

50575
2ej. 2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**"ESTUDIO Y PREPARACION DE CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS
DE ALTA TEMPERATURA DE TRANSICION CON
ERBIO Y OTRAS TIERRAS RARAS"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(INORGANICA - CERAMICA)**

P R E S E N T A

LAURA VIOLETA GOVEA TINOCO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1989



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.

INDICE

Introducción.....	1
Capítulo 1. Superconductividad.....	5
1.1 Resistencia Cero.....	6
1.2 Efecto Meissner.....	8
1.3 Propiedades Magnéticas.....	11
1.4 Propiedades Termodinámicas.....	15
1.5 Propiedades Electrodinámicas.....	17
1.6 Teoría BCS.....	20
Capítulo 2. Cerámicas Superconductoras de Alta Temperatura de Transición.....	24
Capítulo 3. Procedimiento Experimental y Resultados.....	32
Conclusiones y Perspectivas.....	51
Referencias.....	53
Apéndice.....	58

RESUMEN

En este trabajo reportamos un estudio sobre nuevos materiales cerámicos, en base a la composición $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (1:2:3) (Wu et al), que presentan superconductividad con temperatura crítica (T_c) de alrededor de 100K.

En particular, estudiamos el sistema $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ con $R=Yb, Ho, Y, Gd, Eu$ y La , para las composiciones $x=0, 0.5$ y 1.0 . En este sistema observamos una T_c del orden de 90K cuando su estructura es ortorrómbica y tiende a incrementarse con el aumento del radio iónico de R , con excepción del compuesto 1:2:3 a base de lantano. Debido a este hecho, elegimos el sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ para las composiciones $0 \leq x \leq 1.0$, y además porque presenta los casos extremos de radio iónico. También reportamos la variación de los parámetros de la red como función de la concentración de lantano; así como la variación de la T_c en función de lantano para la cual proponemos un modelo de percolación en una subred de $Er-La$.

La estructura de los compuestos y los parámetros de la red los determinamos por difracción de rayos-X de polvos. La T_c mediante curvas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética contra temperatura.

ABSTRACT

We report new superconducting ceramics based on the 1:2:3 composition (Wu et al) with critical temperature (T_c) near 100K.

We have studied the $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ system with $R=Yb, Ho, Y, Gd, Eu$ and La for $x=0.0, 0.5$ and 1.0 . We can observe for the whole series of compounds a T_c in the range of 90K when the orthorhombic structure is formed, except for La 1:2:3 compound. We can also observe a clear increase on T_c with the ionic radius, except for La 1:2:3 compound again. According to this fact, we study the $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ system for $0.0 \leq x \leq 1.0$. This system represents an extreme difference of ionic radius. In particular, we have studied the variation of lattice parameters as a function of La concentration, and the variation of T_c versus La for which we propose a simple percolation model associated to the ordering of the $Er-La$ sublattice.

The structure of the compounds and the lattice parameters were studied by X-ray powder diffractometry and the critical temperature by electrical resistance and susceptibility measurements.

INTRODUCCION

Los recientes descubrimientos de las cerámicas superconductoras de alta temperatura de transición realizados por Bednorz y Müller en el intervalo de 30K⁽¹⁾ y por Wu et al.⁽²⁾, en el intervalo de 90K, generan un gran interés debido a su importancia científica y tecnológica. En el ámbito científico surge el interés por conocer el mecanismo básico del fenómeno y por obtener compuestos con mayor temperatura de transición. Los resultados experimentales indican que en estas nuevas cerámicas se requiere de un estado de mezcla de valencias (del cobre) y una baja dimensionalidad, pero no hay una teoría microscópica que pueda explicar las relaciones entre estas evidencias y el mecanismo para sus propiedades superconductoras. El mecanismo propuesto es la interacción entre dos electrones, pero no ha sido posible explicar el tipo de acoplamiento necesario para que se lleve a cabo esta interacción. En el ámbito tecnológico, este interés se presenta por las grandes perspectivas de desarrollo de aplicaciones basadas en el efecto superconductor. Interés que se justifica ampliamente debido a las enormes ventajas que representa, por ejemplo, la acumulación y transporte de energía sin pérdidas, el tener una temperatura crítica de transición (T_c) mayor que la de licuefacción del nitrógeno y campos críticos teóricos (H_c) sumamente grandes (aproximadamente 200-300 Teslas).

Las cerámicas superconductoras con alta temperatura de transición que nos ocupan en este trabajo, son compuestos con una estructura de triple perovskita, a base de óxidos de tierras raras, metal alcalino-térreo y cobre, aunque recientemente han sido reportadas

nuevas cerámicas superconductoras a base de Bi⁽³⁾ y Tl⁽⁴⁾ con temperaturas críticas de 110K y 125K respectivamente. El primer sistema reportado con alta T_c (aproximadamente de 30K) fue el La-Ba-Cu-O con estructura tipo K₂NiF₄^(1,5). Poco después fueron reportados los compuestos de 90K, también conocidos como los compuestos 1:2:3 (debido a su estequiometría), de los cuales el más representativo, es la cerámica Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}⁽²⁾. Se ha observado que si se reemplaza el itrio por algún otro elemento del grupo de los lantánidos, a excepción de Ce, Pr y Tb, se obtienen aproximadamente los mismos comportamientos en lo que respecta a las propiedades de transporte y a la temperatura crítica^(6,7).

Hasta ahora, en esta familia de compuestos, se ha realizado una cantidad considerable de trabajo, tanto teórico como experimental, lo cual ha traído como consecuencia que muchas de sus propiedades sean conocidas. Uno de los aspectos interesantes que surge del estudio de esta familia de compuestos, es la influencia de las diversas especies que forman la estructura; es decir, cual es el papel de la tierra rara, el metal alcalino-térreo, el cobre y el oxígeno. Una de las formas de caracterizar la influencia de cada especie atómica, es la substitución de cada una de ellas por átomos del mismo tipo; por ejemplo del itrio por alguna tierra rara ó del cobre por otros metales de transición como Zn, Fe, Cd, Ag, etc. En estos casos, es importante determinar la dependencia de la temperatura crítica superconductoras y de las características estructurales con el grado de substitución en el compuesto original.

Por otro lado, el estudio del lantano 1:2:3 es interesante, puesto que, de acuerdo a los reportes de la literatura, se ha observado

que es el único compuesto capaz de formar tanto una estructura ortorrómbica como una estructura tetragonal, ambas con transición superconductor⁽⁸⁾. Sin embargo, la estructura ortorrómbica con $T_c > 90K$ no es fácil de preparar, por lo que el estudio de este compuesto desde el punto de vista de la termodinámica y la cinética de formación es de extrema importancia.

En este trabajo hemos estudiado la influencia del erbio y de otras tierra raras en la formación de la estructura superconductor^a 1:2:3. En particular, estudiamos el sistema $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ con $R=Yb, Ho, Y, Gd, Eu$ y La , para las composiciones de $x=0.0, 0.5$ y 1.0 . En este sistema observamos que toda la serie de compuestos presentan una T_c del orden de $90K$ cuando su estructura es ortorrómbica, a excepción de el compuesto 1:2:3 a base de lantano para el cual la estructura obtenida es tetragonal. También observamos que para las composiciones con $x=0.0$ y 1.0 existe una tendencia de T_c a incrementarse con el tamaño del radio iónico de la tierra rara, a excepción nuevamente del lantano. Debido a este hecho, estudiamos el sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ para las composiciones de $0.0 \leq x \leq 1.0$. Este sistema se eligió además porque representa casos extremos de radio iónico. En particular, estudiamos la variación de los parámetros de la red en función de la concentración de lantano (x). También estudiamos la variación de la T_c en función de x , observándose un efecto de percolación en las subredes de $Er-La$ y esto lo analizamos con detalle.

La estructura de los compuestos fue determinada por el método de difracción de rayos-X de polvos y la temperatura de transición superconductor^a mediante curvas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética contra temperatura.

El trabajo se presenta en tres capítulos. En el primero hacemos una discusión general sobre las propiedades de los superconductores; en el segundo mencionamos brevemente la importancia de los componentes en la formación de la estructura 1:2:3. En el tercer capítulo mostramos nuestros resultados experimentales y, finalmente, resumimos las conclusiones principales y las perspectivas de este trabajo.

CAPITULO 1

SUPERCONDUCTIVIDAD

A partir del descubrimiento de las cerámicas superconductoras con temperaturas críticas de transición de 30K y de 90K, surge un gran interés por el estudio y la preparación de nuevos materiales superconductores. Este interés se puede ver desde dos puntos de vista, el puramente básico, que esta relacionado con el proceso físico que produce la superconductividad y el interés tecnológico, que surge debido a las posibles aplicaciones que de estos materiales se pueden obtener. Estas aplicaciones se derivan de la capacidad de estos materiales para generar campos magnéticos sumamente intensos, así como para transportar corrientes eléctricas muy elevadas; características que permitirán en el futuro un sin número de aplicaciones, que van desde la acumulación de energía, hasta el transporte de electricidad sin pérdidas notables.

Las aplicaciones de la superconductividad se han venido dando paulatinamente a partir de su descubrimiento en 1911. En la misma medida se ha adquirido el conocimiento básico del fenómeno físico que ocasiona la superconductividad. Idealmente, un material es un superconductor si presenta dos características físicas: resistencia eléctrica igual a cero y un estado diamagnético perfecto.

Para comprender su comportamiento, se discuten a continuación algunas de las propiedades que caracterizan a estos materiales.

1.1 RESISTENCIA CERO

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto en 1911 por el físico holandés H.K. Onnes, durante el transcurso de sus experimentos sobre conductividad eléctrica en metales a bajas temperaturas⁽⁶⁾. Onnes observó que la resistencia eléctrica de muestras de mercurio, al ser enfriadas a temperaturas muy bajas, se anulaba abruptamente a temperaturas del orden de 4.2K. Este comportamiento era muy diferente al presentado por otros metales cuando descendía la temperatura, por ejemplo cobre, oro y plata.

Normalmente, un conductor enfriado a temperatura de cero absoluto tendrá una resistividad eléctrica igual a cero ó a una resistividad residual. Si el material presenta un arreglo periódico y rígido de sus átomos (a T=0K), al pasar una corriente de electrones por él, estos no sufrirán dispersiones y el material no presentará resistencia (Fig. 1A (a)). Si por el contrario, el metal presenta imperfecciones en la periodicidad de su red, tales como átomos extraños ó otros defectos, se inducirán dispersiones electrónicas, las cuales dan como resultado una resistencia eléctrica residual, ρ_0 (Fig. 1A (b)). En un metal a temperaturas mayores al cero absoluto, la resistencia eléctrica es originada por la dispersión de los electrones, debido tanto a imperfecciones en la red como a las vibraciones de los iones alrededor de sus posiciones de equilibrio (fonones), causadas por la excitación térmica. La Fig.1 muestra el comportamiento de la resistividad contra la temperatura para un conductor normal y para un material superconductor.

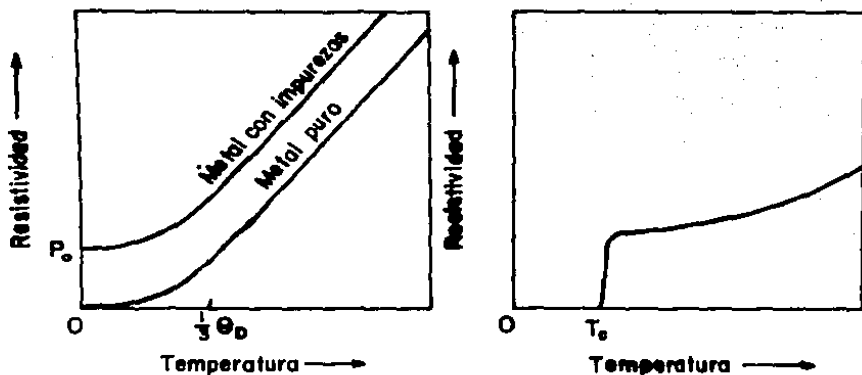


FIGURA 1. Variación de la resistividad con la temperatura en a) un conductor normal y b) en un material superconductor.

En un superconductor la temperatura a la cual la resistencia eléctrica ó la resistividad se hacen cero, es llamada Temperatura de Transición o Temperatura Crítica (T_c).

Desde el punto de vista fenomenológico, en un material superconductor abajo de su T_c , los electrones de conducción se pueden dividir en dos clases: 1) electrones normales, que se comportan como partículas cargadas en un medio viscoso y pueden sufrir colisiones ocasionando resistencia eléctrica, y 2) los superelectrones, que no sufren colisiones, y que están ordenados y no ocasionan resistencia eléctrica.

Gorter y Casimir proponen este modelo de dos fluidos en 1934, y suponen que el número de superelectrones se incrementa conforme disminuye la temperatura. Ellos encuentran que la densidad de superelectrones, n_s , esta dada por la fórmula:

$$n_s = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \quad (1)$$

donde n = número de electrones normales, T = temperatura, y T_c = temperatura crítica.

De esta relación se observa que a $T=0$, todo el sistema consistirá solamente del fluido de superelectrones, pero a medida que la temperatura aumenta, el número de superelectrones disminuye y a $T=T_c$ todos llegan a ser electrones normales ⁽¹⁰⁾.

1.2 EFECTO MEISSNER.

Durante muchos años se consideró que la única propiedad de un superconductor era que, por debajo de su T_c , su resistencia al paso de la corriente era cero; siendo hasta el año de 1933, cuando los físicos alemanes W. Meissner y R. Ochsenfeld⁽¹¹⁾, al medir las propiedades magnéticas de los superconductores, encontraron la propiedad de que un material en el estado superconductor nunca permite que una densidad de flujo magnético exista en su interior. Es decir, que estos materiales se caracterizan por presentar un estado diamagnético perfecto por debajo de su temperatura de transición. Este efecto, conocido como efecto Meissner⁽¹²⁾, tiene implicaciones físicas que trascienden las del simple conductor perfecto. Ampliemos un poco más esta observación.

