

21
29



Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Química

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE
COMPUESTOS SUPERCONDUCTORES.

T E S I S
Que para obtener el título de
Q U I M I C O
presenta

JOEL GUTIERREZ ANTONIO

México, D. F.



1989

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



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
Prefacio	i
Capítulo 1. Introducción a la superconductividad.	1
Capítulo 2. Superconductividad en los compuestos de bismuto.	
2.1. Generalidades sobre las cerámicas superconductoras.	6
2.2. Síntesis de los compuestos del tipo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.	20
Capítulo 3. Estudio teórico en el compuesto 1:2:3.	
3.1. Aspectos teóricos de la superconductividad.	31
3.2. Estudio teórico de la molécula Cu-O-Cu.	38
Conclusiones.	48
Referencias.	50

PREFACIO

Con el descubrimiento de las cerámicas superconductoras a altas temperaturas por Bednorz y Müller^d, en varias partes del mundo se desató lo que se podría llamar "una revolución superconductoras"; esto ha conducido a un gran número de investigaciones, tanto en el aspecto experimental como en el teórico.

Este trabajo tiene dos objetivos, por el lado experimental analizar la influencia de las tierras alcalinas en la superconductividad y por la parte teórica obtener la estructura electrónica local y los posibles acoplamientos magnéticos del sistema Cu-O-Cu con el método celular. A continuación se presenta en forma desglosada el contenido de cada uno de los capítulos del presente trabajo.

En el capítulo 1 se presenta en forma breve las características fenomenológicas fundamentales de los compuestos superconductores, ya que estas son utilizadas para decidir si un compuesto es ó no superconductor. Y por otro lado generar la terminología necesaria para la discusión de este tema.

El capítulo 2 se ha dividido en dos partes, en la primera se presenta una introducción al trabajo experimental actual, desglosando con detalle los compuestos de bismuto y a los llamados 1:2:3 por considerar que son los mejor caracterizadas en todos los aspectos hasta el momento, pero sin olvidar mencionar a las otras familias de compuestos que han sido sintetizados, como son las de talio y aquellas que no presentan cobre. Adicionalmente se presenta un desarrollo detallado de los compuestos de bismuto, que son la base de este trabajo experimental y se incluyen los resultados de los estudios realizados por otros investigadores. En la segunda parte de este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis del compuesto: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_v$ se anexan los diagramas de rayos X y el análisis de resistividad vs temperatura que se utilizaron para caracterizar este compuesto.

En el capítulo 3 se presenta primero una breve descripción de las teorías desarrolladas para los superconductores clásicos a bajas temperaturas como son la de London y London y la

Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). A continuación hay un salto hasta los años recientes en donde se expone el trabajo que se ha realizado para intentar dar una explicación a la superconductividad a altas temperaturas en los cupratos de itrio. Esto se utiliza como un preámbulo para entender la finalidad de la estrategia del cálculo realizado y de los que se realizarán posteriormente. En la siguiente sección se presenta con detalle las tablas y gráficas obtenidas con el método celular, así como la discusión de estos.

Finalmente se presentan las conclusiones teóricas y experimentales de los trabajos realizados.

CAPITULO 1

INTRODUCCION A LA SUPERCONDUCTIVIDAD

En 1900 el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes logró una gran hazaña al licuar el helio a sólo unos cuantos grados Kelvin: la temperatura normal de ebullición de este elemento es 4.2 K. Este hecho abrió repentinamente una gran ventana al estudio de fenómenos fisicoquímicos a bajas temperaturas. Onnes utilizó este nuevo método para medir la resistencia eléctrica a temperaturas muy bajas. En 1911, mientras medía la resistencia del mercurio¹, encontró un resultado sorprendente: cerca de los 4 K la resistividad caía abruptamente, a un valor que no se pudo distinguir del cero. Onnes había descubierto un nuevo estado de la materia: el estado superconductor. La temperatura más alta a la que persiste este estado es llamada temperatura crítica T_c .

