerámicos superconductores (por ejemplo su alta porosidad) hacen difíciles los experimentos de tunelaje, que en principio deberían proporcionar información confiable sobre la brecha energética y sobre las excitaciones cerca del nivel de Fermi.

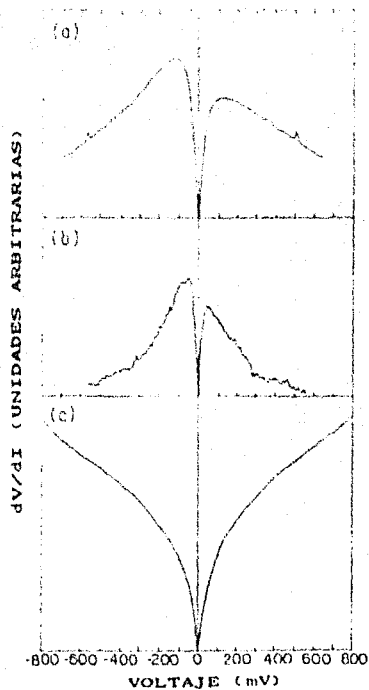


FIG.14 RESISTENCIA DIFERENCIAL (dV/dI) MEDIDA A 10.3K a) DE UNA MUESTRA GRANULAR DE Y-Ba-Cu-O EN LA DIRECCION PARALELA A LAS CARAS DEL DISCO(LA MUESTRA TIENE FORMA DE PASTILLA) b) SOBRE LA DIRECCION PERPENDICULAR A LA CARA DEL DISCO, c) DE UNA MUESTRA HOMOGENEA DE Y-Ba-Cu-O EN LAS MISMAS CONDICIONES DE a). (Tomada de Escudero et al. 1987)

A pesar de las dificultades técnicas para medir la característica voltaje contra corriente en la junta tunel, los experimentos de tunelaje electrónico (Escudero et al. 1987) para muestras con itrio, muestran excitaciones a energías de hasta de 0.5 eV, que si estuvieran relacionadas con la superconductividad, serían demasiado altas para ser debidas a fonones (Fig. 14).

En los resultados que se han obtenido sobre el valor de la brecha energética no se tienen aún valores que sean demasiado confiables debido a la dificultad intrínseca en estos materiales para hacer juntas tunel.

Estudios de sustitución en el compuesto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

En los estudios de sustitución realizados en los nuevos superconductores cerámicos, se ha buscado comprender el mecanismo de la superconductividad, forzando la variación de ciertas cantidades que se conocen como muy importantes en la teoría. Entre éstas se pueden citar, la densidad electrónica de estados, la brecha energética, la valencia etc. Asimismo se ha forzado a la desaparición de la superconductividad en base a la inclusión de impurezas magnéticas tales como el Fe. Siendo hasta el momento de gran interés la relación del magnetismo y la superconductividad en estos materiales.

Hasta la fecha se ha sustituido al itrio por la totalidad de las tierras raras, y al cobre por una gran parte de los metales de transición.

En el primer caso se encuentra que los compuestos del tipo $K1-Ba2-Cu3-O7-\delta$; donde K son todas las tierras raras excepto Ce, Pr y Tb pueden funcionar como superconductores con aproximadamente la misma temperatura crítica. (Fig 15). (Takagi 1 et al. 1987; Xiao 1 et al. 1987). La razón por la cual algunas tierras raras no funcionan, a pesar del gran parecido químico que tienen entre sí, no se ha aún solucionado; aunque probablemente la diferencia se

deba a la preferencia del Ce, Pr, y Tb por adoptar un estado de oxidación de 4+ en lugar del 3+ observado para las otras tierras raras.

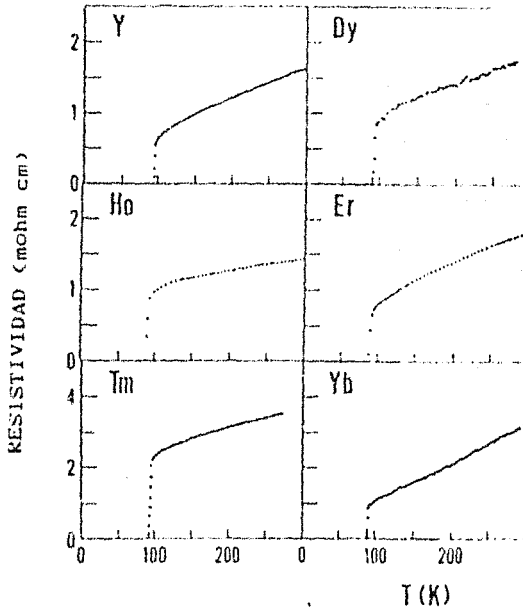


FIG.15 CURVAS DE RESISTENCIA CONTRA TEMPERATURA PARA EL COMPUESTO $R_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ DONDE R = Y, Ho, Tm, Dy, Er, Yb (Tomado de Takagi et al. 1987).

Un hecho importante es que la temperatura crítica no se ve afectada por la sustitución del itrio por otras tierras raras a pesar del fuerte magnetismo asociado a Gd, Er y Ho.

En los experimentos de sustitución del cobre por metales de transición (Xiao et al. 1987), se ha encontrado una disminución general de la temperatura crítica (para 10% de sustitución). Sin

embargo, no todos los metales de transición son igualmente dañinos a la superconductividad. La influencia negativa de estos metales ordenada de menor a mayor, corresponde a los siguientes elementos, Cr, Ti, Ni, Fe, Co, Zn. (Fig. 16).

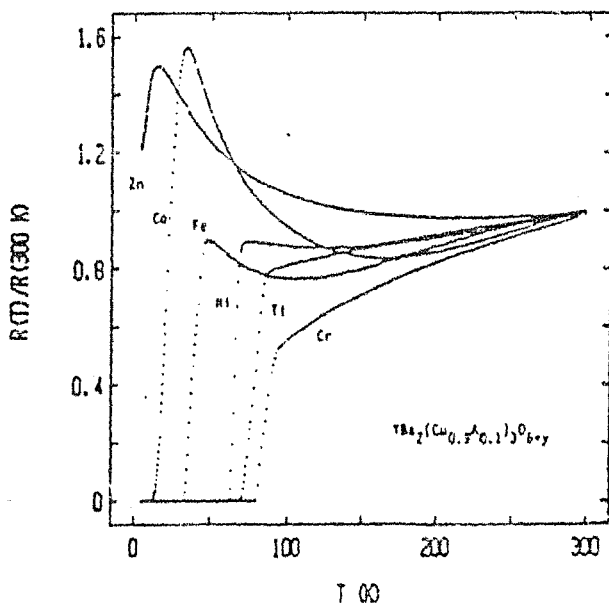


FIG.16 CURVAS DE RESISTENCIA (NORMALIZADA) CONTRA TEMPERATURA EN EL COMPUESTO $YBa_2(Cu_{0.99}A_{0.01})_3O_{6+y}$ DONDE A= Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Zn (Tomado de Xiao et al 1987).

En esta serie se aprecia una cierta correlación entre el número de ocupación en la capa 3d y la afectación de la temperatura crítica, correspondiendo a los átomos con menos electrones 3d la menor influencia, y a los átomos con aproximadamente la mitad de la capa 3d llena la máxima influencia. Es interesante notar que la influencia del Fe, que es magnético, es menor a la del Zn, que no lo es. No obstante que la

sustitución sobre los sitios de Cu si tiene una marcada influencia sobre la temperatura crítica, no es claro cual es el papel del momento magnético de la impureza en la depresión de esta temperatura.

Los estudios particulares de la influencia del Fe sobre la superconductividad en el sistema Y-Ba-Cu-O no han contestado aún esta pregunta. Lo que hasta el momento se conoce es lo siguiente:

Si se parte del sistema $Y_1Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ y se hace variar el valor de x desde 0 hasta 0.08 se encuentra, por el método de difracción de rayos X, un cambio suave de los parámetros de red (Fig.17). Esta transición de una fase tetragonal hacia una ortorrómbica se produce para una concentración cercana a $x = 0.02$.

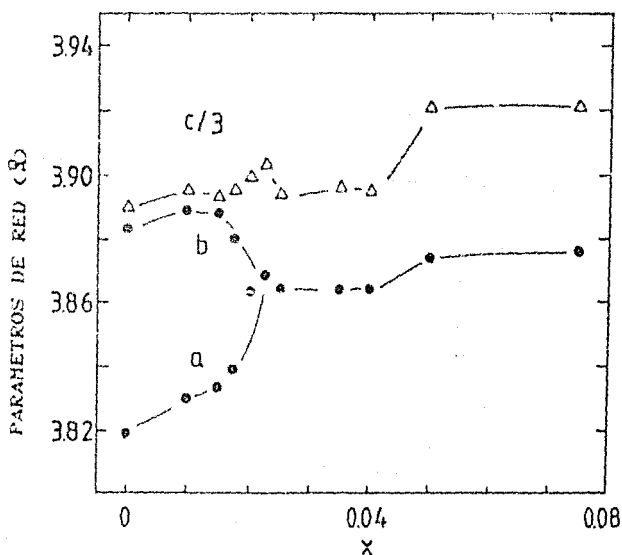


FIG.17 PARAMETROS DE RED DEL COMPUESTO $Y_1Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ A TEMPERATURA AMBIENTE CONTRA CONCENTRACION DE FE X. (Tomado de Maeno et al. 1987).

La medición de oxígeno, por el método iodométrico, en estas muestras revelan una ligera variación del contenido de oxígeno para el caso en que éstas sean ortorrómbicas o tetragonales. En el primer caso con $x=0.016$, $\gamma-\delta = 6.93 \pm 0.02$, en el segundo con $x=0.035$, $\gamma-\delta=6.78 \pm 0.02$. (Haeno et al. 1987). Estudios análogos llevados a cabo con difracción de neutrones confirman estos datos y muestran que la ocupación de oxígeno en en la estructura no presenta grandes cambios respecto a la fase oxigenada y sin contaminar. Por lo tanto, la estructura tetragonal generada por inclusión de Fe, es diferente a la formada por deficiencia de oxígeno (Kimball et al. 1987).

Los estudios de espectroscopía Mossbauer muestran que los sitios de ocupación del Fe son los del Cu(1) y Cu(2). Al parecer si x es pequeña, entonces el sitio escogido es Cu(1). Asimismo la dependencia con la temperatura de la fracción Mossbauer indica que el Fe esta fuertemente ligado a la estructura (Kimball et al. 1987). Resultados parecidos, llevados a cabo con algunas muestras de este trabajo, confirman estas apreciaciones (Gómez et al. 1987).

CAPITULO III.

Impurezas de Fe en óxidos superconductores.

ESTUDIO EN EL SISTEMA $Y_{1-x}Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$.

Es un hecho común en la Física, cuando se descubre un nuevo fenómeno ó se encuentra algún comportamiento que la teoría no predice, tratar de entenderlo en base a la teoría ya conocida con algunas modificaciones. En el caso de estos nuevos superconductores cerámicos, muchas preguntas surgen al tratar de comparar lo que sucedía con los antiguos superconductores y lo que sucede con los nuevos. Sin embargo, esta búsqueda apenas comienza, y el objetivo de este estudio es investigar el efecto de impurezas magnéticas en la superconductividad de estos nuevos materiales.

Cabe aclarar que los experimentos de sustitución de Cu por Fe, realizados en este trabajo, no intentan aumentar la temperatura crítica de transición, sino investigar posibles interacciones magnéticas en el material y ver su repercusión en la temperatura crítica. Se ha encontrado que tanto la inclusión de Fe como la pérdida de oxígeno tienen efectos similares sobre la temperatura crítica. No obstante, se intentan distinguir los efectos individuales manteniendo la cantidad de oxígeno como un parámetro constante.

3.1) METODO EXPERIMENTAL.

PREPARACION DE COMPUESTOS.