El estado de magnetización de un conductor perfecto dependerá del orden en que le apliquemos las condiciones de enfriamiento por debajo de T_c y de campo magnético externo. Si la muestra pierde su resistencia en ausencia de un campo magnético y luego se aplica éste, el flujo no penetrará en su interior, es decir, estará en un estado diamagnético perfecto. Si después se retira el campo, la muestra

permanecerá en su condición original demagnetizada (Fig.2A. a-d). Si ahora aplicamos un campo magnético y después enfriamos la muestra hasta que pierda su resistencia eléctrica, la distribución del flujo permanecerá inalterada, es decir, esta vez las líneas de campo penetran al conductor; si luego quitamos el campo aplicado, la densidad de flujo no cambiará y se inducirán corrientes sobre la muestra, quedando esta permanentemente magnetizada (Fig. 2A. e-g).

Por el contrario, el estado diamagnético en un superconductor es independiente del orden en que se apliquen las condiciones de temperatura y de campo magnético. Es decir, la densidad de flujo dentro del material será cero independientemente de que primero se le aplique el campo magnético y después se enfríe hasta alcanzar su temperatura de transición (Fig.2B. a-d), o bien, que primero se pase al estado superconductor y después se le aplique el campo magnético (Fig. 2B. e-g).

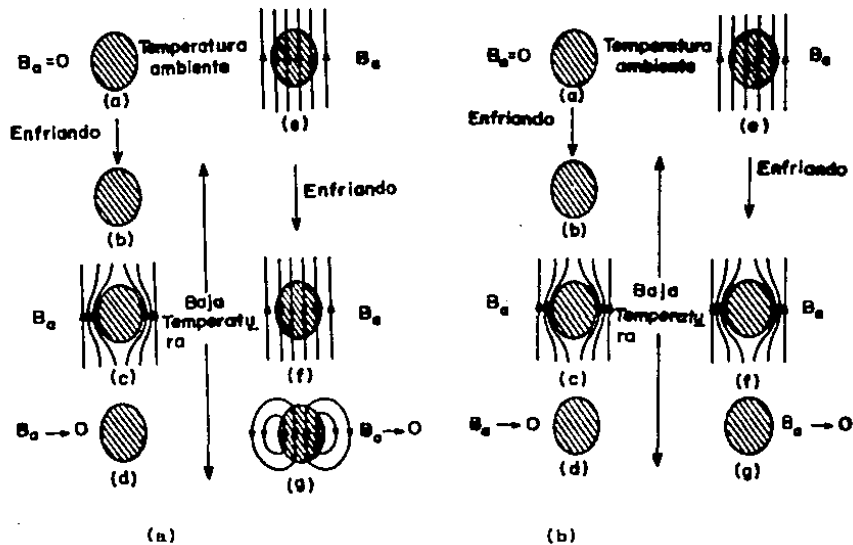


FIGURA 2. Comportamiento magnético a) en un conductor perfecto b) en un material superconductor.

El estado diamagnético en un superconductor también puede explicarse por las propiedades de permeabilidad y susceptibilidad magnética. Si se considera al material superconductor con permeabilidad relativa igual a cero, $\mu_r=0$, tal que la densidad de flujo dentro de él sea siempre cero, el material adquirirá una magnetización volumétrica negativa al aplicarle un campo magnético externo.

La inducción magnética dentro del material está dada por:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi)M \quad (2)$$

donde H es la intensidad del campo magnético aplicado, M es la magnetización en el medio y χ es la susceptibilidad magnética. Si $B=0$, en el estado superconductor se tendrá:

$$M = -H$$

$$\chi = -1,$$

donde la magnetización es igual y opuesta a H, entonces el medio es diamagnético y la susceptibilidad es igual a menos uno.

1.3 PROPIEDADES MAGNETICAS

En los materiales superconductores las propiedades magnéticas son tan importantes como las propiedades eléctricas. En estos materiales, cuando se les aplica un campo magnético mayor a un campo crítico H_c , el material recobra su resistividad normal aún a temperaturas menores que la temperatura de transición.

El campo crítico depende de la temperatura. Para un material superconductor dado, H_c disminuye a medida que la temperatura tiende a T_c . Se ha encontrado que la variación de H_c está representada por:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \right] \quad (3)$$

donde H_c tiene su máximo valor a $T=0K$ y disminuye a cero en $T=T_c$. La Fig. 3 muestra el "diagrama de fase magnético" característico de un superconductor: el material será superconductor en cualquier punto de la región sombreada. Las flechas mostradas en la figura indican que el material puede pasar al estado normal por el incremento del campo, de la temperatura ó de una combinación de ambos.

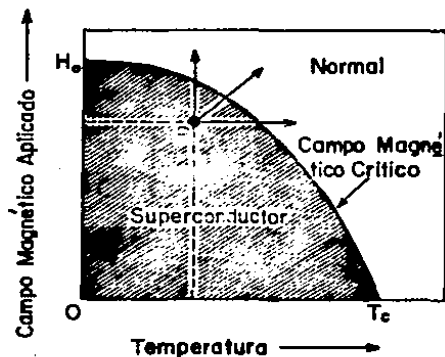


FIGURA 3. "Diagrama de fase magnético" de un superconductor.

Analizando la variación de la densidad de flujo magnético B con el campo magnético H , tenemos que para el caso de los metales normales, a excepción de los ferromagnéticos, la variación es lineal, como se muestra por la línea punteada de la Fig. 4. La curva correspondiente para un superconductor, bajo las condiciones del experimento de Meissner-Ochsenfeld, se muestra también en esta figura. Muestras puras de algunos metales presentan este comportamiento y son llamados Superconductores Tipo I ó Superconductores Suaves. En estos materiales, existe todo un intervalo de valores del campo magnético para el cual, a pesar de incrementarse la intensidad del campo aplicado, la densidad de flujo es igual a cero. Sin embargo, en el momento en el que el flujo comienza a penetrar en el material ($H \geq H_c$), el superconductor se vuelve un material normal y su comportamiento está descrito por la línea continua de la Fig. 4 (a).

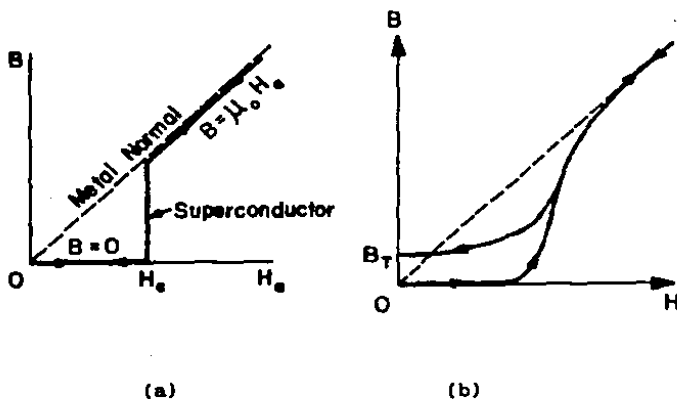


FIGURA 4. Comportamiento magnético de un superconductor Tipo I (a) ideal y (b) con imperfecciones en la red.

Para una muestra pura el comportamiento es reversible. Para toda aquella muestra que presente impurezas o defectos cristalinos, su comportamiento será como el descrito en la Fig.4 (b). Como puede notarse, en este caso se parte de un estado diamagnético y al ir aumentando el campo aplicado este empieza a penetrar hasta llegar a ser proporcional al flujo. La trayectoria depende del campo aplicado y es irreversible, aunque con una cierta histéresis y atrapamiento del flujo.

Por mucho tiempo se pensó que el comportamiento magnético de un superconductor tenía que ser necesariamente como el anteriormente descrito; sin embargo, en 1957 Alexei A. Abrikosov⁽¹³⁾ publicó un artículo donde puso de manifiesto la existencia de los superconductores

Tipo II. Los superconductores Tipo II tienen propiedades magnéticas tales que el efecto Meissner se manifiesta solo hasta un valor de campo magnético H_{c1} (campo crítico inferior), destruyéndose para un campo H_{c2} (campo crítico superior). Para los valores de campo magnético H , tales que $H_{c1} < H < H_{c2}$, hay una penetración de campo en el material en forma de vórtices filamentosos. La distribución de los vórtices en el material forma un arreglo periódico triangular. A la región comprendida entre $H_{c1} < H < H_{c2}$ se le conoce como estado mixto o de Abrikosov⁽¹⁴⁾. En la Fig. 5 se muestra la curva de magnetización para un superconductor Tipo II en función del campo magnético aplicado.

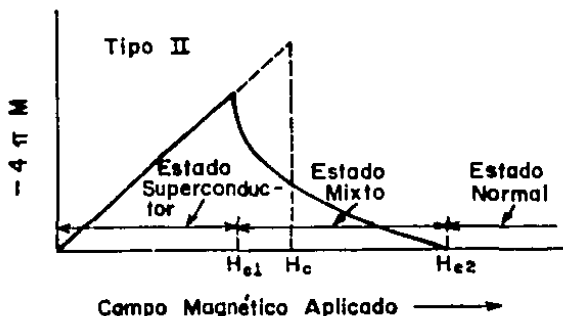


FIGURA 5. Curva de magnetización superconductor de un superconductor Tipo II.

Los superconductores Tipo II, tienen la característica de soportar campos magnéticos muy intensos y densidades de corriente J_c , muy altas, lo cual dió lugar a algunas de las primeras aplicaciones.

1.4 PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

El entendimiento del comportamiento superconductor se ha realizado en gran parte por los resultados de calor específico. La Fig. 6 muestra la variación típica del calor específico con la temperatura para un superconductor en ausencia de un campo magnético.

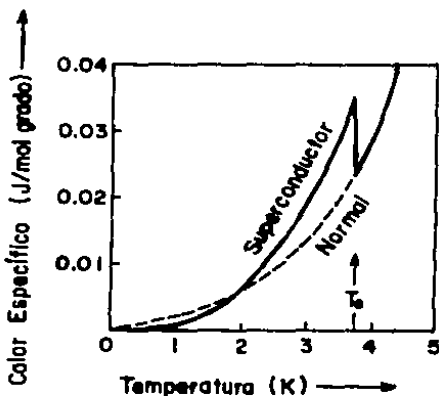


FIGURA 6. Variación del calor específico en función de la temperatura.

En un metal, la predicción teórica del calor específico en función de la temperatura es:

$$C_n = A \left(\frac{T}{e} \right)^3 + \gamma T \quad (4)$$

donde el primer término indica la contribución debida a las vibraciones de la red (fonones) y el segundo a la contribución electrónica. A bajas temperaturas la contribución al calor específico es debida únicamente a los electrones de conducción y su comportamiento es lineal con la temperatura.

En un material superconductor, los experimentos demuestran que a muy bajas temperaturas, el calor específico de los electrones disminuye exponencialmente, observándose una discontinuidad finita al llegar a la T_c . La transición de fase se presenta sin que exista calor latente, por lo que la transición superconductor se define como una transición de segundo orden (en ausencia de campo magnético).

Cuando el material es superconductor el calor específico se expresa como:

$$C_S = a \exp \left[-b(T_c/T) \right] \quad (5)$$

La variación de C_S sigue entonces un comportamiento de tipo exponencial, que es característico de un proceso térmicamente activado, resultado de la existencia de una brecha prohibida en los estados de energía electrónicos.

En todos los superconductores la entropía disminuye marcadamente abajo de T_c . Esta disminución, entre el estado normal y el estado superconductor, nos indica que el estado superconductor es un estado más ordenado que el normal. La variación de la entropía con la temperatura se muestra en la Fig. 7, donde se observa que a T_c la entropía del estado normal (S_n) es igual a la entropía del estado superconductor (S_s).

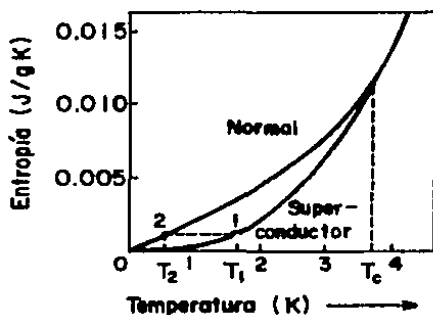


FIGURA 7. Variación de la entropía con la Temperatura en un material superconductor

1.5 PROPIEDADES ELECTRODINAMICAS.

El efecto Meissner implica que, dentro de un superconductor, la densidad de flujo no es solo constante, sino que también es igual a cero. F. y H. London sugirieron en 1935 que el comportamiento magnético de un material superconductor podía ser descrito a partir de un análisis de las ecuaciones de un conductor perfecto⁽¹⁵⁾.

Si consideramos un modelo de dos fluidos, la ecuación de movimiento para n_s superelectrones en presencia de un campo eléctrico es:

$$n_s m \frac{d\vec{v}_s}{dt} = -e \vec{E} n_s \quad (6)$$

donde m = masa del electrón, e = carga del electrón, v = velocidad del electrón y E = campo eléctrico; la única fuerza que actúa sobre el superelectrón es la fuerza debida al campo eléctrico. Las fuerzas asociadas a procesos de dispersión están ausentes debido a que este

tipo de electrón no sufre colisiones. La densidad de la supercorriente \mathbf{J}_s está dada por:

$$\mathbf{J}_s = n_s (-e) \vec{v}_s \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (6) y (7), podemos escribir el cambio en la densidad de corriente con respecto al tiempo como:

$$\frac{d\mathbf{J}_s}{dt} - \mathbf{J}_s = n_s e \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} \quad (8)$$

$$\dot{\mathbf{J}}_s = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (9)$$

donde $\dot{\mathbf{J}}_s$ denota diferenciación con respecto al tiempo. La ecuación (9) es conocida como la 1ª ecuación de London.

Consideremos las ecuaciones de Maxwell:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E} \quad \text{y} \quad (10)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (11)$$

Si sustituimos \mathbf{E} de (9) en (10):

$$\dot{\vec{B}} = -\frac{m}{n_s e^2} \nabla \times \dot{\mathbf{J}}_s(\vec{r}) \quad (12)$$

Esta ecuación es conocida como la 2a. ecuación de London que junto con la ec. (9), nos describen el efecto Meissner.