Posteriormente se encontró que el mercurio no era el único elemento metálico que presentaba esta propiedad², sus congéneres mismos, el zinc y el cadmio, también son superconductores con temperaturas críticas de 0.875 K y 0.560 K, respectivamente. Dentro del bloque "p" la superconductividad ocurre en las familias del boro y del carbono, aunque estos dos elementos representativos quedan excluidos. En silicio y germanio, materiales semiconductores por excelencia, se obtiene el estado superconductor a altas presiones o bien en láminas delgadas de ellos; de esta misma manera se puede obtener la superconductividad en los metales del antimonio y del bismuto, así como en los no-metales del selenio y del telurio y en sólo unos cuantos elementos metálicos del bloque "d" en donde hay un buen racimo de elementos superconductores, siendo el niobio el que presenta la temperatura crítica más alta, 7.5 K, de todos los elementos de la tabla periódica que exhiben dicha propiedad. Es de notar que aquellos elementos de transición que presentan ordenamientos magnéticos (Cr, Mn, Fe, Co y Ni), no presentan superconductividad, bajo ninguna condición, así como la familias de los metales nobles (Cu, Ag y Au) materiales conductores por

excelencia). Finalmente es de notarse que en las tierras raras no se presente esta propiedad las excepciones son La, Ce, Th y Pa.

La transición de un metal normal al estado superconductor está caracterizado por una caída abrupta de la resistividad (la resistividad es proporcional a la resistencia), cuando este es enfriado hasta T_c (figura 2). Arriba de T_c la resistividad, ρ , tiene la forma característica de un metal conductor normal figura 1), $\rho(T) = \rho_0 + BT^2$; en este estado los electrones transportadores siempre encuentran alguna resistencia, la fuente de esta es debida principalmente a la dispersión de los electrones por las vibraciones de la malla, BT^2 y por los defectos (vacancias) ó impurezas, ρ_0 , de la malla cristalina. Pero abajo de T_c estos mecanismos pierden su capacidad para degradar una corriente eléctrica y la resistividad cae abruptamente a cero. En este estado una corriente eléctrica puede fluir indefinidamente en el material sin disipar energía. Esto es una forma de movimiento perpetuo, una más de las propiedades impresionantes del estado superconductor.

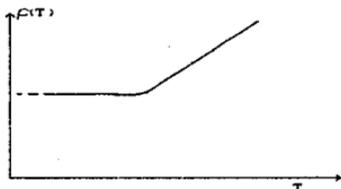


Fig. 1. ρ vs T
Metal normal.

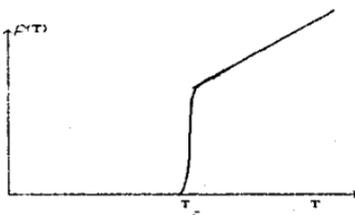


Fig. 2. ρ vs T
Superconductor.

En 1933, fue descubierta otra característica importante de la superconductividad por Meissner y Ochsenfeld², quienes encontraron que un material no permitía que un campo magnético externo penetrara el seno del material; esta propiedad ha sido llamada efecto Meissner. Esto lleva a pensar que los compuestos superconductores son perfectamente diamagnéticos; sin embargo se ha observado que existen dos clases de comportamiento: Tipo I. Abajo de un campo crítico $H_c(T)$, que crece cuando T llega

cerca de T_c . no hay penetración de flujo; cuando el campo aplicado excede $H_c(T)$, el compuesto regresa a un estado normal y el campo penetra perfectamente el compuesto, figura 3.

Tipo II. Abajo de un campo crítico $H_{c1}(T)$, no hay penetración de flujo; cuando el campo aplicado es mayor que un campo crítico $H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$, el compuesto retorna al estado normal y el campo penetra perfectamente; cuando se aplica un campo fuerte entre $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$, hay una penetración parcial de flujo y la muestra desarrolla una estructura complicada de ambas regiones, la normal y la superconductor, esto da lugar, a una mezcla de los estados, figura 4.