Cuando se comenzaron a fabricar los compuestos superconductores de alta T_c , se creía que los métodos utilizados eran sumamente importantes e incluso su divulgación era escasa, al irse ampliando el estudio termodinámico de la reacción, se encontró el tratamiento térmico ideal. En base a éste una gran parte de los procedimientos reportados en la literatura resultaron ser casos particulares. Algunos de los detalles importantes que es

necesario conocer al aplicar cualquiera de los métodos reportados son los siguientes: (para el compuesto 1:2:3)

-Si se usa carbonato de bario como uno de los componentes primarios, es necesario recordar que la disociación de éste desprendiendo CO_2 esta aproximadamente garantizada a una temperatura cercana a 900°C .

-Se alcanza la sinterización de los polvos (determinante de la resistencia mecánica del material) a una temperatura cercana a 950°C .

-La máxima absorción de oxígeno se alcanza a 450°C (A.Manthiram et al. 1987)

A partir de lo antes dicho, resulta claro, que es necesario someter a la mezcla de óxidos a una temperatura cercana a 950°C durante un tiempo lo suficientemente largo para que la reacción tenga lugar. Experimentalmente hemos estimado que a partir de 3 hrs. de reacción el material ya presenta una alta temperatura crítica, pero evidentemente mientras mayor sea el número de horas de tratamiento una cantidad mayor del compuesto reaccionará.

Cabe aclarar, que en el momento en que este trabajo se inició, aún no se tenía la información sobre el tratamiento de oxigenación idóneo. Así vemos que en una parte de este trabajo se realiza una oxigenación a 1000°C , lo que es totalmente inadecuado a la luz de la nueva información. Debido a ésto, los resultados para esas muestras son muy cautelosos, intentando en lo posible sólo dar los resultados en donde la temperatura de oxigenación no sea un factor importante.

Las muestras estudiadas fueron obtenidas a partir de los compuestos primarios Y_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 y BaCO_3 con pureza 4N. Se

elaboraron dos lotes de muestras cuya composición nominal es $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-δ}$.

Lote 1

Concentración de Fe $x=0.3, 0.126, 0.0626, 0.0126$

Una vez pesados, los polvos de los compuestos básicos se mezclaron hasta lograr la homogeneidad. Las muestras fueron comprimidas a baja presión dándoles la forma de pastilla de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Los polvos pastillados fueron colocados en un soporte de platino, y se les dió el tratamiento térmico descrito a continuación:

Las muestras fueron recocidas y sinterizadas a 950 °C en aire durante 18 horas. Una parte de ellas fue templada en nitrógeno líquido desde 950°C. La otra fue oxigenada a 450°C por 5 hrs. y enfriadas al contacto con el aire.

Para oxigenar las muestras, éstas se colocaron en un tubo de cuarzo cerrado de uno de sus extremos y con un flujo constante de oxígeno.

Lote 2

Concentración de Fe $x= 0.126$

Las muestras, una vez pesadas, mezcladas y pastilladas tal y como se hizo en el lote 1 . fueron sometidas al tratamiento térmico siguiente:

- a) 2.5 horas a 950°C sin oxígeno.
- b) 3 horas a 950°C con oxígeno.
- c) h horas a 1000°C en atmósfera rica en oxígeno.

En el paso c) se tuvieron los siguientes valores de h:

$h(\text{hrs})=0, 1, 1.15, 2, 2.20, 4$

El tratamiento con oxígeno fue hecho de manera análoga al del lote 1. Las muestras fueron enfriadas sacandolas directamente del horno.

MEDICION DE TEMPERATURAS CRITICAS.

Las temperaturas críticas de las muestras fueron medidas a partir de curvas de resistencia contra temperatura. Las medidas fueron hechas en una configuración de cuatro terminales, con un puente de impedancias (Barras-Provence) que funciona bajo el régimen de corriente alterna. Los contactos fueron colocados en la muestra utilizando pintura de plata. La mínima resistencia que puede ser medida es de 1×10^{-6} ohms. Los datos fueron tomados en forma automatizada utilizando una computadora (HP-9845B). Las medidas fueron tomadas en forma continua a una velocidad de 4.8K/min., empleando un refrigerador de ciclo cerrado cuyo límite inferior de temperatura es 10K. La temperatura fue sensada con un termopar de cromel - oro dopado con Fe, teniéndose una resolución de 0.1K.

DETERMINACION ESTRUCTURAL.

La estructura se caracterizó con la técnica difracción de rayos X por el método de polvos, usando un difractómetro automático (Siemens D-500), con radiación Cu- α y un monocromador a la entrada del detector. (para una mayor discusión del método, ver el apéndice 1)

La medición de las distancias interplanares se hizo introduciendo un patrón interno de NaCl utilizando un paso angular de 0.01 grado con un tiempo de medida de 8 seg. por paso.

Antes de introducir el patrón interno de NaCl, éste fue deshidratado de forma de tener mayor precisión en la medida.

Al examinar las desviaciones observadas en los valores de la distancia interplanar, ante repetidas mediciones de una misma muestra, éstas fueron siempre del orden de milésimas de angstrom.

EL plano escogido como referencia en el cloruro de sodio, fue el (220) que corresponde a una distancia interplanar de 1.994 Å, y cuya intensidad relativa respecto al máximo es de 55/100. Este plano puede resolverse perfectamente de los de la estructura de la

perovskita cuyas distancias interplanares son \sim 1.948 y 1.932 para los planos (006) y (200) ; los cuales proporcionan de manera inmediata los valores de los parámetros a b y c de la estructura.

Es necesario aclarar, que la estructura no cambia por la inclusión de Fe, y esto permite identificar los planos como si se trataran de la estructura 1:2:3. Esto fue posible dado que en ningún caso se observó la presencia de otros compuestos en forma precipitada. Es decir, dentro de la incertidumbre que proporciona la técnica de difracción de rayos x, las únicas fases observadas fueron las correspondientes a las estructuras tetragonal y ortorrómbica del compuesto 1:2:3.

3.2 RESULTADOS

Los estudios de sustitución atómica tienen como uno de sus objetivos, el intuir la importancia de los átomos constituyentes en un material, en relación con algún fenómeno dado. Al relacionar la sustitución de cierto átomo con un determinado cambio de comportamiento en el material, estamos en proceso de entender el fenómeno en cuestión.

En este trabajo, se investigó la influencia de la sustitución del Fe en el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Debido a esta sustitución se observaron cambios tanto en la temperatura crítica de transición, como en los parámetros de red asociados a las diversas concentraciones de Fe utilizadas. En base a la información obtenida, se pretende especular respecto a la importancia del cobre en el proceso de la superconductividad en este tipo de materiales, así como discutir la depresión de la superconductividad debida a impurezas magnéticas en estas cerámicas.

Los resultados obtenidos en esta investigación pueden dividirse en dos grandes grupos. En el primero de ellos se estudia el efecto de la sustitución de Fe en el cerámico superconductor,

cuando éste se encuentra en condiciones óptimas de oxigenación. El segundo se refiere a este mismo efecto en el caso en que las muestras se encuentren deficientes en oxígeno.

Una gran parte de los resultados aquí expuestos han sido recientemente publicados y están reproducidos en el apéndice 2. Este muestra de manera concisa los principales resultados de esta investigación.

EFFECTOS DE LA SUSTITUCION DE FE EN MUESTRAS OXIGENADAS.

Al elaborarse muestras con distintas concentraciones de Fe en condiciones idénticas de oxigenación, estamos en posición de examinar el efecto exclusivo del Fe sobre el sistema superconductor Y-Ba-Cu-O.

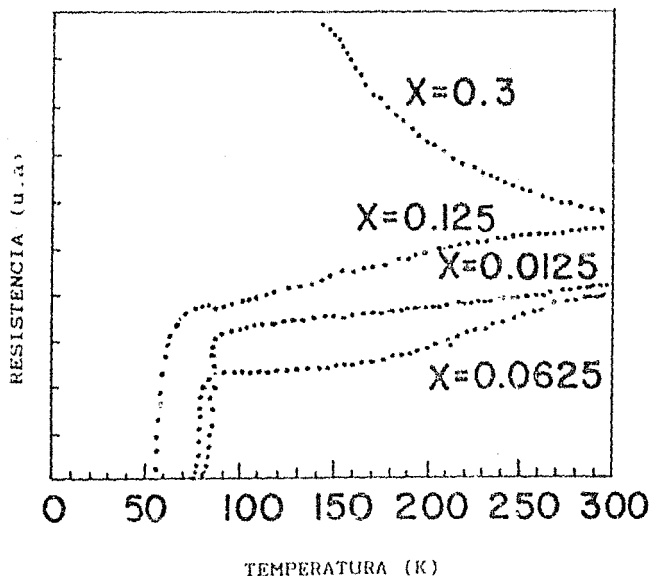


FIG 18 VARIACION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA CONTRA LA TEMPERATURA PARA DISTINTAS CONCENTRACIONES EN MUESTRAS OXIGENADAS.

Los resultados de las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura (Fig. 18), muestran el efecto del contenido de Fe en la temperatura crítica. La concentración de Fe para la cual el material deja de ser superconductor es menor que $x=0.3$ pero mayor a $x=0.125$. La forma de las curvas indica un comportamiento de tipo metálico, excepto para la muestra no superconductor, la cual exhibe un comportamiento semiconductor. En estos materiales, el comportamiento metálico es una evidencia empírica de una oxigenación cercana a la óptima.

Como puede observarse en la Fig.19 los difractogramas correspondientes a las muestras con concentraciones de Fe en el intervalo $x=0.0125$, hasta $x=0.3$ exhiben una estructura idéntica al compuesto original. Esto es, los difractogramas no muestran fases precipitadas, y solo aparecen los picos correspondientes a las fases puras, tetragonal ó ortorrómbica, del sistema 1:2:3 con itrio.

La evidencia anterior obliga a pensar en la sustitución de algún átomo de la estructura por los átomos de Fe. La semejanza química hace a los sitios del cobre como los idóneos para esta sustitución. Sin embargo, existen dos sitios no equivalentes de cobre en la estructura. El primero de ellos está situado entre los planos del bario, estos sitios se conocen como Cu(1), el segundo se encuentra entre los planos del bario y del itrio, a éstos se les conoce como sitios Cu(2). Elegir entre cual de los dos posibles lugares del cobre es escogido por el Fe, es una pregunta que será discutida al final de esta sección.

De la relación entre las intensidades y posiciones angulares de los picos correspondientes a los planos (200) y (006)+(020) de la Fig. 20, se hace evidente la transición de una fase ortorrómbica hacia una tetragonal para una concentración nominal de $x=0.0625$. Es decir, en el caso ortorrómbico al ser el parámetro b un submúltiplo del parámetro c, se forma un doblete cerca de la