De la ec. (11) y considerando que el campo magnético aplicado es $\mathbf{H}(\vec{r})$, tenemos:

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}) = \mu_0 \left[\dot{\mathbf{J}}_s(\vec{r}) + \epsilon_0 \frac{d\vec{E}}{dt} \right] \quad (13)$$

En el caso en que se aplica únicamente un campo magnético externo, podemos despreciar el término de corriente de desplazamiento $\frac{cd\vec{E}}{dt}$ y

$$\text{entonces } \nabla \times \vec{H}(r) = \mu_0 \vec{J}_e(\vec{r}) \quad (14)$$

$$\nabla \times \vec{H}(r) = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_e(\vec{r})$$

$$\text{y } \mu_0 = \frac{4\pi}{c}$$

Tomando el rotacional en ambos lados se tiene:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{H}(r) = \nabla \times \frac{4\pi}{c} \vec{J}_e(\vec{r}) \quad (15)$$

$$\text{en donde } \nabla \times \nabla \times \vec{H}(r) = \nabla (\nabla \cdot \vec{H}(r)) - \nabla^2 \vec{H}(r) \quad (16)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(r) = 0 \quad \text{en ausencia de monopolos magnéticos}$$

y entonces:

$$\nabla^2 \vec{H}(r) = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{H}(r) \quad (17)$$

Esta ecuación en una dimensión puede ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 H(r)}{\partial r^2} = -\frac{1}{\lambda_L^2} H(r)$$

$$\text{donde } \lambda = \left[\frac{mc}{4\pi n_s e^2} \right]^{1/2}, \quad (19)$$

cuya solución diferencial es :

$$H(r) = H(0) \exp(-r/\lambda) \quad (20)$$

lo cual muestra que dentro de un superconductor, el campo magnético decae exponencialmente y existe una profundidad a la que el campo magnético disminuye en $1/e$ llamada longitud de penetración de London λ_L .

Otra de las predicciones de esta teoría es la variación de λ con

la temperatura. Si sustituimos n_s de la ecuación (1) en la ecuación (18), tenemos:

$$\lambda = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (21)$$

donde
$$\lambda = \left[\frac{mc}{4\pi n_s e^2} \right]^{1/2} \quad \text{a } T=0 \text{ K} \quad (22)$$

De acuerdo a (21), λ aumenta a medida que T aumenta y llega a ser infinita a $T=T_c$, como se muestra en la Fig.8.

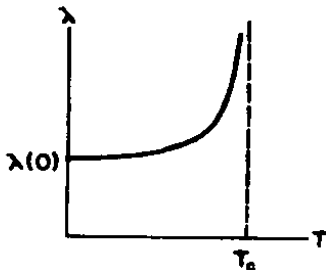


FIGURA 8. Variación de λ con la Temperatura (T).

Cuando $T=T_c$, la muestra llega a ser normal, la longitud de penetración es infinita y el campo penetra totalmente.

1.6 TEORIA BCS.

La teoría microscópica para describir el fenómeno de la superconductividad tuvo que esperar hasta la consolidación de la

sólido. Así fue hasta el año de 1957 cuando J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer dieron a conocer la teoría microscópica, también llamada BCS⁽¹⁶⁾. Empleando un tratamiento cuántico, ella explica los efectos observados, tales como la resistencia cero, efecto Meissner, calor específico, etc.

El proceso fundamental que da lugar a este fenómeno es el apareamiento de electrones con características bien definidas, a través de vibraciones de la red cristalina (fonones).

A medida que la temperatura desciende, las vibraciones de la red disminuyen y cuando se alcanza la T_c hay una interacción electrón-electrón mediada por un fonón. Para que suceda esto, se requiere de dos electrones situados en la superficie de la esfera de Fermi (Fig. 9). Conforme la temperatura disminuye, la concentración de pares de electrones o pares de Cooper, como actualmente son llamados, se incrementa hasta que $T=0$, cuando todo el sistema electrónico consta exclusivamente de pares de electrones. Un parámetro importante en la teoría, es la llamada longitud de coherencia, ξ , llamada así por Pippard⁽¹⁷⁾. La magnitud de esta distancia es aproximadamente de 10^{-4} cm, distancia a la cual se forma el par de Cooper.

La Fig. 9 muestra esquemáticamente la interacción electrón-electrón mediada por fonones. Esta interacción es atractiva y se opone, por consiguiente, a la fuerza coulombiana que tiende a crear un rechazo entre dos electrones. De este modo, un electrón (1), se desplaza en la red provocando una deformación por la atracción que ejerce sobre los iones positivos y creando una carga neta positiva en torno a él. Esta deformación que es una especie de vibración de la red, puede a su vez interaccionar con un segundo electrón (2). El

resultado de un proceso de este tipo es una atracción entre dos electrones mediada por cantidades cuantizadas de vibración de la red, es decir, sus fonones. Para que suceda esta interacción, se requiere que los electrones se encuentren cerca del nivel de Fermi dentro de una distancia del orden de $K_B T^{(18)}$.

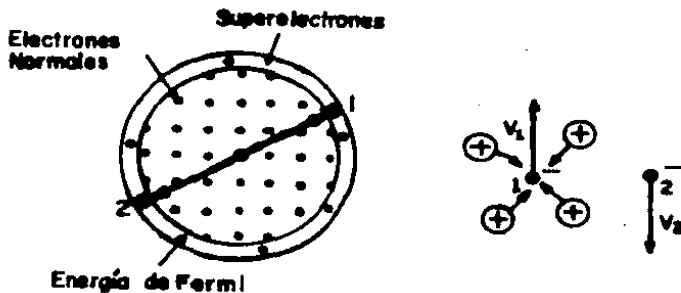


FIG. 9. Interacción entre dos electrones, 1 y 2 mediada por fonones.

La interacción electrón-electrón puede ser descrita como la emisión de un fonón virtual por un electrón, y por la absorción de este fonón por otro electrón. Así el electrón 1, emite fonones que son rápidamente absorbidos por el electrón 2 (Fig. 10).

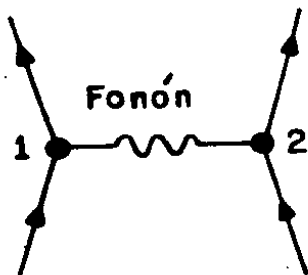


FIGURA 10. Procesos de absorción y de emisión del fonón durante la interacción de los electrones 1 y 2.

El fonón se ve envuelto en dos procesos, uno de emisión y otro de absorción, el cual conserva su momento lineal, (k). O sea, el par de Cooper está caracterizado por tener momento lineal y espines opuestos ($k \uparrow, -k \downarrow$) con momento angular igual a cero. La energía de formación del par de electrones corresponde a la brecha prohibida en los estados de energía electrónicos.

CAPITULO 2

CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS DE ALTA TEMPERATURA DE TRANSICION

La superconductividad a altas temperaturas recientemente descubierta en el sistema La-Ba-Cu-O con T_c mayor de $30K^{(1)}$ y en el sistema R-Ba-Cu-O con T_c (R= tierra rara) mayor de $90K^{(8,19)}$, surge un gran interés por el estudio de estos compuestos en el mundo. En particular, muchos investigadores han intentado conocer el papel del lantano y de las tierras raras, así como del metal alcalino-térreo, del cobre y del oxígeno en el fenómeno de la superconductividad.

Estos nuevos materiales superconductores pertenecen a la familia de las perovskitas. Los materiales con estructura perovskita, han sido de gran importancia desde hace varios años, debido a la amplia variedad de propiedades físicas que presentan; entre ellas, la ferroelectricidad, la piezoelectricidad⁽²⁰⁾ y recientemente la superconductividad.

La estructura de una perovskita ideal es cúbica y se muestra en la Fig.11. Los compuestos con esta estructura tienen generalmente una estequiometría del tipo ABO_3 , donde A es el catión de mayor tamaño situado en el centro del cubo, los átomos B son cationes de menor tamaño colocados en las esquinas y los iones de oxígeno ocupan las aristas. En estas estructuras el átomo A se encuentra coordinado a doce átomos de oxígeno y el átomo B a seis⁽²¹⁾.

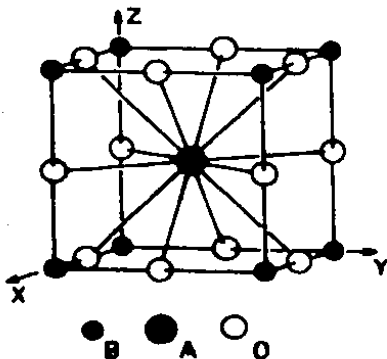


FIGURA 11. Estructura de una perovskita ideal ABO_3 .

Los materiales superconductores descubiertos recientemente son cerámicos deficientes en oxígeno. Su celda unitaria corresponde a un apilamiento de tres perovskitas, lo que aproximadamente triplica al parámetro c .

La fase superconductora identificada para el sistema La-Ba-Cu-O es $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-y}$ con simetría tetragonal^(2,22) y para el sistema R-Ba-Cu-O es $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ con simetría ortorrómbica^(23,24).

Estos materiales presentan aspectos muy interesantes en cuanto al tamaño del radio iónico de la tierra rara y del metal alcalino-térreo, así como del tipo de enlaces que se forman entre cobre y oxígeno.

En los compuestos $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$, donde R puede ser cualquier elemento trivalente de las tierras raras, los cationes de Ba y de R, se encuentran ordenados en el sitio A de una perovskita ideal, para dar una celda triple a lo largo del eje c , mientras que los átomos de cobre ocupan los sitios B. La celda unitaria de estas estructuras se forma

por capas con la secuencia BaO-BaO-R-BaO-BaO-R...

Estos compuestos son muy sensibles a la deficiencia de oxígeno (y), el cual es determinante para que la transición superconductorra ocurra. La estequiometría del oxígeno trae como consecuencia la simetría de la celda unitaria de la estructura de triple perovskita. Esta simetría puede ser ortorrómbica o tetragonal dependiendo del grado de oxigenación^(25,26,27). Se ha observado que la simetría ortorrómbica (Pmm) presenta un contenido óptimo de oxígeno entre $7 \leq y \leq 6.8$, dando una $T_c \geq 90K$. De hecho, Cava ha observado dos mesetas al graficar T_c contra el contenido de oxígeno, encontrando una región entre 85-92K para $6.8 \leq y \leq 7.0$ y otra región de -60K para $6.4 < y < 6.7$. Para la región $6.0 < y < 6.35$, la fase tetragonal (P4/mmm) no superconductorra está presente^(28,29). Al calentar la fase ortorrómbica, ésta se transforma a la fase tetragonal a alrededor de 700°C, perdiendo una parte de átomos de oxígeno⁽³⁰⁾. Sin embargo, la temperatura a la cual la transformación sucede es dependiente de la tierra rara que haya formado el compuesto. La Fig. 12, muestra las estructuras cristalinas tetragonal y ortorrómbica para el compuesto $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$.

En estos materiales, el ión R^{3+} , está coordinado a ocho átomos de oxígeno y el Ba^{2+} a diez u ocho (dependiendo del grado de oxigenación). La posibilidad de coordinación diferente para los átomos de cobre se debe a los diferentes estados de oxidación con que puede trabajar. El cobre metálico, presenta una configuración $3d^{10} 4s^1$. En los materiales superconductores 1:2:3 se ha pensado que el cobre, en la fase ortorrómbica, trabaja con estados de oxidación de +2 y +3. Esto implica que al tener Cu^{2+} (d^9), habrá una tendencia a presentar una coordinación piramidal cuadrada, mientras que para el Cu^{3+} (d^8) será

planar cuadrada.

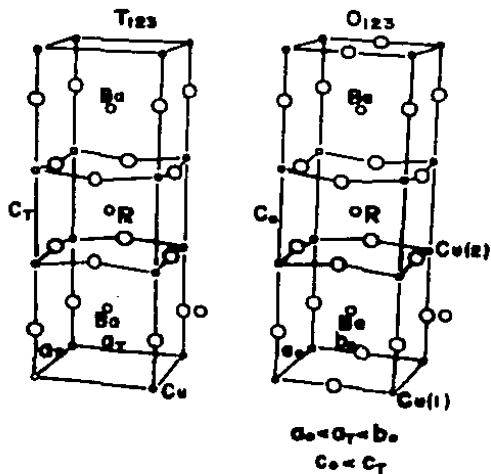


FIGURA 12. Simetría Tetragonal y Ortorrómbica para el compuesto $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$.

La configuración electrónica del Cu^{2+} ó Cu^{3+} (d^9 ó d^8) y la diferencia de radios entre R^{3+} y Ba^{2+} , cooperan para el ordenamiento de las vacancias de átomos de oxígeno, resultando una ausencia completa y semicompleta de oxígeno en las capas de cobre situadas entre dos de bario: dando como resultado que se tengan dos tipos de cobre: los Cu(1), que forman cadenas coplanares, con la subred ligeramente rectangular, entre las capas de BaO-BaO y los Cu(2) que forman planos de CuO entre las capas de BaO-Y^(30,31). La Fig. 13, muestra la celda unitaria ortorrómbica del compuesto $R_1Ba_2Cu_3O_7$, mostrando los planos (Cu(2)) y las cadenas (Cu(1)) de Cu-O.

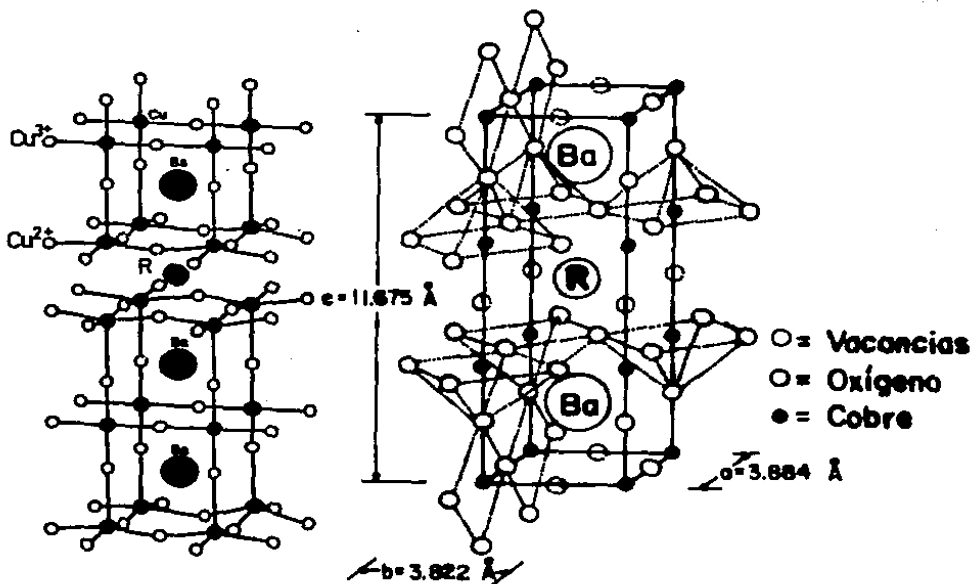


FIGURA 13. Estructura y Celda Unitaria Ortorrómbica del compuesto $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$, mostrándose los planos (Cu(2)) y cadenas (Cu(1)) de Cu-O.