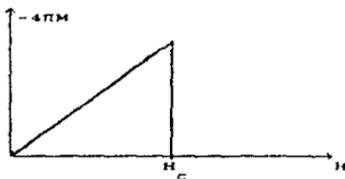


Fig. 3. Superconductor Tipo I. M vs H .

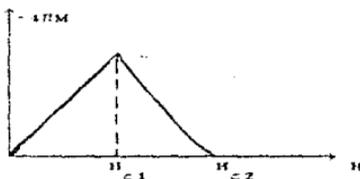


Fig. 4. Superconductor Tipo II. M vs H .

El efecto Meissner puede ser observado si se acerca un imán a una pastilla superconductor, el imán levita sobre el superconductor; esto se debe a que cuando el imán se aproxima a la pastilla, se induce una corriente en la superficie de la pastilla que es la llamada supercorriente, esta induce un campo magnético, que a su vez tiene la fuerza y orientación para cancelar los efectos del campo magnético proveniente del imán externo en el interior del superconductor. En el exterior, el campo generado por el imán y el campo inducido por el superconductor se repelen uno a otro, el resultado final es que el imán es suspendido sobre el superconductor, su posición está dictada por el equilibrio entre las fuerzas gravitacional y magnética; los imanes preferentemente utilizados para estos experimentos son SmCo_5 y $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$.

Estas dos propiedades: la ausencia de resistencia al flujo de corriente y la expulsión de un campo magnético del seno del superconductor fueron apreciadas, ya incluso hace más de cincuenta años, por sus tremendas implicaciones tecnológicas, sin embargo existían dos obstáculos aún mayores para utilizar cualquier tecnología; primero las temperaturas eran extremadamente bajas y por lo tanto difícilmente accesibles y extraordinariamente costosas. El segundo problema era que el estado superconductor de los metales fácilmente se destruía por la aplicación de campos magnéticos externos modestos o corrientes eléctricas débiles, por lo que no era posible utilizarlos en aplicaciones electromagnéticas. Estos problemas promovieron una intensa investigación para obtener nuevos materiales que presentaran temperaturas críticas más altas y retuvieran su estado superconductor en presencia de campos magnéticos y corrientes eléctricas mayores.

A bajas temperaturas otra propiedad en la que difieren los metales normales de los superconductores es el calor específico. Generalmente este tiene la forma $AT + BT^3$, donde el término lineal se debe a las excitaciones electrónicas y el término cúbico a las vibraciones de la red cristalina. En los superconductores, cuando la temperatura cae abajo de T_c , el calor específico salta a un valor más alto y después decae lentamente, incluso a un valor menor del esperado para un metal normal. El análisis de las curvas obtenidas a bajas temperaturas nos muestra que, en el estado superconductor, la contribución electrónica al calor específico es reemplazada por un término que decae mucho más rápidamente, $\exp(-\Delta/kT)$, que el término lineal correspondiente al estado normal, figura 5.

Este es el comportamiento térmico característico de un sistema en el que sus niveles excitados están separados del estado basal por una energía de 2Δ . La teoría y los experimentos indican que la diferencia de energía Δ es del orden de $k_B T_c$. Esta diferencia o gap puede ser calculada por medio de la teoría de superconductividad Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS).

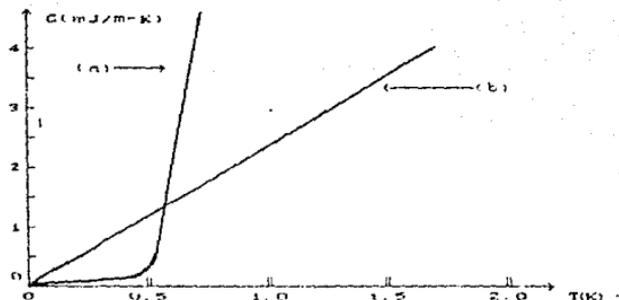


Fig. 5. Calor Especifico vs Temperatura en Aluminio Ref. 2, la fase normal se obtuvo por la aplicación de un campo del orden de 300 gauss.
 a) Fase superconductor
 b) Fase normal