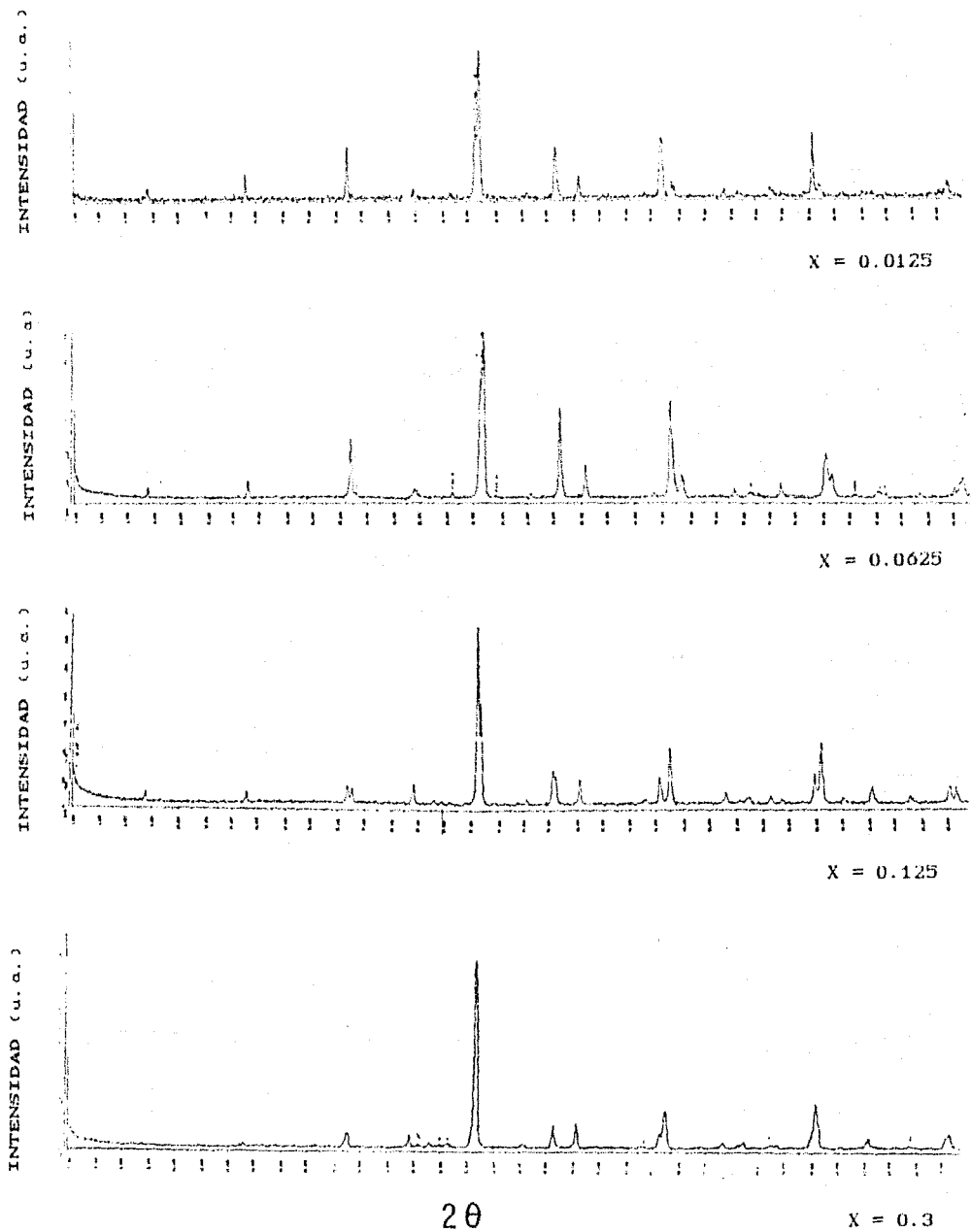


FIG 19 DIFRACTOGRAMAS PARA MUESTRAS CON DIFERENTE CONCENTRACION DE FE. (MUESTRAS OXIGENADAS).

posición angular de 46° constituido por la reflexión del plano (200) y de la suma de los planos (006) y (020), resultando ser éste último el más intenso. Para el caso tetragonal se tiene la relación de intensidades opuesta, el pico intenso está formado por la suma de los planos (200), (020) y el pico menos intenso por el plano (006). En resumen, la relación que guardan las intensidades del doblete formado por los planos (200) y (006)+(020) discrimina entre dos de las posibles fases del compuesto 1:2:3 con itrio.

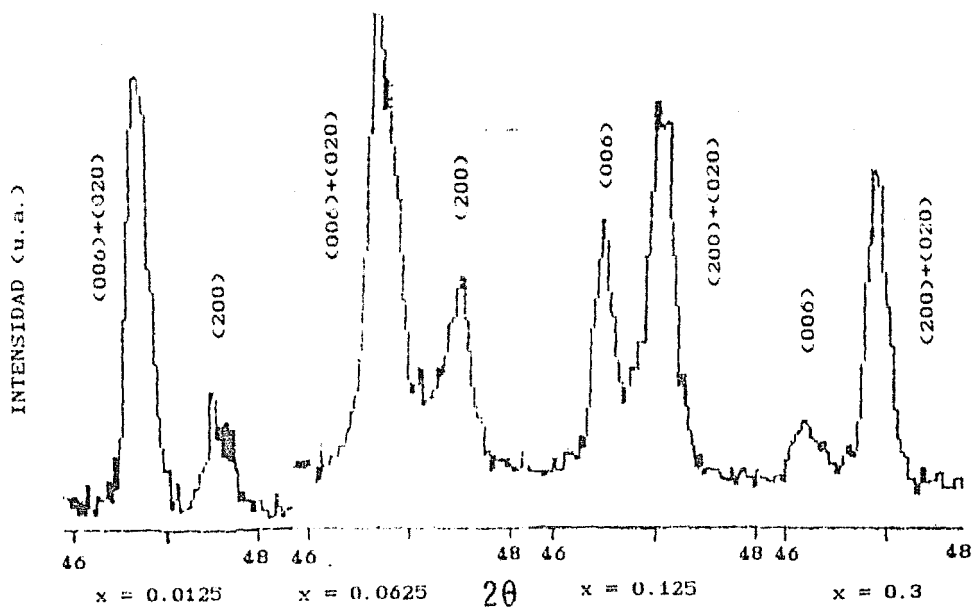


FIG. 20 AMPLIACION DE LOS PLANOS (2, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 6) EN DIFRACTOGRAMAS DE MUESTRAS OXIGENADAS.

La evolución de los parámetros de red en función de la concentración de Fe se muestra en la Fig. 21. En ésta se observa que el parámetro c de la estructura no varía con la concentración. El valor de este parámetro es el correspondiente al de la fase ortorrómbica del compuesto puro. Es decir, el parámetro c no se ve afectado por la inclusión de Fe en muestras oxigenadas.

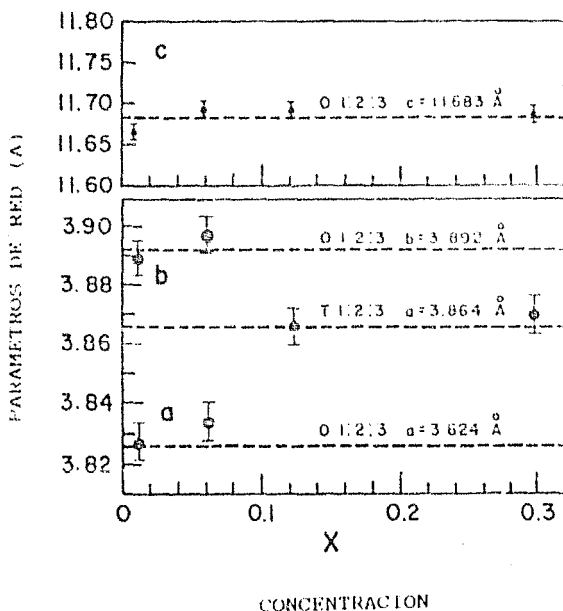


FIG 21 VARIACION DE LOS PARAMETROS DE RED CON LA CONCENTRACION DE FE PARA MUESTRAS OXIGENADAS.

Los parámetros a y b se hacen iguales para una concentración cercana a $x=0.0625$, formandose así la fase tetragonal. El parámetro de ésta corresponde al medido en la fase tetragonal del compuesto 1:2:3 sin contaminar. De esta manera se tiene una

estructura que es una mezcla de los parámetros del compuesto puro en sus fases tetragonal y ortorrómbico.

Es un hecho a notar de los resultados arriba mencionados, la suposición tácita de contar con una cantidad de oxígeno constante en cada una de las muestras estudiadas. Sin embargo, ésto pudiera ser una suposición demasiado fuerte. Es decir, a pesar de que todas las muestras tienen las mismas condiciones de oxigenación, nada se sabe acerca de como cambia la avidéz de oxígeno cuando sustituimos al Cu por el Fe. De este modo, la comparación entre cambios estructurales en función de la concentración de Fe, no necesariamente involucra una cantidad de oxígeno constante. (aunque sea nuestra suposición así pensarlo).

Los resultados reportados por Maeno han revelado que los compuestos con Fe, tienen en principio, tanto oxígeno como la fase ortorrómbica del compuesto 1:2:3 con itrio. Esto permite considerar a la fase tetragonal formada con impurezas de Fe como una estructura distinta en origen a su correspondiente del compuesto puro. Es decir, mientras la primera debe su origen a la inclusión de Fe "manteniendo" una concentración de oxígeno constante, la segunda se forma debido a deficiencias de oxígeno en el plano Cu(1).

Por otro lado, la concentración de Fe tolerada por el compuesto, antes de perder su carácter superconductor, es muy grande. Baste recordar que el 1% de gadolinio en lantano es suficiente para inhibir totalmente la superconductividad, mientras que en estos cerámicos se tiene que llegar al 10% de sustitución de cobre para inhibir el proceso.

RESULTADOS DE LA INFLUENCIA DEL FE EN MUESTRAS TENPLADAS.

Al templar las muestras desde 950 °C se obtiene la fase estable de alta temperatura. Esta fase no es superconductora y posee una estructura tetragonal. La importancia de estas muestras

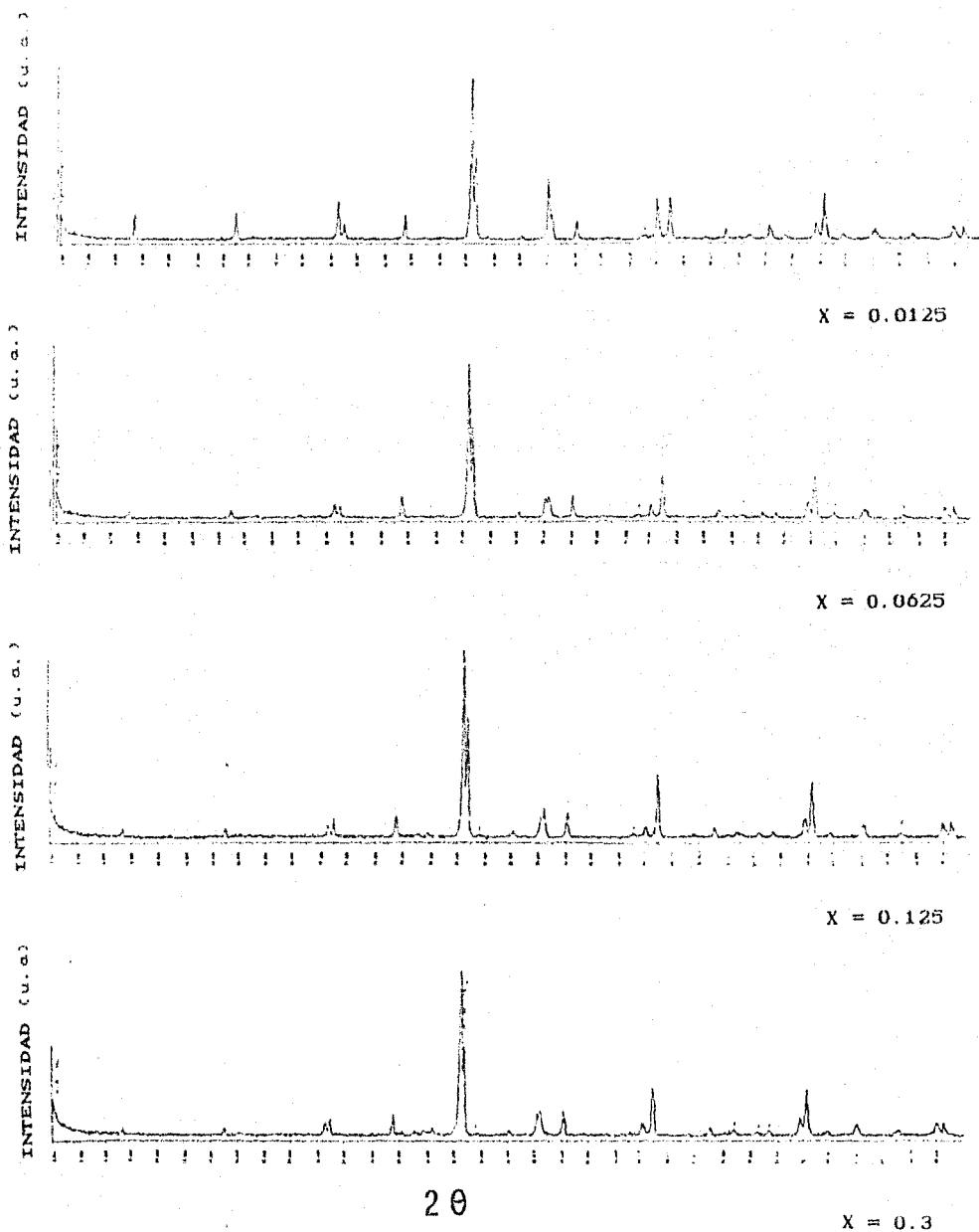


FIG. 22 DIFRACTOGRAMAS PARA MUESTRAS CON DIFERENTE CONCENTRACION DE FE (MUESTRAS TEMPLADAS).

radica en discriminar los efectos combinados tanto del hierro como del oxígeno. Esto es, al relacionar los parámetros de red de las muestras oxigenadas, para una cantidad de Fe constante, con los correspondientes a las templadas a la misma concentración, es posible observar el efecto del oxígeno separadamente al del hierro.