Los estudios por difracción de neutrones y microscopía electrónica de alta resolución, muestran que las vacancias de oxígeno están situadas en las cadenas de Cu(1) y no en los planos de Cu(2)⁽³²⁾. Cuando el número de vacancias aumenta, la coordinación planar de los átomos de cobre en las cadenas cambia de 4 a 2, teniéndose la fase tetragonal $Y_1Ba_2Cu_3O_8$, la cual ya no tiene cadenas⁽²⁵⁾.

En cada celda unitaria se tiene un solo plano de Cu(1), con el cobre en coordinación 4 con el oxígeno, y dos planos de Cu(2) con el

cobre en coordinación 5 con el oxígeno.

Se ha encontrado efectivamente que en los planos de Cu(2), el cobre trabaja con un estado de oxidación de +2, mientras que en las cadenas de Cu(1) con +3. Para la simetría tetragonal, el cobre trabaja con estados de oxidación de +1 y +2 en los sitios Cu(1) y Cu(2) respectivamente^(33,34).

En estas estructuras, se ha observado una correlación entre el radio iónico de la tierra rara y la temperatura de transición superconductor. Wada⁽³⁵⁾ ha observado un aumento gradual de la T_c con el tamaño del radio iónico de la tierra rara. La Fig. 14, muestra la variación reportada por Wada. El porque de esta dependencia en T_c es uno de los muchos aspectos que se investigan a fin de entender como ocurre el fenómeno de superconductividad en estos materiales.

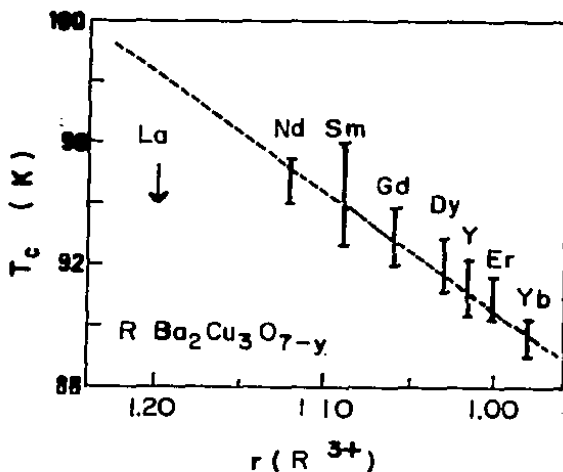


FIGURA 14. Variación de la Temperatura de Transición (T_c) con el Tamaño del Radio Iónico de las Tierras Raras.

Entre las muchas incógnitas que presentan estos compuestos está el caso del $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. En este compuesto la superconductividad fue inicialmente reportada solo para la fase tetragonal^(38,37,38). Este sistema presenta una transición semiconductor-superconductor debida al tipo de ocupación de los átomos de oxígeno⁽³⁹⁾. Esta estructura es isoestructural al compuesto $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, presentando una configuración desordenada de átomos de oxígeno sin cadenas de $\text{Cu}(1)$ ⁽⁸⁾. Recientemente Tanaka et al⁽⁴⁰⁾, reportaron la estructura ortorrómbica con $T_c = 80\text{K}$ y poco después con 92K , la cual es isoestructural al compuesto superconductor $\text{R}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La Fig. 15, muestra los patrones de difracción de rayos-X reportadas para las estructuras ortorrómbica y tetragonal de Y-Ba-Cu-O y La-Ba-Cu-O 1:2:3 respectivamente.

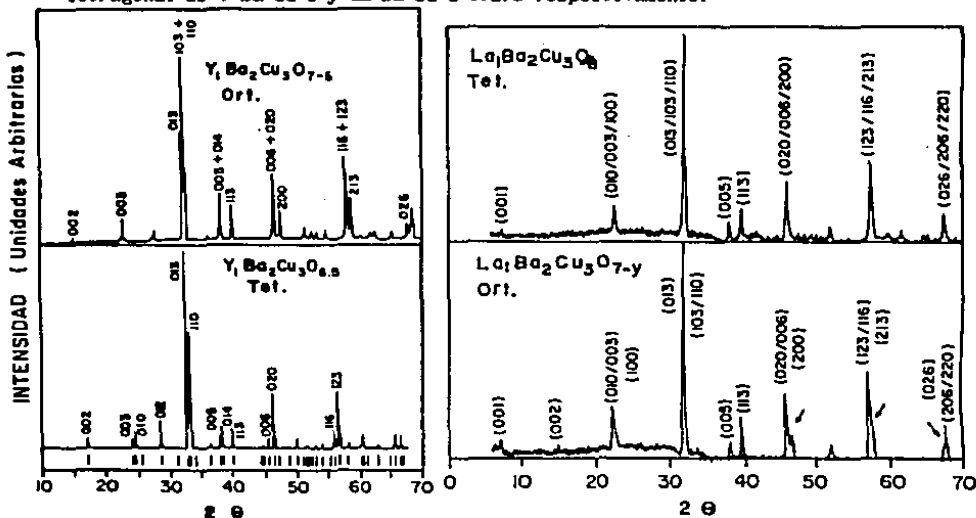


FIGURA 15. Patrones de Difracción de Rayos-X para los compuestos $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ y $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

El estado superconductor, como se mencionó al principio, ha sido observado en el sistema $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ donde R es cualquiera de los elementos trivalentes de las tierras raras^(8,41), excepto Ce, Pr y Tb^(7,42,43). Estos tres últimos elementos, no son superconductores, probablemente debido a que no se encuentran como óxidos trivalentes, sino que aparentemente trabajan con una mezcla de valencias (3+ y 4+). Se ha reportado que el Pr forma la estructura 1:2:3 pero es no superconductor, mientras que el Ce y Tb forman una estructura muy diferente⁽⁴⁴⁾. Los compuestos superconductores 1:2:3 presentan temperaturas de transición del orden de 90K, sin importar la naturaleza magnética de algunos de sus átomos componentes⁽⁴⁵⁾.

En los materiales $R_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$, la fase tetragonal es preparada a temperaturas de entre 900-950°C, obteniéndose bajo estas condiciones un valor de $7-y=6$ en lugar de 7. Esta fase es termodinámicamente estable a su temperatura de síntesis, sin embargo no es superconductor. Debe ser oxidada a una temperatura inferior a la de síntesis (400°C) para alcanzar el contenido óptimo de oxígeno y una T_c igual o mayor a 90K.

Si la muestra después de hacerla reaccionar, es sometida a un enfriamiento brusco ("quenching"), o durante su proceso de síntesis es sometida a presión, se tendrá un valor de $7-y=6$. Si por el contrario, la muestra es enfriada lentamente, dependiendo del elemento de la tierra rara, puede llegar a alcanzar la estequiometría de oxígeno cercana a 7.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este trabajo se estudiaron los compuestos del sistema $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ en donde R = Yb, Ho, Y, Gd, Eu y La con $x=0.0, 0.5$ y 1.0 . También se estudió el sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ con $0 < x < 1$. La estructura de los compuestos fue analizada por difracción de rayos-X de polvos y la temperatura de transición superconductora (T_c) por resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética.

PREPARACION

Las muestras del sistema $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ en donde R=Yb, Ho, Y, Gd, Eu y La, se prepararon a partir de los óxidos trivalentes de las tierras raras, $BaCO_3$ y CuO por reacción al estado sólido. Las composiciones preparadas fueron para $x=0.0, 0.5$ y 1.0 .

Los polvos se mezclaron y pastillaron, haciéndolos reaccionar a una temperatura de $900^\circ C$ en aire durante un tiempo t_1 , enfriando lentamente hasta temperatura ambiente (T_A) dentro de la mufla. Las pastillas se molieron y compactaron con una presión de 4 ton. Este tratamiento se realizó dos veces, prosiguiendo a sinterizar por 6 hrs a una temperatura T , enfriando lentamente hasta T_A . Las muestras se oxigenaron a $410^\circ C$ por 4.5 hrs, excepto para la muestra con $x=1$ a base de La, la cual fue oxigenada 6 hrs. El tratamiento térmico para cada compuesto se resume en la Tabla 1, en donde los compuestos están colocados en orden creciente de tamaño de radio iónico del elemento de la tierra rara (R.I).

TABLA 1. Tiempo de reacción y Temperatura de Sinterización para el sistema $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$.

Ión (R)	Radio iónico (Å)	Tiempo de reacción a 900°C (Hrs).		Temperatura de Sinterización (T°C)	
		t ₁	t ₂		
x=1.0	Yb	1.125	6	6	925
	Ho	1.155	8	8	930
	Y	1.159	11	11	930
	Gd	1.193	6	6	950
	Eu	1.206	12	12	930
	La	1.300	24	24	950
x=.5	Yb		6	6	950
	Ho		6	6	950
	Gd		6	6	950
	Y		11	11	930
	Eu		12	12	930
	La		12	12	950
x=0	Er	1.144	6	6	925

En base a estos resultados, podemos notar que se presenta una correlación entre el radio iónico y el tratamiento térmico, observándose una tendencia de que al aumentar el tamaño del (R.I), el tiempo de reacción y de sinterización, necesarios para obtener un buen superconductor, tienden a aumentar. La única excepción a este comportamiento es el caso de la sustitución total de gadolinio (Gd).

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS.

La estructura de los compuestos fue estudiada por la técnica de difracción de rayos-X de polvos, usando un difractómetro automático Siemens modelo D-500, con radiación $Cu-K_{\alpha}$ ($\lambda=1.5460$). La Fig. 16

muestra los patrones de difracción de rayos-X para la serie de compuestos con $x=1.0$, y la Fig. 17 para la serie de compuestos con $x=0.5$. En las Figs. 18 y 19 se muestran las regiones amplificadas correspondientes a los ángulos 2θ entre 45 y 48° de la serie de compuestos con $x=0.0$, 0.5 y 1.0 .

Se observa que en todos los casos se obtiene una sola fase de estructura ortorrómbica, excepto para la muestra de La-1:2:3 , cuya estructura es tetragonal. Ambas estructuras son las reportadas para los superconductores $1:2:3$ de itrio⁽⁴⁸⁾ y $1:2:3$ de lantano⁽³⁸⁾ respectivamente. En estas figuras se observa una clara variación en la posición angular de los picos, indicando un aumento continuo en los parámetros de la red a medida que el tamaño del R.I. del elemento de la tierra rara aumenta.

La determinación de los parámetros de la red para las series de compuestos, se realizó por el método del estándar interno, empleando cloruro de sodio. El plano de referencia utilizado de esta sal fue el (220), cuya distancia interplanar corresponde a 1.994 \AA . Los espectros se corrieron lentamente entre los ángulos 2θ de 45 a 48° , para obtener las distancias interplanares de los planos (200), (020) y (006), correspondientes a los parámetros de la red a , b y c de la celda ortorrómbica y de los planos (020) y (006) correspondientes a los parámetros $a=b$ y c de la estructura tetragonal.

Los valores de los parámetros de la red y de la temperatura de transición superconductor (T_c) para cada compuesto se muestran en la Tabla 2.

INTENSIDAD (UNIDADES ARBITRARIAS)

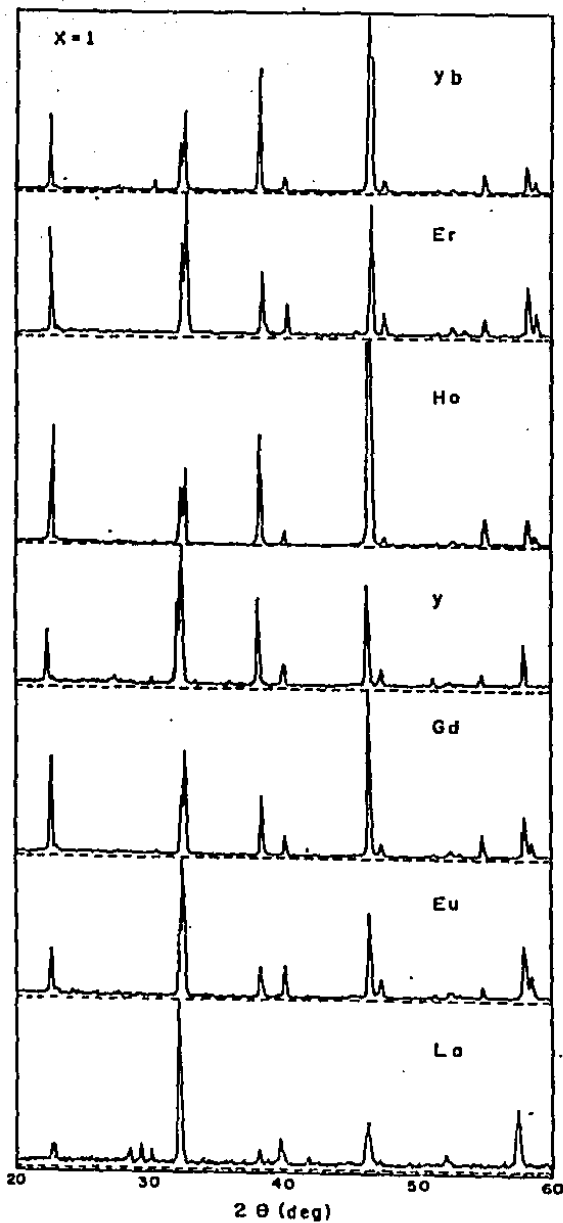


FIG. 10. Patrones de difracción de rayos-X para el sistema $\text{Er}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ con $x=1$.