Se ha encontrado que la temperatura crítica de los superconductores a bajas temperaturas varía con la masa isotópica. Por ejemplo en el mercurio la T_c varía de 4.185 K a 4.146 K cuando la masa atómica promedio M varía de 199.5 a 203.4 unidades de masa atómica. Los cambios en las temperaturas de transición son muy suaves cuando se mezclan diferentes isótopos del mismo elemento. Los resultados experimentales dentro de cada serie de isótopos pueden ser descritos por una relación de la forma:

$$M^{\alpha} T_c = \text{constante}$$

De la dependencia de T_c con la masa isotópica se ha logrado obtener que las vibraciones de la red, y por lo tanto las interacciones red-electrón, están fuertemente involucradas en la superconductividad, no hay otra razón para que la temperatura de transición superconductora dependa del número de neutrones en el núcleo. El modelo BCS da como resultado que α es igual a $1/2$ un medio, pero si se incluyen las interacciones coulombicas entre los electrones cambia la relación, obteniéndose valores diferentes de α .

CAPITULO 2

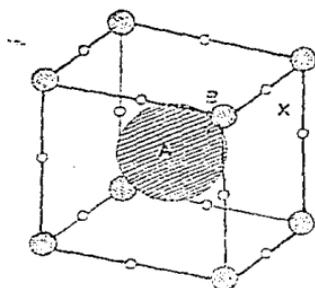
SUPERCONDUCTIVIDAD EN LOS COMPUESTOS DE BISMUTO.

2.1. GENERALIDADES SOBRE LAS CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS.

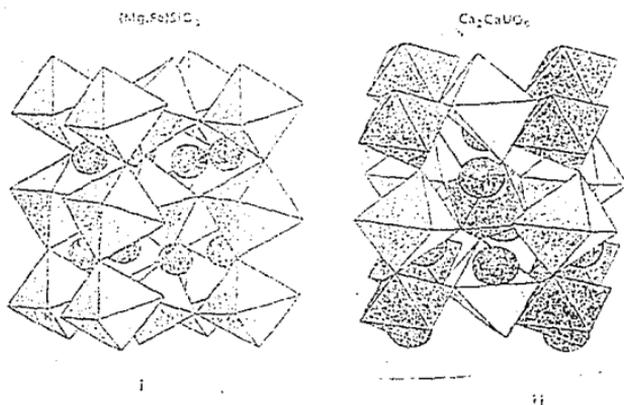
Las propiedades superconductoras en compuestos de bismuto fueron establecidas por primera vez en 1975 por un grupo de investigación de la compañía Du Pont dirigido por Arthur Sleight⁵. La serie de compuestos que se estudiaron tienen por fórmula $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ y la temperatura de transición más alta conseguida fue de 13 K. Este trabajo no tuvo mayor trascendencia, debido quizá al valor de la T_c .

Los célebres trabajos de Bednorz y Muller⁶, en los que se muestra la obtención del primer compuesto superconductor cerámico con alta temperatura de transición, de composición $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ y T_c de 30 K, han motivado una intensa actividad en la investigación de la superconductividad en compuestos cerámicos. Como resultado de esta actividad se consiguió, sólo unos meses después, una T_c de 90 K, para el sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, por el grupo de C.W. Chu⁷. La estructura de este compuesto fue determinada por el grupo de R. Hazen⁸, estableciendo que se trataba de una perovskita ortorrómbica con fórmula $YBa_2Cu_3O_7$ como se muestra en la figura 6c y d. Ref 8.