Los difractogramas tomados para las concentraciones de Fe en el intervalo de $x=0.0125$ hasta $x=0.3$ (Fig.22) muestran la existencia de una sola fase, que corresponde a la tetragonal de alta temperatura del compuesto 1:2:3 con itrio. En el límite de resolución del equipo, no se observa ningún tipo de segregación de compuestos con Fe, por lo que se infiere la sustitución en la estructura.

La amplificación de la zona correspondiente a la región angular entre 46° y 48° muestra la relación de intensidades del doblete esperado para el caso tetragonal. (Fig.23)

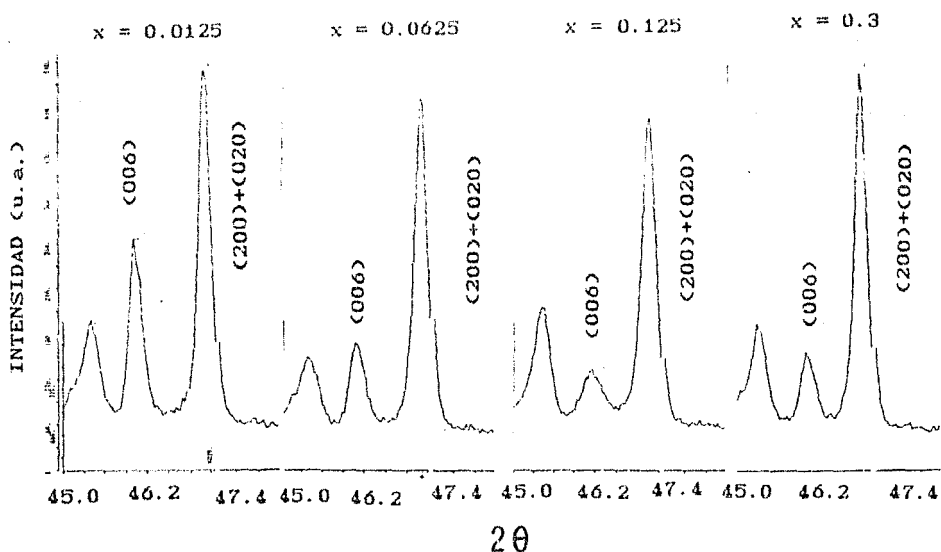


FIG. 23 AMPLIACION DE LOS PLANOS $(2,0,0)$, $(0,2,0)$, $(0,0,6)$ EN DIFRACTOGRAMAS DE MUESTRAS TEMPLADAS.

La evolución de los parámetros de red en función de la concentración de Fe (Fig. 24) muestran que el parámetro c es, para una concentración de $x=0.0125$, muy parecido al de la tetragonal sin impurezas, evolucionando hacia valores menores al irse incrementando la concentración de Fe. Resulta así evidente que la presencia de Fe hace contraer la estructura. Esto es, dadas las mismas condiciones de templado, se tienen valores cada vez menores del parámetro c para concentraciones crecientes de Fe. Por otro lado, el parámetro a no sufre cambios ante este mismo incremento.

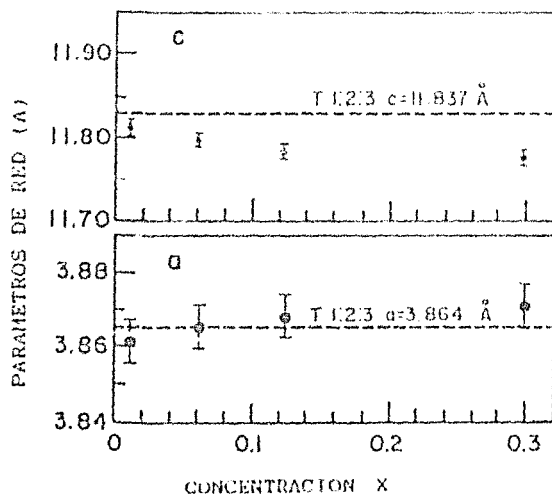


FIG. 24 VARIACION DE LOS PARAMETROS DE RED CON LA CONCENTRACION DE FE PARA MUESTRAS TEMPLADAS A NITROGENO LIQUIDO DESDE 950 C.

INFLUENCIA DE LA OXIGENACION BAJO UNA CONCENTRACION DE FE CONSTANTE.

Si se mantiene la concentración de Fe constante ($x=0.125$) y se hacen variar los tiempos de tratamiento térmico en oxígeno a

1000°C, se observan importantes cambios en la temperatura crítica de transición.

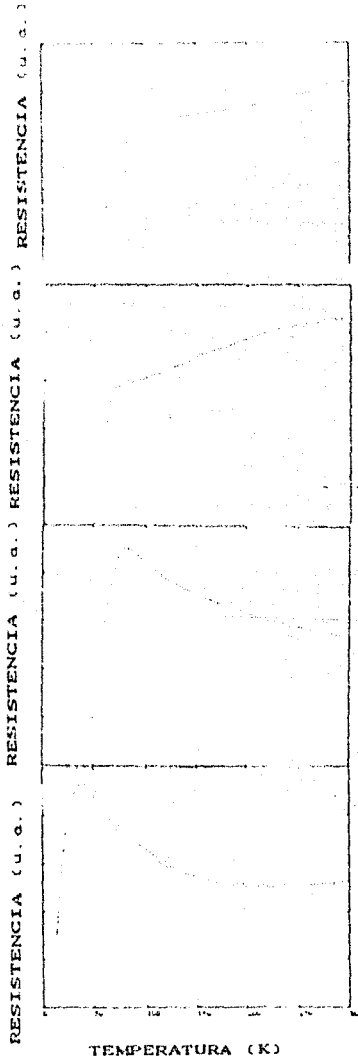


FIG. 25 VARIACION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA CONTRA LA TEMPERATURA PARA $x=0.125$.

Las medidas de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, muestran un gran intervalo de variación. Las temperaturas críticas de transición pueden ser tan altas como 70K, ó llegar al nivel de no presentar superconductividad. Las formas de las curvas muestran, en algunos casos, una evidente pérdida de oxígeno. (Fig.25)

Los difractogramas presentan, como en el caso de las muestras templadas, una estructura tetragonal. Esta tetragonalidad no parece depender grandemente de la temperatura crítica. Una ampliación de la zona angular de 46° para muestras con diferente T_c se ilustra en la Fig.26, en ésta puede apreciarse la similitud del espectro, a pesar del gran rango de temperaturas críticas consideradas. Asimismo no se observan restos de fases segregadas.

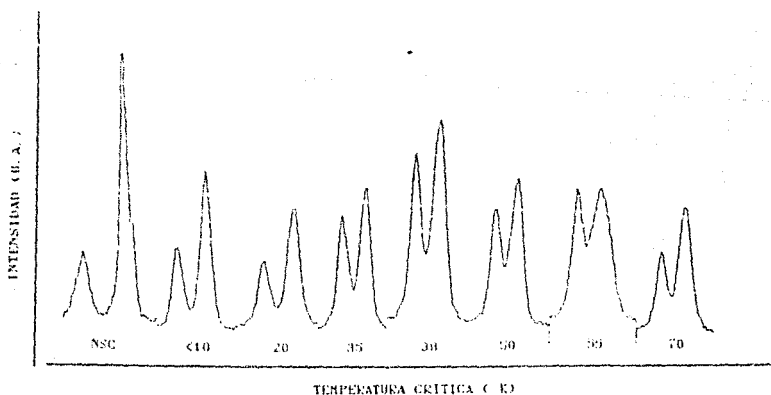


FIG.26 AMPLIACION DE LOS PLANOS $(2,0,0)$, $(0,2,0)$, $(0,0,6)$ EN DIFRACTOGRAMAS CON CONCENTRACION DE FE $x=0.125$ PERO DISTINTAS TEMPERATURAS CRITICAS.

La evolución de los parámetros de red (Fig.27), presenta al parámetro a como invariante respecto a T_c . (Incluso para una

muestra no superconductor). Este parámetro es semejante al que posee la celda tetragonal reportada por Steinfink como deficiente en oxígeno. Esto significa que el parámetro a de la perovskita no se ve afectado aunque el contenido de oxígeno, que suponemos responsable de los cambios en T_c , disminuya ó se desordene. El parámetro c , para temperaturas críticas mayores de 20K, no cambia, manteniendo un valor semejante al de la fase ortorrómbica del compuesto puro, para valores menores, se observa una tendencia hacia el valor c de la fase tetragonal del sistema 1:2:3 con itrio.

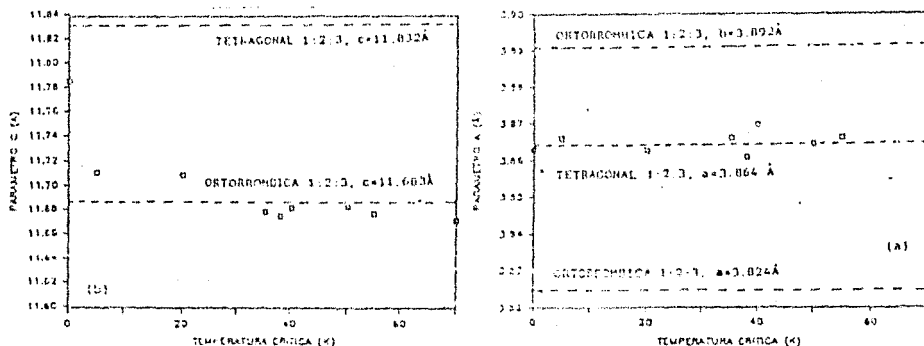


FIG 21 VARIACION DE LOS PARAMETROS DE RED CONTRA TEMPERATURA CRITICA ($x=0.125$) PARA DISTINTOS TRATAMIENTOS TERMICOS.

3.3 DISCUSION.

La impurificación por Fe en el sistema 1:2:3 con itrio ha sido ya estudiado por otros autores tal como se señaló en el capítulo II. La evidencia experimental que actualmente existe coincide en aceptar la inclusión del Fe en la estructura, específicamente en los sitios del cobre. Aún no existe acuerdo

respecto a cual de los dos sitios posibles del cobre, son ocupados por el Fe. Creemos que existen suficientes argumentos para pensar en los sitios de Cu(1) como los más indicados. Un posible argumento es el siguiente:

Si el Fe ocupara los sitios Cu(2), estaría sustituyendo a un átomo cuyo estado de valencia es $2+$. Siendo que el Fe acostumbra actuar con valencia $3+$, por compensación de carga, un sitio de oxígeno debería crearse en la vecindad de éste. El sitio más cercano corresponde al plano del itrio. Sin embargo, la inclusión de un átomo de oxígeno en ese lugar alargaría el parámetro c , lo cual no se observa (Fig. 21). El siguiente sitio, que no provoca un alargamiento en el eje c , es el que corresponde a las vacancias de oxígeno localizadas en el plano Cu(1); pero éstas se encuentran demasiado lejos para ser tomadas en cuenta, no obstante algunos autores insisten en esta posibilidad (Oda et al. 1987).

Otro argumento en favor de la ocupación cuando menos parcial del Fe en los sitios Cu(1) es el siguiente:

Como se muestra en la Fig. 24 el eje c disminuye conforme el contenido de Fe aumenta. Por otra parte, este mismo eje disminuye con la oxigenación. Esto es, en el compuesto 1:2:3, el parámetro c de la fase ortorrobica es menor que el de la fase tetragonal. Por lo tanto, es de esperarse un efecto aditivo de las contribuciones del oxígeno y del fierro en la disminución del eje c , lo cual no se observa (Fig. 21). Cabe señalar, que la contribución aditiva supone una independencia de los efectos reductivos del fierro y del oxígeno. Esta suposición no sería válida si existiese un efecto de proximidad de los átomos de oxígeno y del fierro involucrados. Lo cual pudiera suceder en los sitios de Cu(1), pero difícilmente en los sitios de Cu(2).