I N T E N S I D A D (U N I D A D E S A R B I T R A R I A S)

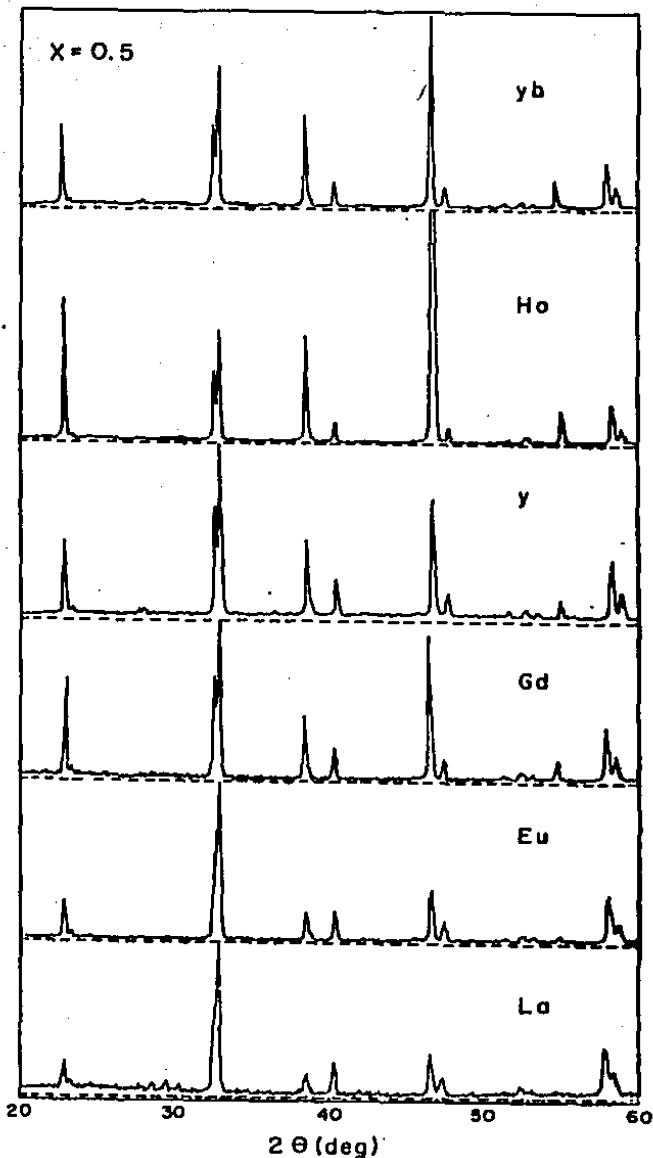
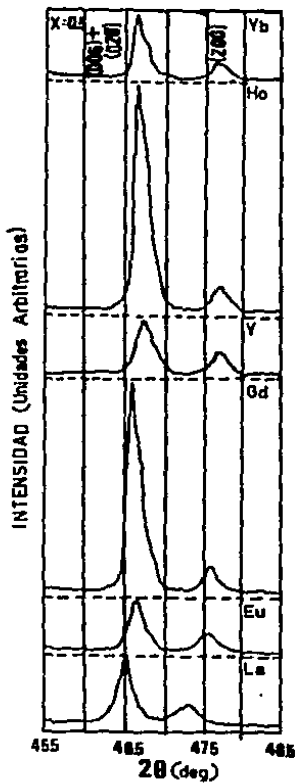
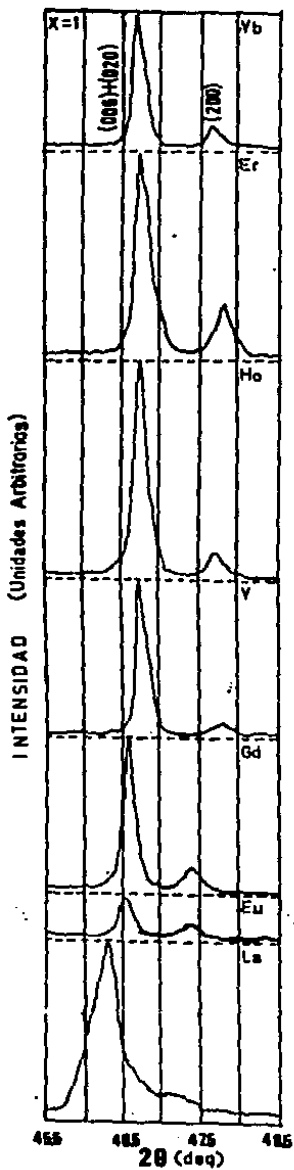


FIGURA 17. Patrones de difracción de rayos-X para el sistema $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ con $x=0.5$.



FIGURAS 18 y 19. Zonas amplificadas de los patrones de difracción de rayos-X, de la región de 45.5 a 48.5° del sistema $Er_{1-x}R_xBaCu_3O_{7-y}$ con $x=0, 0.5$ y 1.0 .

TABLA 2 Parámetros de la red (a, b, c; $\pm 0.005 \text{ \AA}$) y Temperaturas Críticas (T_c) para los compuestos en el sistema $\text{Er}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

	R	a	b	c	T_c (K)
x=1.0	Yb	3.81	3.88	11.65	89.7
	Ho	3.81	3.88	11.64	89.3
	Y	3.81	3.89	11.66	90.7
	Gd	3.83	3.89	11.68	89.7
	Eu	3.83	3.90	11.69	91.0
	La	3.92	3.92	11.76	48.0
x=0.5	Yb	3.81	3.88	11.65	89.8
	Ho	3.81	3.88	11.65	90.7
	Y	3.82	3.89	11.68	90.6
	Gd	3.82	3.89	11.68	89.7
	Eu	3.82	3.89	11.68	91.5
	La	3.84	3.91	11.72	78.0
x=0.0	Er	3.81	3.88	11.65	89.9

Estos resultados, indican que los parámetros de la red ortorrómbica varían lentamente a medida que se incrementa el tamaño del R.I.

DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION SUPERCONDUCTORA.

Las temperaturas de transición superconductora (T_c) de las muestras fueron determinadas a partir de las curvas de resistencia eléctrica contra temperatura. Las mediciones fueron realizadas a cuatro terminales con un puente de resistencias (Barras-Provence). Los contactos en las muestras se hicieron con pintura de plata. La mínima resistencia que puede ser medida por el aparato es de 1×10^{-7} ohms. Las medidas fueron realizadas a una velocidad de 4.8 K/min, empleando un

refrigerador de ciclo cerrado cuya temperatura mínima de operación es de 10K, con resolución de 0.1K. Los datos fueron tomados y procesados utilizando una computadora (HP-9845 B).

En la Fig. 20, se muestra la variación típica de la resistencia eléctrica de nuestras muestras con la temperatura, donde puede notarse que su comportamiento es metálico. Esta gráfica es representativa para toda la serie de compuestos con $x=0.0, 0.5$ y 1.0 , excepto para los compuestos a base de La, los cuales serán discutidos mas adelante.

La variación de las temperaturas de transición, con el tamaño del radio iónico de las tierras raras, sugieren que hay una tendencia de la T_c a incrementarse a medida que aumenta el R.I. Estos resultados están de acuerdo con el reporte hecho por Wada ⁽³²⁾. Esto permite suponer que los compuestos preparados presentan un contenido de oxígeno cercano al óptimo. La Fig. 21, muestra la variación de la T_c con el radio iónico de los resultados obtenidos.

La única excepción a este comportamiento es en el compuesto 1:2:3 a base de La, cuya T_c se esperaría que fuera la más alta (mayor de 92K), sin embargo, en nuestro caso este compuesto presentó una T_c de solo 48K.

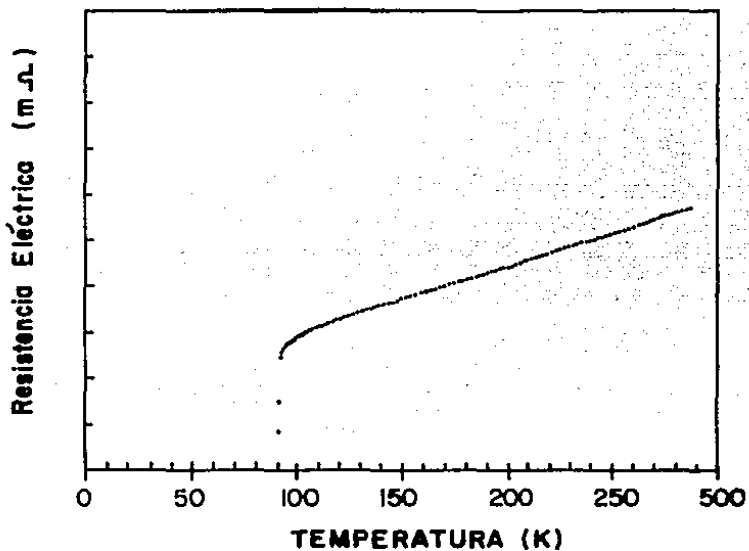


FIGURA 20. Variación típica de la resistencia eléctrica (mΩ) la temperatura (K).

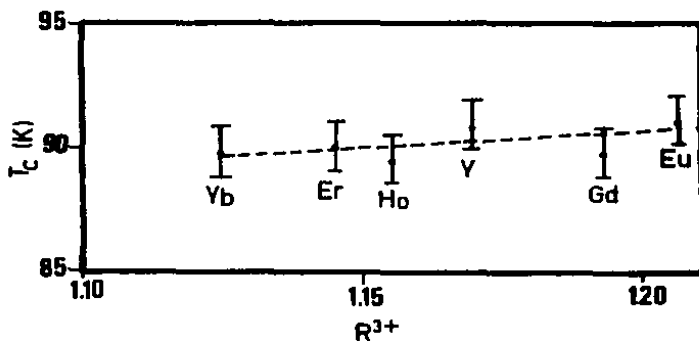


FIGURA 21. Variación de la Temperatura de Transición Superconductora (T_c) con el tamaño del radio iónico de las tierras raras.

Las mediciones de susceptibilidad magnética, para determinar la temperatura de transición, se realizaron en los compuestos Gd y Ho 1:2:3 y en los compuestos 1:2:3 a base de Er con Ho y con Yb. Las mediciones se hicieron por el método de inductancias mutuas.

Los resultados obtenidos, corroboran las temperaturas de transición superconductoras obtenidas por resistencia eléctrica. La Fig.22, muestra la variación de la susceptibilidad magnética (χ) con la temperatura.

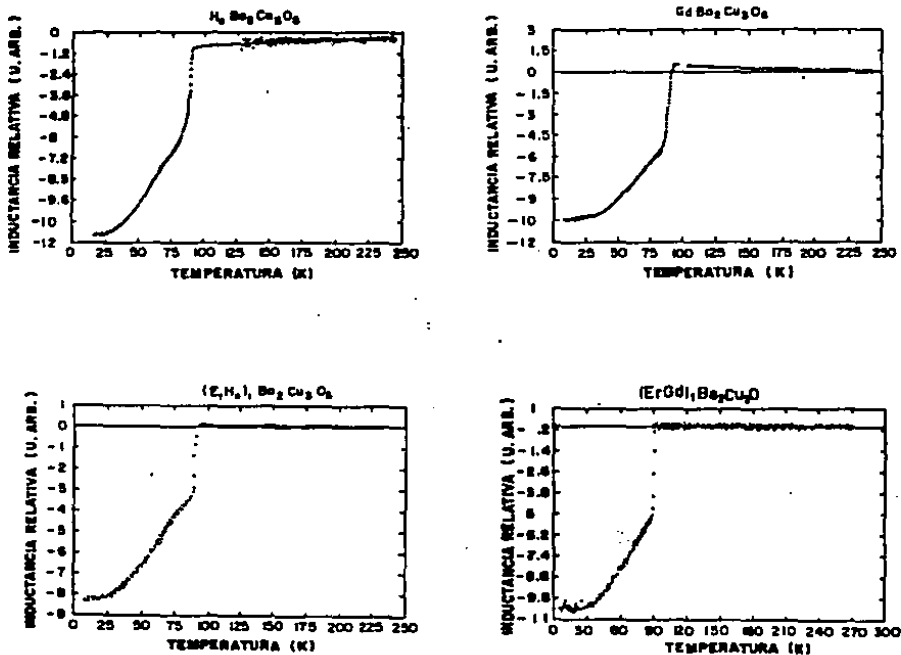


FIGURA 22. Variación de la Susceptibilidad Magnética (χ) con la temperatura.

De los resultados obtenidos, se concluye que el único compuesto que presenta un comportamiento anómalo, es el La 1:2:3. Este compuesto presenta una estructura tetragonal y temperatura de transición baja (48 K), por lo que se analizó su comportamiento en el sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$. Es importante mencionar que el Er y el La son casos extremos de radios iónicos y de estructuras: ortorrómbica para el compuesto Er-1:2:3 y tetragonal para La-1:2:3.

Las muestras del sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ se prepararon por reacción al estado sólido a partir de los óxidos trivalentes de erbio y lantano (previamente deshidratado), $BaCO_3$ y CuO para las composiciones $0 \leq x \leq 1$. Las muestras fueron reaccionadas por 6 hrs en aire a $900^\circ C$, molidas y compactadas a una presión de 4 ton. para formar pastillas. Este proceso fue repetido dos veces, prosiguiendo a sinterizar en aire a $950^\circ C$ por 6 hrs (la temperatura de sinterización para el compuesto con $x=0$ fue de $925^\circ C$). Los tratamientos se hicieron con enfriamientos lentos hasta T_A . Las muestras fueron oxigenadas a $410^\circ C$ por 2.5 hrs. La preparación para la muestra con $x=1$ se realizó por dos métodos: 1) el primero con el tratamiento dado anteriormente empleando 6 hrs de oxigenación (muestra (a) en Tabla 3), y 2) el segundo consistió en hacer reaccionar la muestra a una temperatura de $960^\circ C$ por 48 hrs., remoliendo y compactando bajo una presión de 9 ton. para formar nuevamente las pastillas. La muestra fue sometida a una temperatura de $950^\circ C$ por 24 hrs. Los tratamientos se efectuaron sacando la muestra drásticamente del horno a la temperatura ambiente. La muestra fue oxigenada posteriormente a $250^\circ C$ por 4 hrs (muestra (b) en Tabla 3).

La preparación de una muestra de La-1:2:3 ortorrómbica no es fácil, aunque el método ya fue reportado por Tanaka⁽²²⁾, quien midió

una $T_c=92K$. Sin embargo, se piensa que podría obtenerse una T_c del orden de $100K$ en una muestra ideal⁽⁴⁷⁾. En nuestro caso, no fue posible obtener el compuesto con la T_c reportada por Tanaka debido a la dificultad de preparación; embargo, las muestras obtenidas son superconductoras.

Los patrones de difracción de rayos-X para toda la serie de compuestos a base de Er y La, se muestran en la Fig. 23.