Los compuestos tipo perovskita, son de los minerales más abundantes en la corteza terrestre, esta última se constituye principalmente de silicatos de dicha estructura. En su forma ideal, estos compuestos se describen por la fórmula generalizada ABX_3 , en donde A y B son cationes que ocupan el centro y los vértices de un cubo respectivamente, mientras que X es un anión que está en los puntos medios de las doce aristas del cubo (véase figura 6a). En ésta estructura el compuesto es aislante por ejemplo: $AgZnF_3$, $CsCdBr_3$, KIO_3 . Sin embargo puede haber distorsiones o defectos de la estructura que provoquen cambios en las propiedades eléctricas. Las fallas que generalmente se presentan son las siguientes: no estequiometría, inclinación de octaedros (figura 6b), cationes descentrados, un cubo desplazado de lugar, una capa de un tipo donde por lo común se formaría una



G a) ESTRUCTURA IDEAL DE UNA PEROVSKITA. Ref. 24



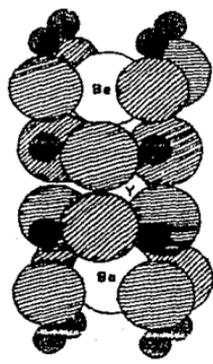
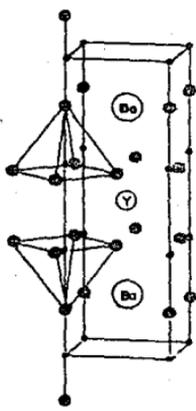
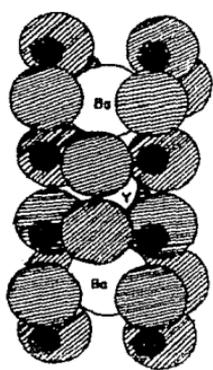
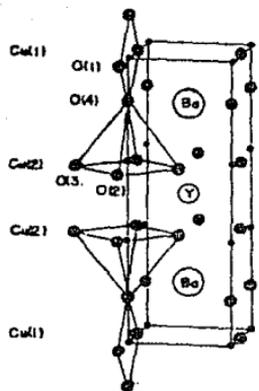
G b) DESVIACIONES DE LA ESTRUCTURA Y FORMULA ESTANDAR DE LA PEROVSKITA. i) $(Mg,Fe)SiO_3$; ii) Ca_2CoUC_6 . Ref. 24

de otro tipo, cationes múltiples, una rotura en una secuencia alternativa de cationes y defectos locales, que aparecen cuando falta un átomo sencillo o se sustituye por un elemento errante. Todo esto provoca que haya desde aislantes hasta semiconductores, compuestos ferroeléctricos, conductores superiónicos, conductores semejantes a los metales y ahora superconductores de alta temperatura.

Los trabajos de investigación se enfocaron principalmente hacia los compuestos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, de donde se ha desprendido que si se sustituye al Y por otro elemento de la familia de las tierras raras (excepto Ce, Pr y Tb), las propiedades, tanto estructurales como superconductoras no se ven alteradas sustancialmente. Si ahora se reemplaza en el compuesto los átomos de Cu por algún otro con estado de oxidación II, se encuentra que, manteniendo la misma estructura de perovskita, siempre se abate la temperatura de transición superconductoras. Por otro lado, los trabajos teóricos de este compuesto parecen coincidir en que la función de las tierras raras en los compuestos de (T.R.) $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, tienen sólo importancia estética y que por lo tanto pueden reemplazarse por otro elemento de radio iónico similar. Sin embargo, no se ha logrado conocer exactamente cuál es el papel que tiene el Ba y, en general, las tierras alcalinas en los compuestos superconductores. Sobre estos compuestos conocidos como 1,2,3 se han llegado a establecer algunas particularidades sobresalientes, casi todas ellas cuestionadas, pero que han sido útiles para el desarrollo de un gran número de investigaciones, por ejemplo:

- a) son perovskitas ortorrómbicas deficientes en oxígeno,
- b) la estequiometría del oxígeno es fundamental para que se dé la superconductividad¹⁰,
- c) la valencia promedio del Cu es 2.33 para el compuesto con más alta T_c , que es el de itrio y
- d) existen planos de $Cu-O_2$ y cadenas de $Cu-O$, que cuando son alteradas por otro elemento diferente al Cu, cambian notablemente las propiedades del compuesto superconductor, abatiendo generalmente la T_c ^{10,11}.