Parece entonces, más probable la ocupación del Fe en los sitios Cu(1). Lo cual estaría de acuerdo con los resultados de espectroscopía Mossbauer en este sistema. (Gómez et al.

1987). (Kimball et al. 1987) en los cuales se señalan a los sitios de Cu(1) como los escogidos por el Fe para la sustitución (cuando menos a concentraciones bajas).

En resumen, los argumentos aquí expuestos descartan la posibilidad de sustitución total en sitios de Cu(2), pero una sustitución parcial es en principio posible.

Uno de los hechos más notables encontrados a lo largo de esta investigación fue descubrir el escaso efecto de la sustitución del Cu por el Fe sobre la temperatura crítica de transición en estas cerámicas. Lo único que se sabe hasta el momento, es que el mecanismo que gobierna la superconductividad en estos compuestos, es lo suficientemente complejo como para no hacer tan relevante el efecto magnético producido por el Fe. El argumento de la baja dimensionalidad de estos compuestos no explica, cuando menos de manera directa, por que una inclusión de un ión magnético como el Fe deprime tan "debilmente" la superconductividad en estos materiales. Esto es, en la sustitución del itrio por tierras raras, es de esperarse que la implantación de un ión magnético, a distancias comparables con media celda unidad, no afecten la conducción en el plano Cu(1) que es aparentemente muy importante en el proceso de superconductividad. Por el contrario, si sustituimos un átomo de cobre por uno de fierro precisamente en este plano, sería de esperarse un cambio más notable. De modo que la baja dimensionalidad del compuesto ayuda a entender la nula influencia de, por ejemplo, el gadolinio pero no la del fierro.

Es conveniente señalar tal y como ya se mencionó en el capítulo II que las inclusiones de Zn son más dañinas a la superconductividad que las de Fe. Lo cual pudiera sugerir que la disminución de la temperatura crítica que se observa, no se debe al hecho de que el Fe sea magnético, sino posiblemente a la variación de la densidad electrónica que se introduce por sustituir al Cu por el Fe, en tal caso se debería observar un

decaimiento de la temperatura crítica siempre que se disminuyera la densidad electrónica al nivel de Fermi. Todo ésto en caso de que la alta densidad electrónica fuera un hecho relevante en estos nuevos compuestos; lo cual no ésta aún confirmado. Otra posibilidad es que debido a la pequeñez de la longitud de en estos materiales, la superconductividad pudiera ser deprimida, debido a la inclusión de Fe, solo localmente. En este caso, la superconductividad desaparecería del volumen, cuando la distancia entre impurezas fuera comparable con la longitud de coherencia, lo cual parece una conjetura muy razonable para el caso del Fe, no así para el Zn. La influencia del zinc en la superconductividad para estos materiales cerámicos provoca actualmente una gran polémica.

En conclusión, se observa experimentalmente que la inclusión de impurezas (puestas en sitios de Cu) en la estructura 1:2:3 tiende a disminuir la T_c , sin existir aún ninguna regla que nos señale que impureza afecta más a la superconductividad.

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha realizado un examen sobre la influencia que tiene un ión magnético, como el hierro para la ocurrencia de la superconductividad en el compuesto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Ante la ausencia de una teoría que pueda explicar la superconductividad en estos materiales, este trabajo pretende aportar evidencias experimentales que de alguna forma pudieran ayudar a encontrar los puntos importantes que deben ser explicados por la teoría. A continuación listamos los principales resultados obtenidos en este trabajo:

-La cantidad de Fe tolerada en el sistema 1:2:3 con itrio, sin perder el carácter superconductor, es más grande de lo que podría esperarse en base a un superconductor convencional.

-La temperatura crítica varía en forma monótona decreciente con la concentración de iones de Fe. Se observa que la concentración para la cual el compuesto deja de ser superconductor es menor que $x=0.3$. Esta concentración crítica pudiera depender de la cantidad de oxígeno en la celda.

-Se encuentra un cambio en los parámetros de red dependiendo tanto de la cantidad de oxígeno en la celda, como de la concentración de Fe introducida.

-El efecto tanto del hierro como del oxígeno en los parámetros de red, es el de contraer el eje c, tanto en la estructura ortorrómbica, como en la tetragonal deficiente en oxígeno.

-Existe una concentración crítica de iones de Fe a partir de la cual la estructura pasa de ser ortorrómbica a tetragonal. Esta concentración es mayor a $x=0.0625$. De acuerdo a lo reportado por

otros autores, esta concentración pudiera ser dependiente de la cantidad de oxígeno en la celda.

-La importancia del oxígeno en estos superconductores es trascendental. Para una concentración fija de Fe, $x = 0.125$, la T_c puede ser 70K. para una oxigenación óptima, o no se presenta superconductividad, para una oxigenación pobre.

-Los sitios de ocupación del Fe en la estructura pertenecen, al menos algunos de ellos, al Cu(1). Lo cual está en acuerdo con resultados obtenidos por otros autores utilizando espectroscopía Mossbauer.

PERSPECTIVAS.

Dar perspectivas a nivel general de los superconductores cerámicos, es una tarea que no es fácil de hacer y de la cual probablemente se tengan aun muy pocas bases de juicio. Sin embargo, el estudio particular hecho en este trabajo presenta varias líneas de continuidad que se pueden proponer. Estas sugerencias, viables en el país, son las siguientes:

La medición de oxígeno en estos superconductores es un hecho relevante que no se realizó en esta investigación. Existen algunos datos citados en este estudio, que reportan la cantidad de oxígeno en estos compuestos por métodos iodométricos. Sin embargo, sería interesante conocer la evolución de la avidez de oxígeno en función de la temperatura, para lo cual un estudio de T.G.A. (Thermogravimetric Analysis) sería lo más indicado.

Otro de los aspectos que permanecen oscuros en el estudio de estos compuestos, es el relacionado con el estado de oxidación del cobre en el sistema 1:2:3 en relación con el del Fe (podría ser algún otro elemento). Para lo cual la técnica de EELS (Electron Energy Losses Spectroscopy) podría ser muy útil.

En forma general, otros tipos de mediciones como susceptibilidad magnética, absorbanza infraroja etc. podrían ser llevados a cabo para caracterizar a estos compuestos, de los que todavía se sabe muy poco.

APENDICE 1
DIFRACCION DE RAYOS X

PROPIEDADES GENERALES DE LOS RAYOS X.

El estudio estructural de esta investigación, se realizó en base a la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. La utilidad de este método y sus principios físicos serán discutidos a continuación: (una mayor discusión puede verse en Guinier 1956).

Es un hecho conocido que la longitud de onda de los rayos X es comparable a las distancias atómicas en un sólido; lo cual determina la existencia de la difracción.

Si el doble de la separación de los planos atómicos en un sólido multiplicados por el seno del ángulo de incidencia del haz, es un número entero de veces la longitud de onda del haz incidente, entonces tenemos la condición de interferencia constructiva que describe la ley de Bragg (ec. 1). Esta ley nos permite identificar a los planos cristalinos de un sólido y con ello su estructura.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{ec.1}$$

donde λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia del haz y n es un número entero.

Desde la perspectiva de los rayos X, un sólido cristalino, está constituido por una familia de planos cuya distancia y dirección determinan la difracción.

La difracción puede considerarse como una reflexión selectiva de los planos de la red gobernada por la ley de Bragg. Los ángulos que escoge la red para reflejar están determinados por la estructura cristalina. Sin embargo la intensidad de la reflexión es función del tipo de átomos involucrados. Es decir, cada familia de planos atómicos tiene asociado un número proporcional a la energía absorbida.

El coeficiente de absorción de un material dado depende fuertemente de la longitud de onda y del número atómico del elemento. En general la absorción crece si la longitud de onda crece. Es decir, mientras más energía posea la radiación más penetrante es. Sin embargo esta variación no es continua, pues existen frecuencias donde hay gran absorción de energía debida al efecto fotoeléctrico. Fuera de estas discontinuidades, se espera que el coeficiente de absorción varíe como λ^3 . Si mantenemos la longitud de onda constante y variamos el material considerado, la absorción aumenta con el número atómico y el coeficiente es proporcional a Z^3 .

Si en el material estudiado se presentan todas las orientaciones cristalinicas posibles simultaneamente, se deben emplear técnicas promedio. La técnica de difracción por el método de polvos tiene precisamente esa cualidad.

El supuesto básico en este método es que la muestra, que se va a medir, esté formada por un número muy grande de pequeños cristales de orientación arbitraria. La difracción se dará cada vez que la condición de Bragg se cumpla para una orientación particular en estos cristales.

El análisis de difracción puede hacerse por métodos fotográficos ó con ayuda de un contador. Si se utiliza éste último, el dispositivo total se denomina difractómetro.

El contador es colocado de manera de recibir los rayos difractados por la muestra en un ángulo 2θ (FIG. 1). Al desplazar el contador junto con el ángulo θ del haz incidente, se obtiene la curva de intensidad difractada en función del ángulo, lo cual corresponde a la información microfotométrica de un diagrama fotográfico de difracción. En muchos casos, se acostumbra colocar diafragmas durante la trayectoria del haz con el objeto de colimar la radiación.

En un diagrama de polvos, un pico dado está formado por la

reflexión de todos los planos del cristal que tienen la misma distancia reticular.

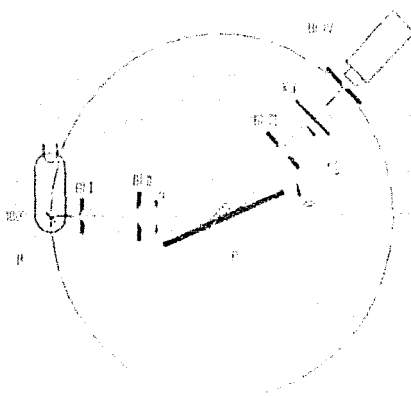


FIG.1 MONTAJE EXPERIMENTAL USADO EN EL DIFRACTOMETRO.

B FUENTE DE RAYOS X.

BIV FILTRO PARA $Cu-K\beta$

BI, II, III DIAFRAGMAS DE APERTURA.

P MUESTRA

BI, IV DIAFRAGMA DEL DETECTOR.

θ ANGULO RELATIVO.

D DETECTOR

2θ ANGULO DE DIFRACCION

El difractómetro da entonces no solo la posición de los picos de difracción sino también su intensidad.

La gran sensibilidad de los contadores, aunado a una correcta disposición del montaje geométrico permiten discriminar distancias reticulares en ordenes de centésimas de angstroms. Sin embargo, es conveniente notar que los diagramas de polvos dan información únicamente de la longitud de los vectores de red y no de su dirección. Es por ello que esta técnica es muy conveniente para medir parámetros de red, no así anisotropías en la estructura cristalina.

En las mediciones de parámetros de red efectuadas en esta investigación se utilizó el equipo Siemens (D-500), con las

condiciones de operación siguientes:

Radiación Cu- α

Diafragma a la entrada del monocromador .15^o

Diafragma de apertura 1^o

Diafragma del detector .05^o

Constante de tiempo 8 seg

Paso de 2 θ .03

APENDICE 2

Durante la elaboración de esta investigación fueron publicados en las memorias de diversos congresos los principales resultados parciales de este trabajo.

En estos reportes pueden verse de una manera más resumida los principales resultados de esta investigación.

Asimismo el trabajo de Gómez y colaboradores reportado en la referencias de esta investigación, utilizó algunas muestras hechas y caracterizadas en este trabajo.

La relación de los trabajos publicados en base a los resultados expuestos en esta tesis es la siguiente:

-ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DEL COMPUESTO $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ POR DIFRACCION DE POLVOS.

Presentado en el VII Congreso Nacional de Física de Superficies e interfases. Morelia Mich. 23-25 Sep. 1987.

-ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS SUPERCONDUCTORES $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$.

Presentado en el II Simposio Nacional de Estado Sólido. Cuernavarca, Mor. 5-8 Oct. 1987.

-X RAY STUDY OF SUPERCONDUCTING $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ COMPOUNDS.