Para valores de x entre 0 y 0.9, se forma una estructura ortorrómbica y para valores comprendidos entre 0.9 y 1.0 se forma la estructura tetragonal. En la Fig. 23 se observa una variación en la posición angular de los picos, indicando un aumento continuo en los parámetros de la celda, a medida que x cambia de 0 a 1. Este resultado indica un cambio continuo estructural, que va desde la ortorrómbicidad del compuesto de Er-1:2:3 a la tetragonalidad de La-1:2:3. Los parámetros de la red y temperaturas de transición superconductoras (T_c), se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3. Parámetros de la red (a,b,c; $\pm 0.005 \text{ \AA}$) y Temperatura Crítica (T_c) para el sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$.

x	Parámetros de la red			$T_c(K)$
	a	b	c	
0.0	3.807	3.882	11.647	89.9
0.10	3.814	3.883	11.648	88.0
0.30	3.826	3.893	11.679	88.0
0.40	3.839	3.903	11.709	83.0
0.45	3.841	3.904	11.712	80.6
0.50	3.844	3.906	11.718	78.0
0.60	3.847	3.906	11.714	76.0
0.65	3.853	3.911	11.733	71.8
0.70	3.859	3.915	11.745	68.0
0.90	3.879	3.918	11.754	66.0
0.95	3.921	3.921	11.764	52.0
(a) 1.00	3.920	3.920	11.760	48.0
(b) 1.00	3.892	3.942	11.820	58.0

(a) Tratamiento 1 y (b) tratamiento 2, ver el texto.

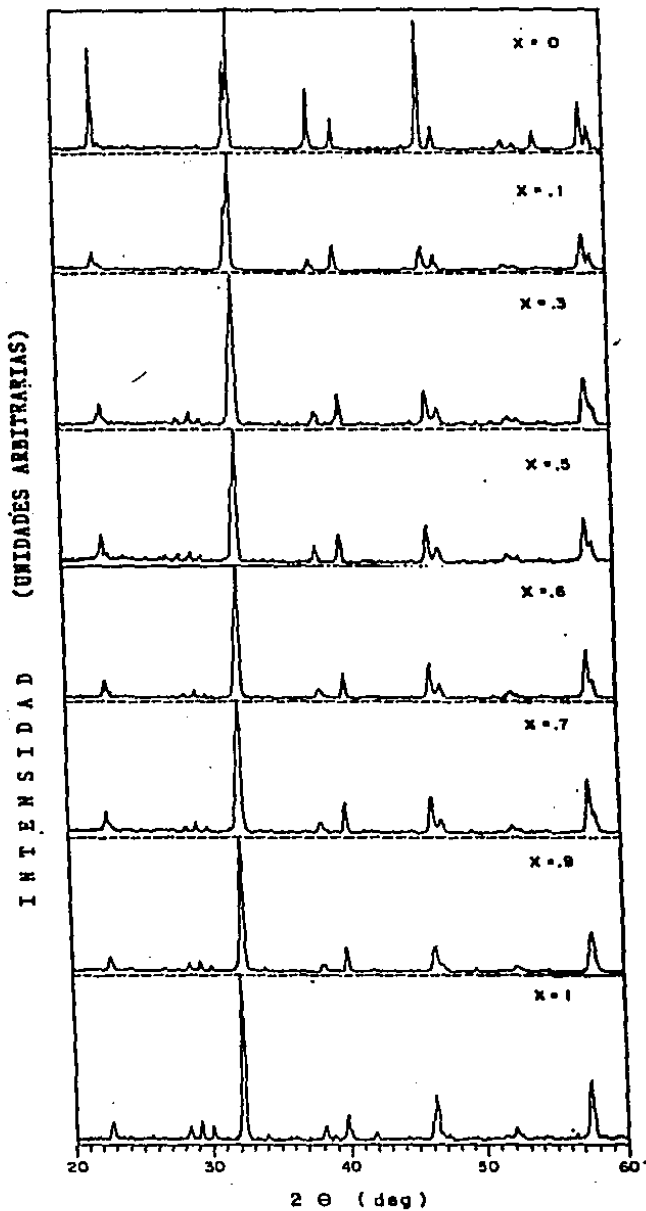


FIGURA 23. Patrones de difracción de rayos-X para el sistema $\text{Er}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

De la Tabla 3 podemos observar que para el compuesto 1:2:3 a base de La, preparado a alta temperatura (960°C) y con enfriamientos drásticos (b), la T_c aumenta a 58K.

La Fig. 24 muestra la región amplificada de los ángulos 2θ de 31 a 34° y de 46.3 a 46.7° para estos compuestos. En ellos podemos observar que para la muestra de 48K, se tiene una estructura tetragonal, mientras que para la de 58K se tiene la estructura ortorrómbica.

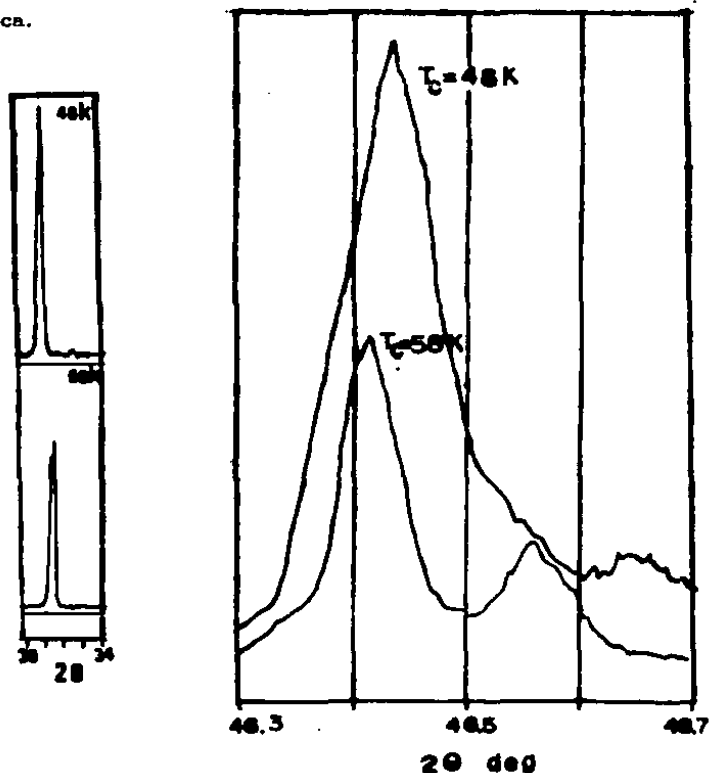


FIGURA 24. Zona amplificada de las muestras de $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, a) con $T_c=48\text{K}$ y b) con $T_c=58\text{K}$.

La Fig. 25 muestra la variación de los parámetros de la red como función de x , determinados por el método del estándar interno por difracción de rayos-X. Se observa un aumento continuo en los parámetros a , b y c . Ninguna discontinuidad se tiene al aumentar x , excepto para valores mayores de $x=0.9$.

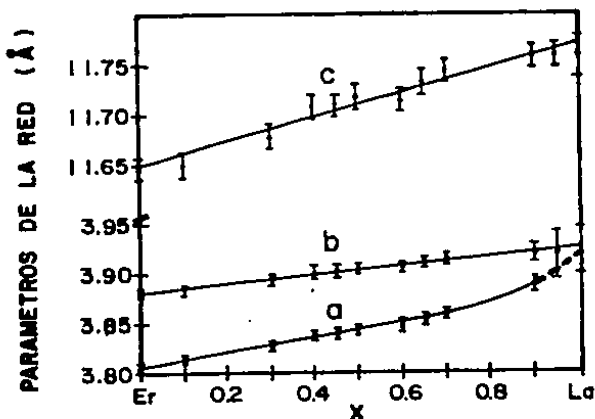


FIGURA 25. Variación de los parámetros de la red contra la concentración de La_x .

MODELO

El comportamiento de T_c contra la concentración de La_x presenta cambios alrededor de $x=0.4$ y 0.7 . En la Fig. 26 se muestran los puntos experimentales una línea punteada que corresponde al modelo de percolación descrito a continuación.

Como se puede notar en la Fig. 26, la T_c para el compuesto de Erbio 1:2:3 es de aproximadamente 90K, mientras que la T_c para el

compuesto con noventa por ciento de lantano es de aproximadamente 66K. La variación de T_c , como función de la concentración de lantano, puede interpretarse considerando un modelo de percolación de Er en una subred de Er-La.

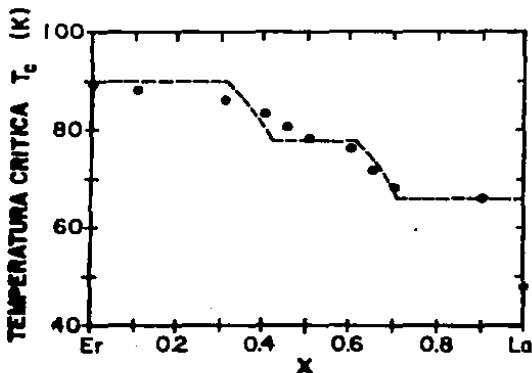


FIGURA 26. Variación de T_c contra la concentración de La_x .

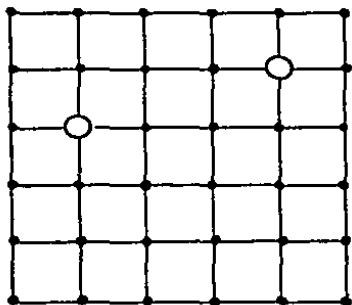
Este modelo fue calculado empleando el Método de Monte Carlo, el cual permite estimar la probabilidad de percolación para varias redes⁽⁴⁸⁾. En este modelo, consideramos una red regular cuadrada, para la cual, el Método de Monte Carlo predice un valor de 0.59 de sitios de percolación⁽⁴⁹⁾. Consideremos una red percolada por átomos de erbio (Fig. 27a), cuyo valor será la diferencia de la percolación total (1) y del límite de la percolación de una red cuadrada (0.59), teniéndose un valor de 0.41. Ahora asumiremos que se producen dos percolaciones. La primera a $x=0.41$, que corresponde a una percolación de primeros vecinos en la red cuadrada por átomos de lantano. Si consideramos un orden

perfecto a $x=0.5$ (Fig. 27b), tendremos una red diatómica, de la que, si extraemos la subred de átomos de lantano, tendremos otra red regular cuadrada que corresponde a la mitad de la red inicial (0.205), por lo que le corresponderá una segunda percolación de segundos vecinos a $x=0.5 + 0.205 = 0.705$ (Fig. 27c).

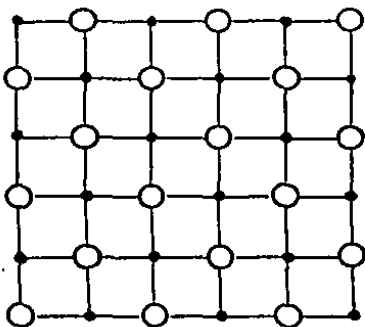
De la Figura 26, podemos notar que hay un primer nivel alrededor de 0.5 con una T_c intermedia de 78K, lo cual nos indica la presencia de una red cuadrada. Esto está de acuerdo con el análisis de los parámetros de la red a y b , los cuales muestran una tendencia de la ortorrumbicidad hacia una red tetragonal cuando x aumenta de 0 a 1. Es importante enfatizar, que el modelo está realizado tomando un arreglo geométrico, sin tomar en cuenta el proceso complicado de relacionar las perturbaciones producidas por el desorden de Er-La con la T_c . Este desorden puede ser producido por el cambio en el contenido de oxígeno en las muestras, debido a la inclusión de La.

Es importante señalar que el comportamiento de la T_c con el contenido de oxígeno para el superconductor de Y 1:2:3 presentado por Cava et al.⁽²²⁾, presenta un nivel similar al obtenido en la Fig. 26. Esta dependencia, se muestra en la Fig. 28.

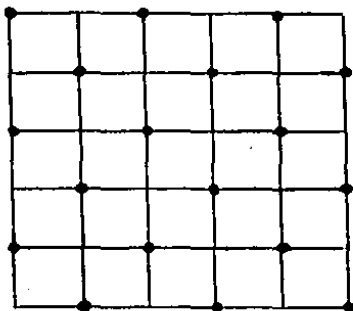
La variación suave de los puntos experimentales de la Fig. 26, puede ser atribuida al desorden local entre las posiciones de los sitios de La y Ba, con los correspondientes cambios en oxidación, lo cual afecta a la T_c .



a) Red regular cuadrada, en la cual todos los sitios pueden ser ocupados al azar por átomos de Er o La. El límite de la primera percolación de vecinos de Er es de 0.41.



b) Asumiendo que una red diatómica cuadrada se forma a $x=0.5$, indica, del análisis de los parámetros de la red que a y b tienden hacia una red tetragonal cuando x aumenta de 0 a 1.



c) Si se extrae la subred de átomos de lantano cuando $x=0.5$, se forma otra red regular cuadrada de segundos vecinos. La percolación límite corresponde a 0.705.

FIGURA 27. Esquema mostrando los diferentes caminos al substituir La en una red regular cuadrada de átomos de Er.

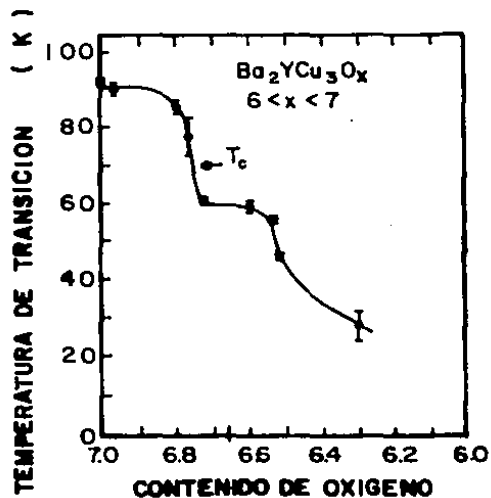


FIGURA 28. Variación de la T_c con el contenido de oxígeno.