El interés por las cerámicas superconductoras condujo al



 = Cobre
 = Oxigeno

Fig. 6 Estructuras de:

- c) $YBa_2Cu_3O_7$ superconductor
- d) $YBa_2Cu_3O_8$ semiconductor (Ref 8)

grupo de B. Raveau, a reemplazar los elementos de la familia de las tierras raras en los compuestos 1,2,3. En mayo de 1987 Michael et.al¹³ y otros grupos de investigación, describieron haber encontrado superconductividad entre 7 y 22 K para el sistema BiSrCuO. Hacia enero de 1988 C.W Chu et.al¹⁴ y H. Maeda¹⁵, trabajando en forma independiente informaron del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor, con una T_c alrededor de 105 K. Los compuestos de bismuto han permitido un estudio más amplio de la superconductividad en los materiales cerámicos, sin embargo existen aún problemas serios que no se han resuelto. Así, podría decirse por ejemplo que las posibles explicaciones al fenómeno de la superconductividad surgidas con los compuestos 1,2,3, no han encontrado eco en los compuestos de Bi. Sin embargo, el parecido entre estos compuestos ha llevado a varios investigadores a formular "recetas" para preparar nuevos superconductores¹⁶. Vale la mencionar aquí mencionar que los nuevos superconductores de Tl^{26} y los que no tienen Cu²⁷ harían que se reformularan tales "recetas" de síntesis, junto con las hipótesis que las acompañan.

La superconductividad en los compuestos de bismuto ha conseguido atraer la atención de muchos grupos de investigación, tanto por el nivel de comprensión que suponíamos de este fenómeno fisicoquímico, como por las perspectivas que ofrece al desarrollo de toda una nueva tecnología.

La composición y estructura de las diferentes fases que aparecen al hacer reaccionar los óxidos y/o carbonatos de Bi,Sr,Ca y Cu ha sido establecida por varios grupos de investigación en superconductividad^{16,19}. Aunque existen discrepancias²⁰ en lo que a esto se refiere, las conclusiones pueden considerarse centradas en los trabajos de J.M. Tarascon et al¹⁷, Kitazawa et.al¹⁸ y Escudero et.al²¹.

La fórmula general para los cupratos de Bismuto superconductores es $Bi_2Sr_{2-n}Ca_nCu_nO_y$. En esta fórmula están contenidas la composición ideal de las fases de 10 K o de Michael para $n=1$, la fase de 85 K o de Hazen para $n=2$ y la fase de 110 K para $n=3$. Los cristales de estos cupratos de bismuto han sido aislados de la mezcla de fases para caracterizarlos, pero solamente se lograron crecer como monocristales^{19,22,23} fases de

composición muy cercana a la fase de 85 K. Para la obtención de las diferentes fases en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O se han propuesto las siguientes rutas de síntesis¹⁷:

i) Para $n=1$.

La composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_7$ representa la fase de Michael de 7-22 K. La preparación de esta muestra es la más sencilla, basta con mezclar la composición estequiométrica de los óxidos y/o carbonatos y hacerlos reaccionar a temperaturas entre 840-880 C, para posteriormente sinterizar en el mismo intervalo. Los trabajos descritos^{17,18} muestran que la T_c para este compuesto dependen fuertemente de su historia térmica, aunque al final se obtenga la misma composición nominal. Michael propuso que la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_7$ era la responsable de la superconductividad, los estudios de microscopía electrónica indican que en este compuesto hay dos planos de SrO-BiO ubicados arriba y abajo del plano de Cu-O_2 , como se muestra en la figura 8a, donde también se indican los parámetros de la celda. El patrón de difracción de rayos X característico del compuesto se muestra en la figura 9a, que fue obtenido por Tarascon¹⁷. Para determinar las propiedades que presenta este compuesto se han realizado una serie de mediciones de resistividad, ac-susceptibilidad y magnetización, todas en función de la temperatura. La medición de R vs T se muestra en la Fig 10a, y la de M vs T en la Fig. 11a, que nos señalan al compuesto superconductor con una T_c de 10 K.

ii) Para $n=2$.