Presentado en el Fall Meeting MRS 1987. Boston, Mass Nov 30-Dec 5

Asimismo este trabajo fue presentado en la X SLAFES celebrado en la Habana Cuba en Dic. de 1987. Sin embargo, no fue publicado en las memorias de dicho congreso.

ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL COMPUESTO
 $Y_1Ba_xCu_{1-x}Fe_xO_{7-x}$ POR DIFRACCIÓN DE POLVOS

G. González, D. Ríos-Jara y R. Escudero

Instituto de Investigación en Materiales U.R.A.M.
Apartado postal 70-360, 04510 México D.F.

RESUMEN

El compuesto $Y_1Ba_xCu_{1-x}Fe_xO_{7-x}$ (para $x=0.0125, 0.0625, 0.125$) fue sintetizado con diferentes tiempos de recocido en una atmósfera rica en oxígeno. Se obtienen distintas proporciones de fases tetragonal y ortorrómbica dependiendo de la concentración utilizada de Fe. Se encuentra un valor crítico de la concentración para la cual la estructura es tetragonal. Se hizo variar el tiempo de recocido en una atmósfera rica en oxígeno encontrándose cambios, tanto en las temperaturas críticas, como en el parámetro c de la celda.

INTRODUCCION

El estudio de los superconductores cerámicos con impurezas Fe presenta un interés teórico en la medida en que estas impurezas no destruyen la superconductividad, y además en que las variaciones que en las propiedades provocan estas inclusiones, pueden ayudar a dilucidar los mecanismos que gobiernan el proceso de superconductividad en estos materiales. Hay que recordar que las impurezas magnéticas en algunas partes por millón, destruyen la superconductividad en los superconductores tipo BCS. Esto es (Sn, Pb, In, Al, etc.), y el hecho de que en estos materiales cerámicos no lo haga parece deberse a que la estructura cristalina es altamente complicada (se puede pensar en ella como un apilamiento de tres perovskitas ver Fig 1) y a que el fenómeno de superconductividad es de baja dimensionalidad, queriendo decir con esto, que no todos los electrones libres para el proceso de conducción estarían involucrados con la superconductividad.⁽¹⁾

METODO EXPERIMENTAL

El modo de preparación de estos óxidos no parece ser tan crítico como en un principio se creía, de hecho en este trabajo se explican dos métodos diferentes sin menoscabo de las propiedades superconductoras buscadas. Para las muestras con concentraciones de Fe con $x=0.125$ se procedió de la siguiente manera:

Los compuestos Y_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , $BaCO_3$ con purezas nominales de 4N, fueron

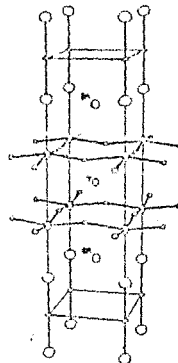


Fig.1 Estructura cristalina del compuesto $Y_1Ba_xCu_{1-x}O_7$

usados como materiales de partida, y una vez molidos mezclados y compactados a temperatura ambiente en forma de pastillas de 1 cm. de diámetro y .3 cm. de espesor, fueron recocidos a 950 °C durante 3 hrs., y sinterizados a 1000°C durante otras 3 hrs., posteriormente fue llevado a cabo un proceso de recocido a 950 °C en una atmósfera rica en oxígeno haciendo variar los tiempos de estancia desde cero hasta 4 hrs., y después templando al contacto con el aire. Para las muestras con concentraciones de Fe $x=0.0125, x=0.0625$ se usaron los mismos materiales de partida, y una vez mezclados se sinterizaron a 900 °C durante 10 hrs., y se recocieron a

parece ser el de la tetragonal deficiente en oxígeno ($a=3.06 \text{ \AA}$)¹¹⁾ y el parámetro "c" es parecido al de la fase ortorrómbica ($c=11.67 \text{ \AA}$)¹²⁾. Para $x=0.0625$ una mezcla de fases de estructuras tetragonal y ortorrómbica fue identificada, lo cual está en acuerdo a lo que parece sucederle a estos materiales cuando se incluyen impurezas de Fe¹³⁾, en los cuales existe una transición, a la fase tetragonal a partir de cierta concentración crítica, que hemos encontrado no puede ser menor a $x=0.0625$. Para concentraciones de Fe $x=0.0125$ se encuentra un patrón de difracción correspondiente al de la fase ortorrómbica de la estructura $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ que muestra que aun en este lejor de la transición tetragonal, evidenciado esto también por su alta temperatura crítica (Tc=90K). La comparación del patrón experimental con el obtenido para la fase tetragonal del compuesto $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ puede observarse en la fig(5).

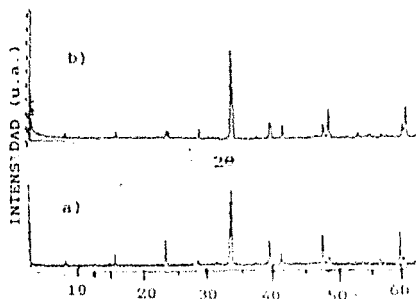


Fig.5 Comparación de los patrones de difracción para:
a) Fase ortorrómbica $x=0.0125$
b) Fase tetragonal $x=0.125$.

CONCLUSIONES

Del estudio aquí expuesto, se concluye que aunque la temperatura crítica de los óxidos superconductores se ve afectada por la inclusión de Fe, las cantidades toleradas son mucho mayores de las que soportaban los superconductores tipo BCS. Por otro lado, se notaron cambios de estructura generados por las impurezas de Fe en la perovskita original de $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ pasando de una estructura ortorrómbica para una concentración de Fe $x=0.0125$ hasta tener una estructura tetragonal para una concentración de Fe $x=0.125$.

El hecho de que la inclusión de impurezas provoquen una disminución de la temperatura crítica, y por otro lado

exista una transición a la fase tetragonal, hace pensar que es precisamente la existencia de esta fase, la que provoca la disminución de la temperatura crítica. Esto es, se sabe que el Fe entra sustitucionalmente por el Cu (estudios de espectroscopia Mössbauer así lo demuestran¹⁴⁾), por otro lado se sabe que la alta densidad de estados electrónicos es uno de los factores importantes en superconductividad de modo que si el Fe hace disminuir esta densidad de estados, es de esperarse que disminuya la temperatura crítica. Por otra parte el carácter superiónico del Fe puede no tener tanta importancia, pues se observa que cualquier impureza (magnética o no) hace disminuir la temperatura crítica en el compuesto $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$, sin embargo otro de los factores importantes que deben ser tomados en cuenta es que aparentemente el carácter superconductor en estos materiales cerámicos es de baja dimensión y esto es debido a la complejidad de la estructura cristalina que de alguna forma puede hacer que los campos cristalinos jueguen un papel importante en la transición superconductor.

Por último, se observó un cambio en la temperatura crítica dependiendo del tratamiento térmico con oxígeno. Siendo este capaz de incluso inhibir la superconductividad.

REFERENCIAS

- 1) H. Ihara, M. Hirabayashi, R. Terada, Y. Kimura, K. Matsuki, H. Okamoto, K. Boshida, F. Kawashima and R. Uzuoka Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987) 824.
- 2) Y. Maeno and T. Fujita; Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconduct. Jun. 22-26, Berkeley, Cal. 1987.
- 3) J. S. Swinea and B. Steinfink preprint.
- 4) B. Steinfink, J. S. Swinea, Z. T. Sui, H. M. Hsu and J. H. Goodenough. J. A. C. S. 1987, 109, 1448.
- 5) R. Gómez, S. Aburto, M. L. Barquina, M. Jiménez, V. Barquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R. A. Barrio y D. Ríos-Jara; enviado para su publicación a Phys. Rev. B, 1987.

1000 °C por 2 hrs., dejándolas después enfriarse lentamente en el horno hasta temperatura ambiente. Las muestras así obtenidas fueron caracterizadas midiendo las curvas de resistencia contra temperatura, y obteniendo el patrón de difracción de rayos X por el método de polvos usando un difractómetro automático (Siemens D-500), con radiación Cu-K α y un monocromador a la entrada del detector.

Las medidas de resistencia fueron hechas en una configuración de cuatro terminales con un puente multifunción (Barras Provence), de precisión de 10 μ ohms, utilizando una computadora como receptora automática de datos. Las medidas fueron tomadas en forma continua con una velocidad de 5 HV/min, empleando un refrigerador de ciclo cerrado, cuyo límite inferior de operación es 10K.

La medición de los planos cristalinos se hizo introduciendo un patrón interno de NaCl y de Li NO_3 , utilizando un paso angular de 0.01 grado con un tiempo de 8 seg. por paso.

RESULTADOS

Las temperaturas críticas de transición superconductoras (T_c), medidas en curvas de resistencia contra temperatura, dependen del contenido de hierro y de oxígeno, siendo mayor la T_c para la menor concentración de Fe (ver Fig. 2), aún así, para el compuesto con una concentración de $x=0.125$, las temperaturas críticas pueden ser tan altas como 70K.

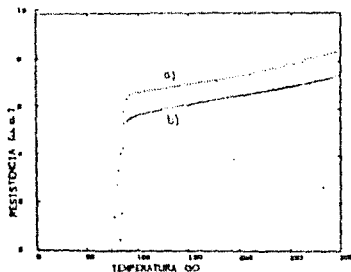


Fig. 2 Variación de la T_c con la concentración de Fe.

- a) $x=0.125$ $T_c=70K$
- b) $x=0.0125$ $T_c=80K$

[Los difractogramas tomados para las muestras con $x=0.125$ muestran un incremento regular del parámetro c de la celda unitaria a medida que T_c disminuye, y no se observó ningún cambio en el parámetro a (ver fig. 3).

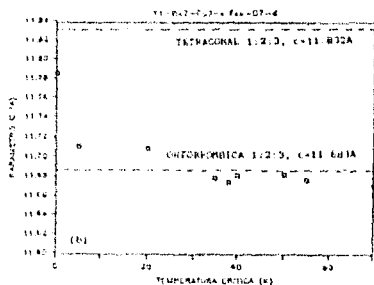
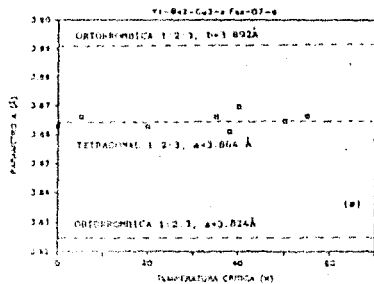


Fig. 3 Variación de los parámetros de la red para Fe $x=0.125$. (los valores T_{c50K} , T_{c-RZC} son estimados.)

Un seguimiento de la evolución con la T_c de los picos correspondientes a los planos (006), (200) es mostrado en la fig. (4).

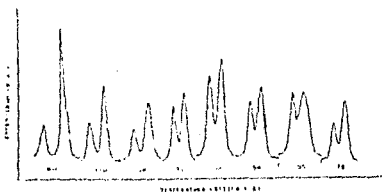


Fig. 4 Evolución de los planos (006), (200) con T_c .

De la intensidad relativa de estos dobletes puede afirmarse que corresponden a una estructura de tipo tetragonal, de cuyas posiciones obtenemos valores de parámetros de red que difieren de los reportados para la fase tetragonal deficiente en oxígeno¹². Esto es, se obtiene una fase tetragonal nueva, cuyo parámetro "a"

ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS
SUPERCONDUCTORES $Y_1Ba_xCu_{1-x}Fe_2O_{7-x}$

G. González, D. Ríos-Jara, L. Banos, T. Akachi y R. Escudero
Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM
Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F.

Estudios de rayos-X por el método de polvos de compuestos superconductores $Y_1Ba_xCu_{1-x}Fe_2O_{7-x}$, con $x = 0.0125, 0.0625$ y 0.125 , muestran una evolución estructural a medida que el contenido de Fe se incrementa. Para $x=0.0125$, la estructura ortorrómbica original del compuesto $Y_1Ba_0Cu_0.9875Fe_2O_{6.9875}$ fue observada. Para $x=0.0625$, la muestra consistió de una mezcla de fases con estructuras tetragonal y ortorrómbica. Finalmente, para $x=0.125$, solo la fase de estructura tetragonal fue detectada. Esta última fue, sin embargo, diferente de la estructura tetragonal de alta temperatura del compuesto $Y_1Ba_0.125Cu_0.875Fe_2O_{6.875}$.