Estos resultados han sido publicados en los Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics. "High Temperature Superconductors", Vol. 5, 237, Tequesquitengo, México (World Scientific Publishing Co. Pte Ltd.) (1988) y en los Proceedings of the International Conference on High- T_c Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity, Physica C 153-155, 940, Interlaken, Suiza (1988). Una copia de estos artículos está incluida en el Apéndice.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En el sistema $\text{Er}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ con $\text{R}=\text{Yb, Er, Ho, Y, Gd, Eu}$ y La obtuvimos una estructura ortorrómbica para toda la serie de compuestos con $x=0.0, 0.5$ y 1.0 , excepto para el compuesto $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. También observamos para las composiciones con $x=0.0$ y 1.0 , una correlación entre el tamaño del radio iónico del elemento de la tierra rara (R.I) y las temperaturas de reacción y de sinterización. Los resultados demuestran que tanto el tiempo de reacción como la temperatura de sinterización se incrementan con el aumento del R.I.

Los resultados implican que probablemente el tamaño del R.I., ejerce un efecto de presión local en la estructura, siendo fundamental para obtener la mayor temperatura de transición superconductoras. Se observa una tendencia a incrementarse la T_c con el aumento del R.I. Este resultado se presenta en toda la serie de compuestos 1:2:3, excepto para la muestra a base de lantano.

En este trabajo, se logró la preparación de la fase tetragonal y de la fase ortorrómbica con T_c de 48 y 58K respectivamente del compuesto 1:2:3 a base de lantano. El problema en el estudio de este compuesto, radica en la dificultad de prepararlo, ya que de acuerdo a los reportes, se presenta un desorden local entre los átomos de La^{3+} y Ba^{2+} al tener radios muy similares. Estos átomos se intercambian en las posiciones atómicas de la estructura disminuyendo la T_c ⁽⁵⁰⁾. De acuerdo a esto, la fase ortorrómbica en nuestro estudio aparentemente presenta un desorden local, lo que puede explicar la T_c baja. Teóricamente se predice que la temperatura de transición para la fase

ortorrómbica debería ser cercana a los 100K, sin embargo, es difícil de obtener.

Otro punto muy interesante es que en el sistema $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_{7-y}$, pudimos relacionar mediante un modelo de percolación simple, la variación de la T_c en función de la concentración de lantano. Este modelo explica las perturbaciones ocasionadas por una red de átomos de erbio y lantano en la T_c , partiendo de un cálculo teórico que emplea un arreglo geométrico.

Los resultados demuestran que la superconductividad y la estructura cristalina, están fuertemente relacionadas con el agente dopante, que en este caso es el oxígeno, cuya deficiencia en el sistema y su estudio detallado es crucial para clarificar el mecanismo de la superconductividad en estos compuestos. En cuanto a las perspectivas de este trabajo, pensamos que sería de gran interés la determinación del contenido de oxígeno por el método iodométrico y de su evolución con la temperatura por un análisis termogravimétrico. Estas determinaciones son importantes ya que nos proporcionarían gran información sobre el efecto del oxígeno en los compuestos, especialmente para los compuestos a base de lantano. Por otro lado, para el compuesto 1:2:3 de lantano, sería interesante realizar su preparación por otros métodos para lograr el ordenamiento correcto en las posiciones atómicas de La y Ba. Esto permitiría una aportación mas en el conocimiento de la estructura cristalina y en el fenómeno de la superconductividad.

REFERENCIAS

- 1) T.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. 364, 189 (1986).
- 2) H.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitoki and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- 4) S. Parkins, V.Y. Lee, E. M. Engler, A.I. Nazzari, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers, Phys. Rev. Lett. 60, 2539 (1988).
- 5) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L123 (1987).
- 6) E.M. Engler, V.Y. Lee, A.I. Nazzari, R.B. Beyers, G. Lim, P.M. Grant, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, J.E. Vazquez and R.J. Savoy, J. Amer. Chem. Soc. 109, 2848 (1987).
- 7) L. Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J.D. Jorgensen, C.U. Segre and I.K. Scheller, Nature. 328, 604 (1987).
- 8) S. Tanaka, K. Uchinokura, A. Maeda and M. Izumi, J.J.A.P. Series 1. Superconducting Materials. 3 (1988).
- 9) H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. 120, 122b, 124c (1911).
- 10) M. Ali Omar. Elementary Solid State Physics. Addison-Wesley Publishing Company, Sydney (1975).
- 11) W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933).
- 12) A.C. Rose-Innes and E.H. Roderick. Introduction to Superconductivity. Second edition. Pergamon Press, Frankfurt (1978).
- 13) A.A. Abrikosov. Zh. Eksperim, Teor. Fiz. 32, 1442 (1957).

- 14) Ch. Kittel. Introduction to Solid State Physics. Fourth edition. John Wiley and Sons, Inc., Canada (1971).
- 15) F. and H. London, Proc. Roy. Soc. (London). A149, 71 (1935).
- 16) J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 17) A.B. Pippard, Physica. 19, 765 (1953).
- 18) M. Tinkham. Introduction to Superconductivity. McGraw-Hill, Inc., U.S.A. (1975).
- 19) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Cao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, J. Bechtold and D. Campbell, Phys. Rev. Lett. 58, 405 (1987).
- 20) C.N.R. Rao, K.J. Rao. Phase Transitions in Solids. McGraw-Hill, Inc., U.S.A. (1978).
- 21) D.M. Adams. Inorganic Solids, An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry, Wiley, (1984).
- 22) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 26, L151 (1987).
- 23) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Slegrist, J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak and G.P. Espinosa, Phys. Rev. Lett., 59, 1676 (1987).
- 24) R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K. Mao, C.G. Hadjicacos, P.H. Hor, R.L. Meng and C.W. Chu, Phys. Rev. B. 35, 7238 (1987).
- 25) P.M. Grant, R.B. Beyers, E.M. Engler, G. Lim, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, V.Y. Lee, A. Nazzari, J.E. Vazquez and R.J. Savoy, Phys. Rev. Lett. 61, 7242 (1987).
- 26) J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull and E.M. Vogel, Phys. Rev. B, xx, xxx, (1987).

- 27) H. Sawada, T. Iwasumi, Y. Saito, Y. Abe, H. Ikeda and R. Yoshizaki, Jpn. J. Appl. Phys. xx, xxx, (1987).
- 28) R.J. Cava, International Journal of Modern Physics. B, Vol. 1, 813. (World Scientific Publishing Company) (1987).
- 29) Y. Syono, A. Tokiwa, M. Kikuchi, K. Kusaba, R. Suzuki, T. Kajitani, D. Shindo, N. Kobayashi, O. Nakatsu and Y. Muto. J.J.A.P. Series 1. Superconducting Materials. 42 (1988).
- 30) .R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, V.Y. Lee, M.L. Ramirez, R.J. Savoy, R.D. Jacowitz, T.M. Shaw, K.G. Frase, E.G. Liniger, D.R. Clarke, S. La Placa, R. Boheme, C.C. Tsuei, S.I. Park, M.W. Shafer, W.J. Gallagher and G.V. Chandrashekar, Proceedings of Symposium S. "High Temperature Superconductors". Anaheim, California (Materials Research Society) (1987).
- 31) A.W. Sleight, to be published in ACS Symposium Series, in Press.
- 32) B. Raveau, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu and J. Provost. Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics. "High Temperature Superconductors", Tequesquitengo, México (World Scientific Publishing Co. Pte Ltd.) (1988).
- 33) F. Herman, R.V. Kasowski and W.Y. Hsu, Research Report. Johnson, J.A. Rentschler and W.W. Rhodes, *ibid.*
- 34) A.W. Sleight, submitted to High Temperature Superconducting Materials edited by W.E. Hatfield & J.H. Miller, Jr. Marcel Dekker, Inc., 1988.
- 35) Unpublished data by T. Wada, Univ. of Tokio.
- 36) T. Iwazumi, R. Yoshizaki, M. Inoue, H. Sawada, H. Ikeda and E. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L621 (1987).
- 37) R. Yoshizaki, H. Sawada, T. Iwazumi, Y. Saito, Y. Abe and H.

- Ikeda. Proc. Inter. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity (Plenum) (1987).
- 38) P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett 58, 1891 (1987).
 - 39) I. Nakai, K. Imai, T. Kawashima and R. Yoshizaki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1244 (1987).
 - 40) T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 52, 1989 (1988).
 - 41) D.W. Murphy, S. Sunshine, R.B. van Dover, R.B. Cava, B. Batlogg, S.M. Zahurak and L.F. Scheemeyer, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1987).
 - 42) M.B. Maple et al, Novel Superconductivity (Plenum Press), 839 (1987).
 - 43) J. Awador, C. Cascales and I. Rasines. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 99, Boston, USA (Materials Research Meeting) (1987).
 - 44) Y. Dalichaouch et al, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 241 (1988).
 - 45) S. Tsurumi, M. Hikita, T. Iwata, K. Semba and S. Kurihara, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L856 (1987).
 - 46) H. Steinfink, J.S. Swinnea, Z.T. Sul, H.M. Hsu and J.B. Goodenough, submitted to J.A.C.S. (1987).
 - 47) S. Uchida, Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics. "High Temperature Superconductors". Vol. 5, 63, Tequesquitengo, México (World Scientific Publishing, Co Pte Ltd.) (1988).
 - 48) H.L. Frisch, J.M. Hammersley and D.J.A. Welsh, Phys. Rev. 126, 949 (1962).
 - 49) J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge G., University.

Melbourne (1979).

- 50) C.U. Segre, B. Dabrowski, D.G. Hinks, K. Zhang, J.D. Jorgensen,
M.A. Beno and I.K. Schuller, *Nature*. 329, 227 (1987).

APENDICE

THE ORTHORHOMBIC TO TETRAGONAL PHASE TRANSITION IN THE
 $\text{Er}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ SYSTEM*

L. GOVEA¹, R. ESCUDERO¹, D. RIOS-JARA¹, C. PIRA², C. WANG¹ AND
 R.A. BARRIO¹.

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
 Apdo. Postal 70-360; 04510 México, D.F.

²División de estudios de Posgrado. Facultad de Química, UNAM.
 04510 México, D.F.

ABSTRACT

We have studied the orthorhombic to tetragonal phase transition in the $\text{Er}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ system. X-ray powder diffractometry was used to determine the dependence of the lattice parameters with x. A smooth increase in the lattice parameters was observed for increasing x values.

Critical superconducting temperatures (T_c), ranging from 90 K for $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ to 48K for $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, were measured. Stepwise behaviour on the T_c versus x curve was observed, with drops in T_c at $x \approx 0.4$ and 0.7. This stepwise behaviour is modeled by a percolation process associated to the ordering of the Er-La sublattice.

Samples of the $\text{Er}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ were prepared by solid state reaction of the trivalent oxides of the rare-earths with BaCO_3 and CuO . The samples were reacted for 6 hrs in air at 900°C, reground, compacted under a load of about 4 tons to form pellets; this process was repeated twice followed by sintering in air at 950°C for 6 hrs and slow cool. The pellets were oxygenated at 410°C for 2.5 hrs; except for the $x=1$ sample, in which 6 hrs of oxygenation were needed to get the highest value of $T_c=48\text{K}$. However, samples of $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ with highest T_c (81K) are reported by Maeda et al [1] and there is a suspicion that T_c must be of order of 100 K in an ideal sample [2].

X-ray powder diffraction patterns for the whole series of compounds are shown in Figure 1. For x values between 0 and 0.9, an orthorhombic structure was formed. For $x=0$ and 1 we obtained the same parameters as the reported for Er [3] and La [4]. A clear variation of the angular position of the peaks is observed, indicating a continuous increase in the lattice parameters as x changes from 0 to 1. This result indicates a continuous structural variation from the orthorhombic structure of $\text{Er}_1:2:3$ to the tetragonal structure of $\text{La}_1:2:3$ compounds.

The X-ray results and T_c measured by electrical resistance are summarized in Table 1.

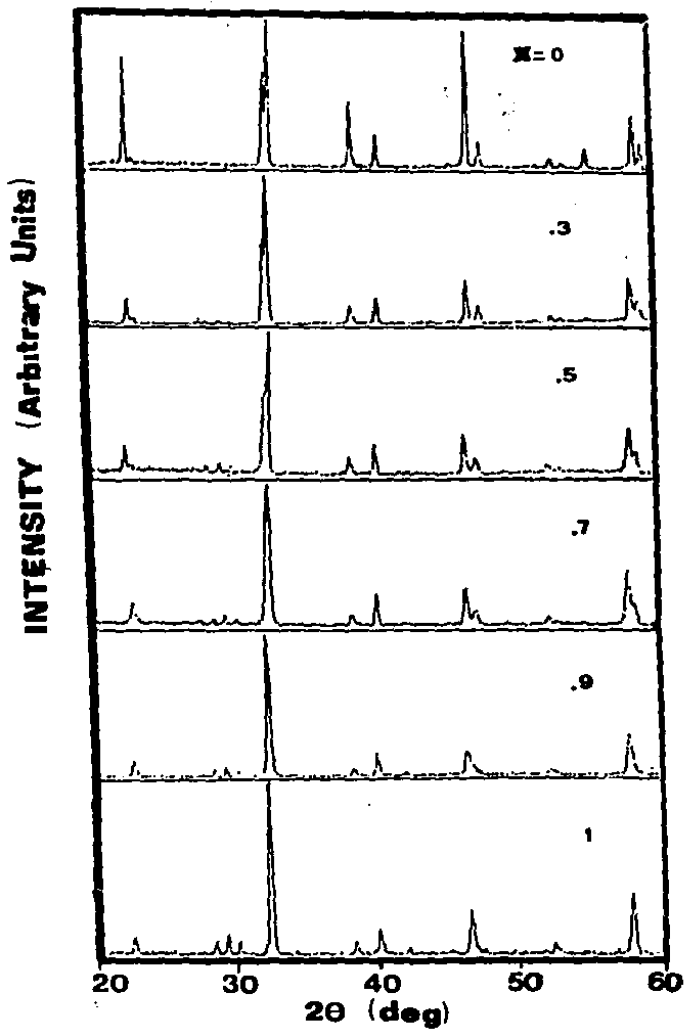


FIGURE 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Er}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ various values of La concentration x .

TABLE 1. Lattice Parameters (a, b, c; $\pm 0.005 \text{ \AA}$) and Critical Temperature (T_c) for $\text{Er}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Compounds.

x	Lattice Parameters			T_c (K)
	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	
0.0	3.807	3.882	11.647	89.9
0.10	3.814	3.883	11.648	88.0
0.30	3.826	3.893	11.679	86.0
0.40	3.839	3.903	11.709	83.0
0.45	3.841	3.904	11.712	80.6
0.50	3.844	3.906	11.718	78.0
0.60	3.847	3.906	11.714	76.0
0.65	3.853	3.911	11.733	71.8
0.70	3.859	3.915	11.745	68.0
0.90	3.879	3.918	11.754	66.0
0.95	3.921	3.921	11.764	52.0
1.00	3.920	3.920	11.760	48.0

Figure 2 shows the variation of lattice parameters as a function of x determined from calibrated diffraction patterns. A continuous increase in a, b and c parameters is observed. No discontinuity at any value of x is observed, except probably at values greater than x = 0.9.

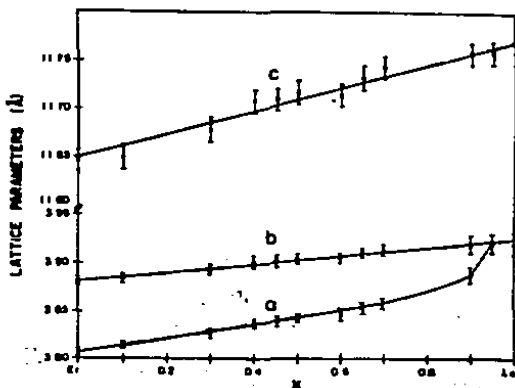


FIGURE 2

Variation of orthorhombic lattice parameters versus La concentration (x).

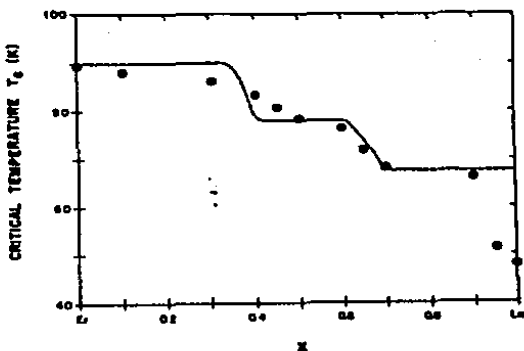


FIGURE 3 Variation of T_c versus La concentration (x). Experimental points are shown in circles and the dotted curve corresponds to the theoretical prediction of a simple percolation model.

In Figure 3, the experimental results of the variation of T_c versus La concentration (x) are shown as dots. The curve presents changes at around 0.4, 0.7 and 1.0. The last one is due to structure transition from orthorhombic to tetragonal phase, which can be observed also in Fig. 2. The first two changes could be explained by a simple percolation model.

As one can notice in Figure 3, the T_c of the pure Er compound is about 90 K, while T_c for the compound with ninety per cent of La is about 66 K. The variation of T_c as a function of x can be modeled by considering Er percolation in the Er-La sublattice. Let us consider a regular square lattice in which all sites can be randomly occupied by Er or La atoms (Fig. 4). Therefore two percolation thresholds should be present. The first one, at $x=0.41$, corresponds to first neighbours percolation in the square lattice [5]. If one considers perfect order at $x=0.5$, there should be a second neighbour percolation at $x=0.705$.

One notices that there is a plateau at around $x=0.5$ with an intermediate T_c of 78 K, which is telling us that ordering of the square lattice should be present. This agrees with the analysis of the parameters a and b , which shows a tendency towards a tetragonal lattice when x is increased from 0 to 1.

In Figure 3, there is a schematic theoretical prediction based on the above mentioned argument (dotted line). As it can be seen, the agreement is fairly good. It is important to note that the model is purely geometrical and does not take into account the complicated processes that relate the perturbations introduced by La-Er disorder with T_c (see Fig. 4). These latter most probably have to do with changes in the oxygen content of the sample, due to the inclusion of La. In fact, the low T_c

for the La compound tells us that it is difficult to obtain the optimum oxygen content in the range of oxygenation times used, as compared with the Er 1:2:3 compound. It is interesting to notice that the behaviour of T_c on the oxygenation in Y 1:2:3 superconductors [6] presents similar plateaux to the ones reported here. It is therefore assumed that the origin of both could be the same, namely, the oxygen stoichiometry. The beautiful part of the present discussion is that such a complicated interplay between T_c and oxygen content can be modeled by a purely geometrical change in the present experiment.

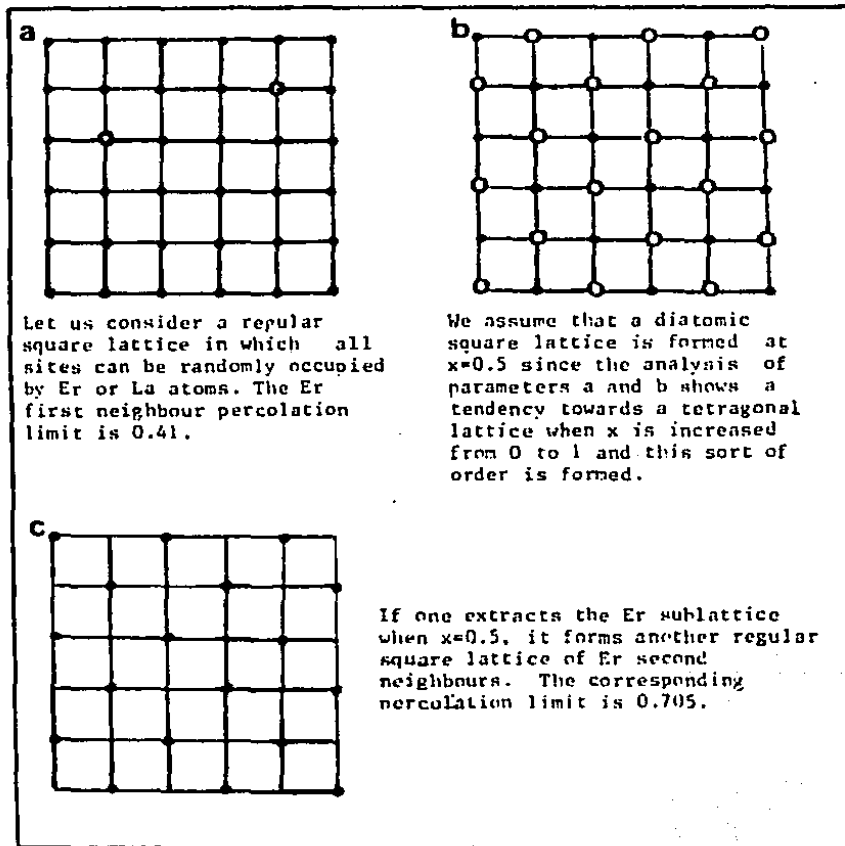


FIGURE 4. Scheme showing the different steps on substituting La in an Er square lattice.

The smoothness of the curve in Fig. 3 can be thought as arising from La-Ba disorder, enhanced by the similar ionic radii of both ions, which obviously could disturb the effects predicted by the Er-La substitutional alloying alone. The presence of such a disorder is further supported by Fig. 1, in which clear changes in the relative intensity of the (00 λ) reflexions are detected.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Programa Universitario de Investigación sobre Superconductores de Alta Temperatura de Transición, UNAM and CONACYT is fully acknowledged.

REFERENCES

- 1 A. Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura, M. Izumi and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1550.
- 2 S. Uchida. To be published in Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics. "High Temperature Superconductors". Morelos México (World Scientific) (1988).
- 3 T. Ishigaki, H. Asano and K. Takita, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L987.
- 4 S. Lee, J.P. Golben, S.Y. Lee, X. Chen, Y. Song, T.W. Noh, R.D. McMichael, J.R. Barnes, D.L. Cox and B.R. Patton, submitted to Phys. Rev. Lett. (1987).
- 5 H.L. Frisch, J.M. Hammersley and D.J.A. Welsh, Phys. Rev. 126 (1962) 949.
- 6 R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak and D. Werder, Nature 329 (1987).

SUPERCONDUCTING AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$ COMPOUNDS WITH $R = Yb, Ho, Gd, Eu, La, Y$

L. GOVEA, R. ESCUDERO, D. RIOS-JARA, C. PIRAO*, F. MORALES, C. WANG AND R.A. BARRIO.

Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM. Apdo. Postal 70-360, 04510. México, D.F.

Samples of the $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$ compounds, with $R = Yb, Ho, Gd, La, Eu$ and Y were prepared. The structure of the compounds was studied by X-ray powder diffractometry and the superconducting properties by resistivity and susceptibility measurements. The T_c was rather insensitive to the substitution of all the elements, except La , in spite of the fact that the changes in the values of lattice parameters of the 1:2:3 structure vary rather smoothly. The dependence of T_c on the La concentration x was analysed and explained by a two-dimensional percolation model.

Samples of the $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$ compounds with $R = Yb, Ho, Gd, Eu, La$ and Y were prepared by solid state reaction of the corresponding trivalent rare earth oxides with $BaCO_3$ and CuO . A correlation was found between the ionic radius (IR) of R for $x=1$ and the difficulty in the preparation of good 1:2:3 orthorhombic structures. It was seen that: 1) the calcination time should increase with IR, 2) the sintering temperature must be lower as IR decreases and 3) the oxygen absorption is enhanced when the IR decreases. All samples were oxygenated at 410°C for a suitable time to reach the highest T_c . The X-ray results and T_c measured by resistivity and verified by magnetic susceptibility curves are summarized in Table for $x=1$ and 0.5. These values of x were chosen because they represent the extreme perturbation on substitution.

TABLE. Lattice Parameters ($a, b, c \leq 0.005 \text{ \AA}$) and Critical Temperatures (T_c) for $Er_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$ Compounds.

$x=1$	R (Ionic Radius, \AA)	a	b	c	T_c (K)
Yb	1.125	3.81	3.88	11.65	89.7
Er	1.144	3.81	3.88	11.65	89.9
Ho	1.155	3.81	3.88	11.64	89.3
Y	1.159	3.81	3.89	11.66	90.7
Gd	1.193	3.83	3.89	11.68	89.7
Eu	1.205	3.83	3.90	11.69	91.0
La	1.300	3.92	3.92	11.76	48.0
$x=0.5$					
Yb		3.81	3.88	11.65	89.8
Ho		3.81	3.88	11.65	90.7
Y		3.82	3.89	11.68	90.6
Gd		3.82	3.89	11.68	89.7
Eu		3.82	3.89	11.66	91.5
La		3.84	3.91	11.72	78.0

Note that the orthorhombic parameters vary rather smoothly with the IR. In all diffraction patterns no aggregate or mixed phases were detected. The variations on T_c agree quite well with the ones reported by Mada¹(1). This ensures that our samples have the optimum oxygen content. In the Table one notices that La does not fill the above statements. The peculiar way in which the La compounds behave, deserves a more careful analysis. Samples with several concentrations of La were examined.

Fig. 1 shows the lattice parameters variation versus La_x .

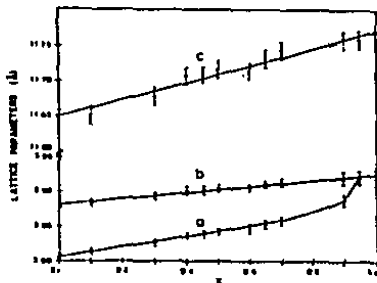


FIGURE 1. Variation of lattice parameters as a function of x for $Er_{1-x}La_xBa_2Cu_3O_y$ compounds.

* División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM. 04510. México, D.F.

This compound represents an extreme regarding the difference of IR's, nevertheless no sudden changes on the parameters are found in the whole range of x , except very near $x=1$, where a tetragonal structure was always obtained. Preparing an orthorhombic 1:2:3 La sample is not easy, although it has been synthesized with a $T_c = 81$ K (2). However, there is a suspicion that T_c must be of the order of 100 K in an ideal C_{60} sample (3).

The behaviour of T_c with Er_x presents sudden changes at around 0.4 and 0.7. In Fig. 2 the experimental points are shown, the dotted curve can be reproduced by considering a very simple percolation model.

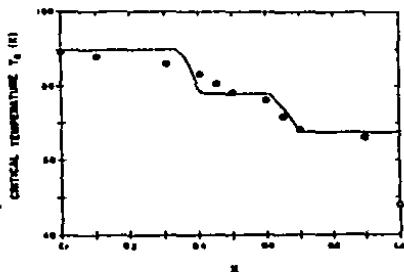


FIGURE 2. Variation of T_c versus La concentration (x). Experimental points are shown in circles and the dotted curve corresponds to the theoretical prediction of a simple percolation model.

Let us consider a square lattice in which all sites can be randomly occupied by Er or La atoms and assume that there is a linear relationship between Er first neighbour percolation and the T_c value of Er. One notices that there is a plateau at around $x=0.5$ with an intermediate T_c of 78 K, which is telling us that ordering of the square lattice should be present. This order must have tetragonal symmetry as a tendency for tetragonality is found in Fig. 1. Therefore two percolation thresholds should be present, the first one at $x=0.41$ corresponds to first neighbours percolation in the square lattice (4). If one considers perfect order at $x=0.5$ (+ - + - ...), there should be a second neighbour percolation at $x=0.705$. It is worth emphasizing the importance of this simple connection between a purely geometrical problem and a rather complicated superconducting property, that most

probably is related to the oxygen content and ordering of ions in an extremely cumbersome way. Therefore the T_c dependence on the oxygen content given by Cava et al (5), (which presents two plateaux as well) should be related to Fig. 2 and the importance of the present experiment becomes apparent. The rather smooth variation of the experimental points as compared with the theory could be attributed to local disorder between La and Ba sites, with the corresponding local changes in oxygenation, which surely affect T_c . This idea is further supported by detectable changes in the relative intensity of the X-ray peaks of the type (001), the difficulty of obtaining 1:2:3 La compounds with T_c 100 K.

The present work suggests that further experiments are needed in order to clarify the relationship between Figure 2 and the oxygen content.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Programa Universitario de Investigación sobre Superconductores de Alta Temperatura de Transición, UNAM and CONACYT is fully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Unpublished data by T. Wada, Univ. of Tokio.
- (2) A. Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura, M. Izumi and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1550.
- (3) S. Uchida. To be published in Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics. "High Temperature Superconductors", Morelos, México (World Scientific) (1988).
- (4) H.L. Frisch, J.M. Hammersley and D.J.A. Welsh, Phys. Rev. 126 (1962) 949.
- (5) R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak and D. Werder, Nature 329 (1987).