Las muestras estudiadas fueron obtenidas a partir de los compuestos primarios Y_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 y $BaCO_3$ (pureza 9N); los cuales fueron molidos, mezclados y compactados a temperatura ambiente para obtener pastillas de 1 cm de diámetro y 0.4 cm de espesor. En muestras con $x=0.125$, el sinterizado de las pastillas se realizó a 950 °C durante 3 hrs con 3 hrs adicionales a 1000 °C. A continuación se llevó a cabo un proceso de recocido a 1000 °C en atmósfera rica en oxígeno, durante tiempos que variaron entre 0 y 4 hrs. Finalmente, las muestras fueron enfriadas rápidamente en aire a temperatura ambiente. En muestras con $x=0.0125$ y 0.0625 , el sinterizado se llevó a cabo a 900 °C durante 18 hrs, seguido de un recocido a 1000 °C por 2 hrs. Esta vez las muestras fueron enfriadas lentamente, manteniéndolas en el horno después de haberlo apagado.

Curvas de resistencia contra temperatura fueron obtenidas con un refrigerador de ciclo cerrado y un puente de resistencias multifunción, trabajando en un arreglo de cuatro terminales. La precisión de la medida de resistencia es de 10^{-6} ohm y las medidas fueron hechas en forma continua a una velocidad de 4.8 K/min hasta el límite de operación del refrigerador (10 K). Los difractogramas de rayos X por el método de polvos fueron obtenidos utilizando un difractómetro automático, con radiación de $Cu-K\alpha$ y un monocromador secundario. La medición de parámetros de la red se calibró mediante la introducción de un estándar interno ($NaCl$ ó Li_3PO_4). La incertidumbre en las intensidades relativas de los picos de difracción se estimó en 10% haciendo ensayos múltiples de montaje de los polvos en el difractómetro.

Las curvas de resistencia contra temperatura muestran que la temperatura de transición superconductora (T_c) no depende fuertemente del método de preparación, aunque los tiempos de permanencia a 1000 °C parecen modificar un poco esta temperatura. Las variaciones de T_c observadas son atribuidas principalmente a los contenidos de Fe y oxígeno en las muestras. Es importante mencionar, sin embargo, que incluso para las muestras con más alto contenido de Fe ($x=0.125$), T_c tan altas como 70K fueron obtenidas. Los difractogramas de las muestras con $x=0.0125$

muestran la presencia de una estructura ortorrómbica de parámetros $a=3.82$, $b=3.89$ y $c=11.68$ (± 0.005)Å. En el caso de las muestras con $x=0.0625$, se detectó una mezcla de fases ortorrómbica y tetragonal. Esto último está de acuerdo con estudios recientes de espectroscopia Mössbauer, que detectan una señal cuadrupolar correspondiente a la ocupación por átomos de Fe en dos sitios diferentes de tipo Cu(1) en estas muestras²². En las muestras con $x=0.125$ solamente la fase tetragonal fue detectada. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Maeno et al.²³, excepto en el caso de las muestras con $x=0.0625$, para las cuales estos autores predicen solamente una fase tetragonal. Un estudio detallado de esta fase tetragonal fue llevado a cabo y las principales conclusiones se detallan a continuación. Las Figs. 1-a y 1-b muestran las variaciones de los parámetros a y c de la estructura tetragonal en función de T_c ; los valores de estos parámetros para las estructuras ortorrómbica y tetragonal (de alta temperatura) del compuesto YBa-Cu-O con indicados a manera de comparación; los puntos correspondientes a " T_c "=5 y 0K son presentados solamente de manera ilustrativa. Resulta claro que la nueva estructura tetragonal difiere de la observada a alta temperatura para la estequiometría 1:2:3. Ya que, aunque el parámetro a de la celda unitaria coincide con el de la fase tetragonal de 1:2:3, el parámetro c corresponde al de la ortorrómbica.

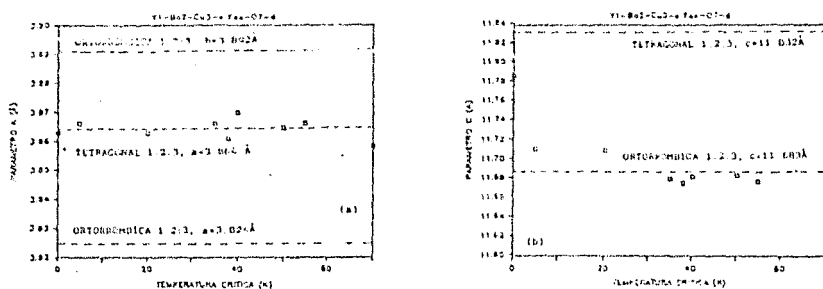


Figura 1.

La Fig.2 muestra una secuencia del doblete formado por las reflexiones 006 y 200 (± 020) para muestras con $x=0.125$ y diferentes tiempos de permanencia a 1000 °C en una atmósfera rica en oxígeno. En esta figura resulta evidente el carácter tetragonal de la estructura.

Es importante señalar que en estos materiales la inclusión de impurezas magnéticas de Fe, en contenidos tan altos como los usados en este trabajo, no deteriora la superconductividad en el mismo grado que el observado para superconductores tradicionales.

Esto podría ser una indicación de que los procesos involucrados para superconducir en estos materiales son esencialmente diferentes de los asociados a la teoría BCS. Probablemente la característica de baja dimensionalidad de estas nuevas perovskitas modifique la anisotropía de los procesos dispersivos con impurezas magnéticas observada en los superconductores de "tipo BCS". Finalmente, es importante notar que la sustitución de cobre por cualquiera otra impureza (magnética ó no), produce una disminución en la temperatura crítica superconductora de estos compuestos. Esto podría estar ligado a una disminución en la densidad electrónica, de los electrones involucrados en el proceso de superconducción, cuando átomos de impureza son introducidos en la estructura en posiciones normalmente ocupadas por átomos de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue patrocinada por el Programa Universitario de Investigación sobre Superconductores de Alta Temperatura de Transición- UNAM.

REFERENCIAS

- 1) R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom - Preprint 1987.
- 2) H. Steinrück, J.S. Swinnea, Z.T. Sui, H.H. Hsu and J.H. Goodenough; J. Am. Chem. Soc. (1987).
- 3) R. Gómez, S. Aburto, H.L. Marquina, M. Jiménez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R.A. Barrio y D. Ríos-Jara; enviado para su publicación a Phys. Rev. B, 1987.
- 4) Y. Maeno and T. Fujita; Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconduct., jun. 22-26, Berkeley, Cal. 1987.

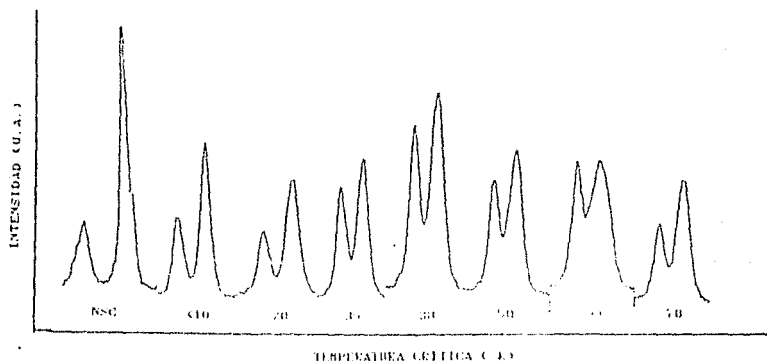


Figura 2.

X-RAY STUDY OF SUPERCONDUCTING $Y_1Ba_2Cu_{1-x}Fe_xO_y$ COMPOUNDS

G. GONZALEZ, D. RIOS-JARA, T. AKACHI, R. BARRIO, L. BAÑOS AND R. ESCUDERO
 Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma
 de México, Apdo. Postal 70-360, 04510 México Distrito Federal, México.

ABSTRACT

Superconducting compounds of $Y_1Ba_2Cu_{1-x}Fe_xO_y$, with $x=0.125, 0.0625, 0.125$ and 0.300 , were studied using X-ray powder diffractometry. Two sets of samples were prepared. Samples quenched from 950°C to liquid nitrogen temperature showed a tetragonal non-superconducting phase, whose lattice parameters depend on the Fe content and differ from those of the yttrium 1:2:3 tetragonal phase. Samples oxygenated at 450°C showed an orthorhombic to tetragonal phase transition for Fe contents higher than $x=0.0625$. The lattice parameters of this tetragonal phase were different from those of both tetragonal phases mentioned above. All these observations allow us to conclude that at least Cu(I) sites are occupied by Fe impurities.

INTRODUCTION

There has been a lot of experimental work dealing with the variation of the superconducting properties of 30K superconductors with oxygen content. It has been suggested that the Cu-O chains play an essential role in high- T_c superconductivity [1]. It is therefore of considerable interest to study the effect of Cu substitution by impurity atoms.

Naeno et al. [2-3] reported interesting results for the inclusion of Fe impurities in the 1:2:3 phase of yttrium compounds. They found a phase transition from an orthorhombic to a superconducting tetragonal phase for Fe contents of about $x=0.066$. The lattice parameters of this tetragonal phase differ from those of the high temperature tetragonal phase in Y-Ba-Cu oxides.

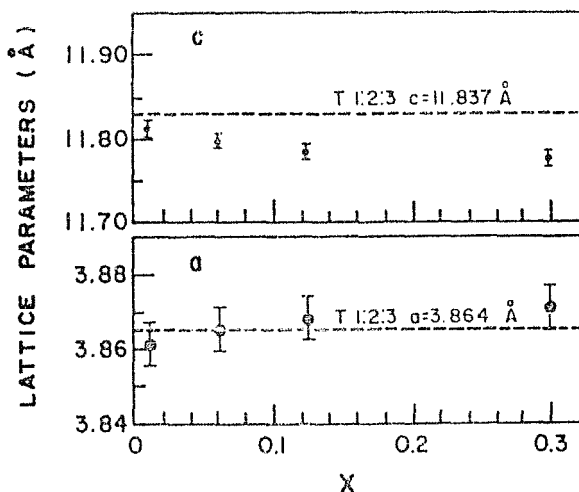


Fig. 1. Lattice parameters as functions of Fe concentration for the samples quenched at liquid nitrogen temperature. The results are compared with values of corresponding parameters of the tetragonal structure of yttrium 1:2:3 compounds.

It is the aim of this work to report the structural changes observed in the orthorhombic and the tetragonal phases of Y-Ba-Cu 1:2:3 compounds when increasing contents of Fe impurities are introduced. In addition, some conclusions about the occupancy of Fe impurities in these structures are stated.

EXPERIMENTAL RESULTS

Samples with nominal composition $Y_1Ba_2Cu_{1-x}Fe_xO_y$, with $x=0.0125, 0.0625, 0.125$ and 0.300 , were prepared by pressing appropriate amounts of $Y_2O_3, BaCO_3, CuO$ and Fe_2O_3 powders. The samples were fired and sintered at $950^\circ C$ in air for 18 hours. One batch was quenched at liquid nitrogen temperature and a second one was oxygenated at $450^\circ C$ for 5 hours.

Resistance versus temperature measurements were made by the usual four point contact technique. All of the quenched samples showed semiconductor type resistance behavior and they showed no superconducting transition down to 10K, which was the lowest temperature investigated. Fig. 1 shows the measured lattice parameters at room temperature for the quenched samples as functions of the concentration of Fe, determined by X-ray powder diffraction analysis. The values of the a -parameter remain almost constant, with small fluctuations around the corresponding value of the tetragonal phase of yttrium 1:2:3 compounds (3.864\AA) [4]. On the other hand, the c -parameter takes a constant value of 11.78\AA for high concentrations of Fe, and for low concentrations it approaches the value of 11.83\AA corresponding to the c -parameter of the yttrium 1:2:3 tetragonal phase [4].

Fig. 2 shows resistance versus temperature curves for the oxygenated samples. The critical temperature decreases with Fe concentration, and for the $x=0.300$ sample no superconducting transition was found, as far down as 10K. Table 1 shows the critical and onset superconducting temperatures measured for these samples.

Fig. 3 shows the lattice parameters at room temperature as a function of x for the oxygenated samples. A transition from an orthorhombic structure to a tetragonal one is observed from Fe contents higher than $x=0.0625$. This result is in agreement with that reported by Maeno et al. [2]. For $x=0.0625$ an orthorhombic phase was detected after a longer oxygenation treatment (five additional hours). For all these samples, the c -parameter was found to fluctuate around the corresponding value (11.68\AA) of the yttrium 1:2:3 orthorhombic phase [5].

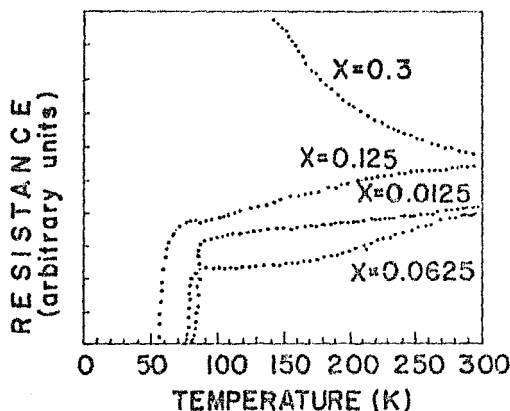


Fig. 2. resistance versus temperature curves for the oxygenated samples.

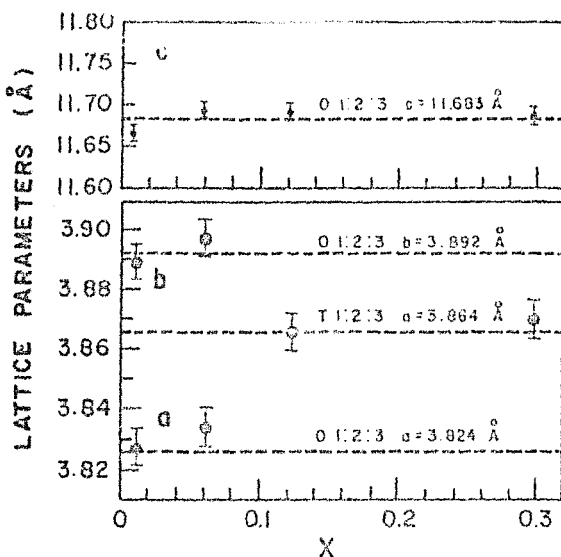


Fig. 3. Lattice parameters as functions of Fe concentration for the oxygenated samples. The results are compared with values of corresponding parameters of the orthorhombic and tetragonal structures of yttrium 1:2:3 compounds.

TABLE I. Characterization of the oxygenated samples

COMPOSITION	T_{202} (K)	T_c (K)	STRUCTURE	STATE
$Y_1Ba_2Cu_{2.9875}Fe_{0.0125}O_y$	90	80	Orthorhombic	Superconducting
$Y_1Ba_2Cu_{2.9375}Fe_{0.0625}O_y$	78	73	Orthorhombic	Superconducting
$Y_1Ba_2Cu_{2.875}Fe_{0.125}O_y$	70	55	Tetragonal	Superconducting
$Y_1Ba_2Cu_{2.7}Fe_{0.3}O_y$	-	-	Tetragonal	Non-superconducting

DISCUSSION

It is well known that the transition from the tetragonal phase to the orthorhombic one, in yttrium 1:2:3-like compounds, is produced by an increase in the oxygen content of the Cu(1) planes, with an associated decrease in the c-parameter. It should be noted that, in the quenched samples, the introduction of Fe impurities into the tetragonal structure of yttrium 1:2:3 compounds produces by itself a reduction of the c-parameter. In the case of oxygenation of the structure with Fe impurities, one could therefore expect a further reduction of the c-parameter due to the additive combination of both effects. However, this was not found to be the case for the oxygenated samples, where a c-parameter close to the one associated with the orthorhombic structure of the yttrium 1:2:3 phase was measured. These observations are not compatible

with the presence of Fe only on Cu(2) sites, since then independent and additive effects on the reduction of the c-parameter must follow. We conclude that the Fe impurities must occupy Cu(1) sites, so that both processes can occur in the same plane with not necessarily additive effect. That Fe impurities occupy Cu(1) sites has also been shown by Mössbauer spectroscopy, for low concentrations of Fe [6].

It is also interesting to note that the value of the lattice parameters of the two tetragonal phases observed in this work are different. It seems reasonable to assume that these differences are produced by differences in the oxygen content in both phases. Electron energy loss spectrometry (EELS) measurements of the relative oxygen content are currently being carried out, and will be reported elsewhere.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Programa Universitario de Superconductores de Alta Temperatura de Transición of the UNAM, and from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. R.J. Cava, B. Batlogg, R.V. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Renwick, E.A. Rietman, S. Zahurak and G.P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1676 (1987).
2. Y. Maeno and T. Fujita, Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity Berkeley, CA, 1987. Proceeding edited by S.A. Wolf and V.Z. Kresin (Plenum Press New York, 1987).
3. Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki and T. Fujita, submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
4. J.S. Swinnea and H. Steinfink, submitted to *J. Mater. Res.* 2, 424 (1987).
5. H. Steinfink, J.S. Swinnea, Z.T. Sui, H.M. Hsu and J.E. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3348 (1987).
6. R. Gómez, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R.A. Barrio and D. Ríos-Jara, *Phys. Rev. B* 36 (1987).

REFERENCIAS

- 1) Abrikosov A.A., Soviet Phys.-JETP 5, 1174 (1957).
- 2) Abrikosov A.A., y L.P. Gorkov Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 39 1781 (1960) (English Trans. Soviet. Phys. - JETP 12, 1243 (1961).
- 3) Alben R., Phys Letter, 29A, 477 (1969).
- 4) Bardeen J., L.N. Cooper y J.K. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 5) Bednors J.G. y K.A. Muller: Z. Phys. B64 (1986) 189.
- 6) Beyers K., G. Lim, E.H. Engler, V.Y. Lee, H.L. Ramirez, R.J. Savoy, E.D. Jacowitz, Research Report 108 Almaden. (1987).
- 7) Bourne L.C., H.F. Goswami, A. Zettl, H.C. Zur Loye, S.W. Keller, K.L. Leary, A.H. Stacym K.J. Chang, H.L. Cohen y D.E. Morris, Phys. Rev Lett. Vol 58 No 22 pp 2337. (1987).
- 8) Gava R.J., B. Bartlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.H. Zahurak y D. Werder, Phys. Rev. B 36 3719 (1987).
- 9) Cooper L.N. Phys. Rev. 104, 1189, (1956).
- 10) Escudero E., L. Rendon, T. Akachi, E.A. Barrio y J. Tagueña-Martinez, Phys. Rev. B vol.36 No6 (1987).
- 11) Fisanick G.J., S. Naakahara, S. Jin, T.F. Tiefel, R.C. Sherwood, M. Yan, K. Moore y R.D. van Dover. - Proc. IX Winter Meeting on Low Temperature Physics, Morelos Mexico. (1988).
- 12) Fröhlich H. Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- 13) Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie. Ed. Dunod. (1956).
- 14) Glover K.E., M. Tinkham, Phys. Rev. 104, 844 (1956); 108, 243 (1957).
- 15) Gomez R., S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jimenez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, E.A. Barrio y D. Rios-Jara. Phys. Rev. B 36 (1987).
- 16) Goodenough J.B. y A. Manthiram- Center for Materials Science & Engineering, University of Texas at Austin. to be published. (1987).
- 17) Gorkov L.P., Zh Eksperimi Teor Fiz 36, 1918 (1959) (Soviet Phys - JETP 9, 1364 (1959).
- 18) Ihara H., M. Hirabayashi, N. Terada, Y. Kimura, K. Sensaki, M. Akimoto, K. Bushida, F. Kawashima y K. Uzuka, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 4, 460, (1987).
- 19) Johnston D.G., A.J. Jacobson, J.M. Newsam, J.T. Lewandowski, D.P. Goshorn, D. Xie, W.B. Yelon. Proc. Symposium "Inorganic Superconducting Materials", Am. Chem. Soc. Nat. Mtg. New Orleans 31 Aug. 4 Sep. 1987 (to be published).
- 20) Jorgensen J.D., M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, K.L. Hitterman, J.D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, y M.S. Kleefisch Submitted to Phys. Rev. 6 /1/87.

- 21) Junod A., A. Bezinge, D. Cattani, J. Cors, M. Decroux, O. Fischer P. Genoud, L. Hoffmann, J.L. Jorda, J. Muller y E. Walker - preprint- Departement de Physique de la Matiere Condense, Universite de Geneve. (1987).
- 22) Kamerlingh Onnes H., Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14, 113, 818 (1911).
- 23) Kimball C.V., J.L. Matykiewicz, J. Giapintzakis y H. Lee. Proc. Fall Meeting HRS (1987). Boston Mass. U.S.A.
- 24) Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. J. Wiley (1971).
- 25) London F., London H. Proc. Roy. Soc. (London) A149, 71 (1935).
- 26) Maeno Y., M. Kato, Y. Aoki y T. Fujita. Submitted to Jpn. J. Appl. Phys. Sep. 25 (1987).
- 27) Maeno Y., T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami y T. Fujita. Nature 328 512. (1987).
- 28) Mankiewich H., J.H. Scofield, W.J. Skopol R.E. Howard, A.H. Dayem y E. Good. Appl. Phys. Lett. 51, 1753 (1987).
- 28) Manthiram A., J.S. Swinnea, Z.T. Sui, H. Steinfink, y J.B. Goodenough. Center of Materials Science and Engineering. University of Texas at Austin. (to be published) 1987.
- 29) B.T. Matthias, H. Shul and E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958).
- 30) B. T. Matthias, H. Shul and E. Corenzwit Phys. Rev. Lett. 1, 449 (1958).
- 31) Maxwell E. Phys. Rev. 78, 477 (1950).
- 32) Meissner W., R. Ochsenfeld, Naturwissens halften 21, 787 (1933).
- 33) Oda Y., H. Fujita, H. Toyoda, T. Kaneko, T. Dohara, I. Nakada y K. Asayama. Jap. Journal of Appl. Phys. vol. 26 No 10 (1987).
- 34) Quan L., W. Yu-nian, Y. Qi-wei, Z. Pan-lin, S. Zhi-gong, C. Geng-hua, N. Yong-ming, Y. Qin-sheng, L. Chao-xin, N. Tai-shang, Z. Jin-kue, S. you-yu, H. Shun-hui. -Institute of Physics. Academy of Sciences, Beijing, China. 1987 (to be published).
- 35) Reynolds C.A., B. Serrin, W.H. Wright, L.B. Nesbitt, Phys. Rev. 78, 487 (1950).
- 36) Ross-Innes A.C., E.H. Rhoderick. Introduction to Superconductivity. Pergamon Press. (1978).
- 37) Sleight A.W., J.L. Gillson y F.E. Bielstedt. Solid State Commun. 17, 27 (1975).
- 38) Steinfink H. J.S. Swinnea, Z.S. Sui, H.M. Hsu, y J.B. Goodenough. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3348.
- 39) Swinnea J.S., H. Steinfink- Department of Chemical Engineering. University of Texas at Austin. (1987). to be published.

40) H. Takagi, S. Ushida, K. Kitasawa y S. Tanaka. Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L123.

41)-1 Takagi H., S. Ushida, H. Sato, K. Kishio, K. Kitasawa, K. Fueki y S. Tanaka. Proc. 18th Int. Conf. on Low Temperature Physics. Kyoto Japan. (1987).

42) Takita K. Proc. IX Winter Meeting on Low Temperature Physics -Morelos Mexico (1988).

43) Tinkham M. Introduction to Superconductivity. McGraw Hill (1975).

44) Wu H.K., J.K. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, K.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu. Phys Lett. 58 (1987) 908.

45) Xiao G., F.H. Streitz, A. Gauvin, Y.W. Du y C.L. Chien. Phys. Rev.B 35, 16 (1987).

46)-1 Xiao G., F.H. Streitz, A.Gauvin, y C.L. Chien submitted to Solid State Comm. Jul. (1987).