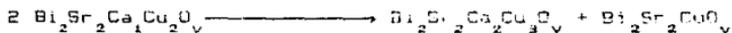
En la fórmula general $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{n-1})\text{Cu}_1\text{O}_7$, esta composición representa la llamada fase de Hazen de T_c aproximadamente de 85 K. La preparación de esta fase exige un manejo cuidadoso de las condiciones de reacción, ya que de no ser así se forman la fase de 110 K y la de 10 K. Tarascon ha propuesto que la mejor manera de obtener esta fase es a partir de una composición nominal 4:3:3:4 para los óxidos de Bi:Sr:Ca:Cu. Sin embargo, con la composición estequiométrica y un adecuado tratamiento térmico se obtiene esta fase. Debido a que se han obtenido monocristales¹⁹, esta fase es la más conocida. Hazen¹⁶ y Sunshine¹⁹ informaron de una estructura pseudotetragonal con $a=5.44$ Å y $c=30.7$ Å, que también coincide con los estudios de

Escudero²¹.

Los estudios de microscopía nos muestran que en esta fase las unidades de apilamiento son entidades del tipo $\text{BiO-SrO,Cu}_2\text{-O}$ secuenciadas mediante átomos de calcio, como se muestra en la figura 8b. Un hecho importante que debe hacerse en estos compuestos es que poseen un tipo de superestructura, que ha sido extensamente estudiada por técnicas de microscopía electrónica y difracción de monocristales¹². El origen de este ordenamiento de mediano alcance ha sido atribuido a las fallas de apilamiento entre planos sucesivos de BiO , como puede verse en la figura 8b. El patrón de difracción de rayos X obtenido por Tarascon¹⁷ se muestra en la figura 9b. Las mediciones de R vs T y M vs T se encuentran en las figuras 10b y 11b respectivamente. De éstas se obtiene que el compuesto presenta una T_c a 85 K.

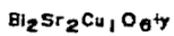
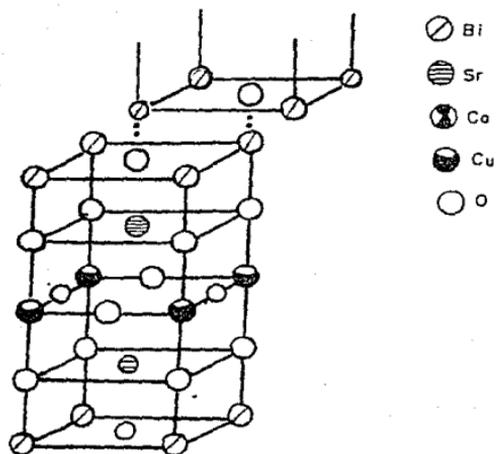
iii) Para $n=3$

En la fórmula general $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, este compuesto ha sido asociado con la superconductividad a 110 K que exhibe el material. La preparación de este compuesto es difícil porque requiere de un control preciso de la temperatura y un tiempo largo de reacción^{18,21}. De igual forma, algunos investigadores como Escudero²¹ y Sunshine¹⁹ proponen la adición de una cierta cantidad de PbO , que tiene como efecto reducir el tiempo de reacción y proporciona mejor definición en los picos característicos del compuesto obtenidos por difracción de polvos en rayos X. Una explicación termodinámica poco detallada por Kitazawa¹⁸, supone partir del compuesto con $n=2$, para que a una temperatura, alrededor de 450 C, se desproporcione, empobreciéndose esta fase y dando lugar al enriquecimiento de las fases de 10 y 110 K como se muestra a continuación:



En la búsqueda de esta fase, los mejores resultados se han obtenido por Kitazawa¹⁸, con largos tiempos de reacción y a partir del compuesto con $n=2$; Sunshine¹⁹, con adición de PbO , ha hallado superconductividad a 107 K y el grupo de Escudero²¹, que

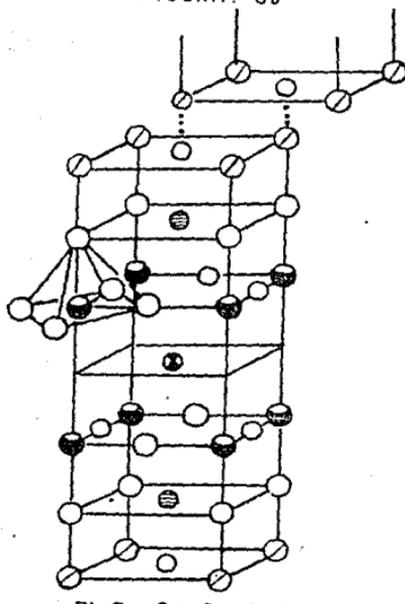
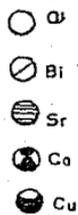
FIGURA. 8a



$c \approx 24.6 \text{ \AA}$

$T_c \sim 10 \text{ K}$

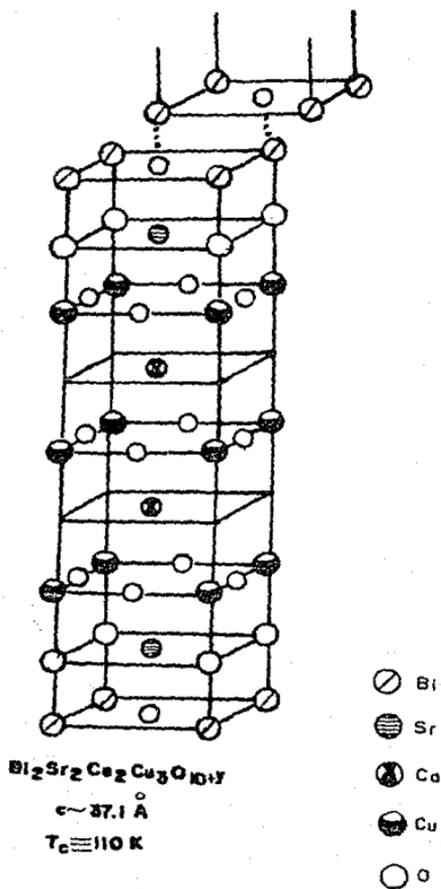
FIGURA. 8b



$c \sim 30.7 \text{ \AA}$

$T_c \approx 85 \text{ K}$

FIGURA. 8c



partiendo de una composición nominal $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Pb}_{0.6}$, ha obtenido a la vez que una T_c de 109 K. La reproducción experimental del espectro de rayos X (polvos) que resulta del estudio teórico del mismo, suponiendo la incorporación del plomo a la estructura cristalina. Por otro lado, bajo el criterio de pureza que puede suponerse a partir de mediciones de resistividad contra temperatura y difracción de rayos X de los polvos, la adición del plomo a la mezcla reactante ha conducido al enriquecimiento de la fase de 110 Å hasta un 90%, por lo menos²⁴. Una representación de la celda del compuesto junto con sus parámetros se muestra en la figura 8c. El patrón de difracción de rayos X realizado por por Tarascon et al¹⁷ se presenta en la figura 9c, mostrando una estructura similar a la fase 2223 del compuesto de Tl con una T_c de 125 K. La medición de R vs T y M vs T muestran que el compuesto es superconductor a una temperatura de 107 K, figuras 10c y 11c respectivamente.

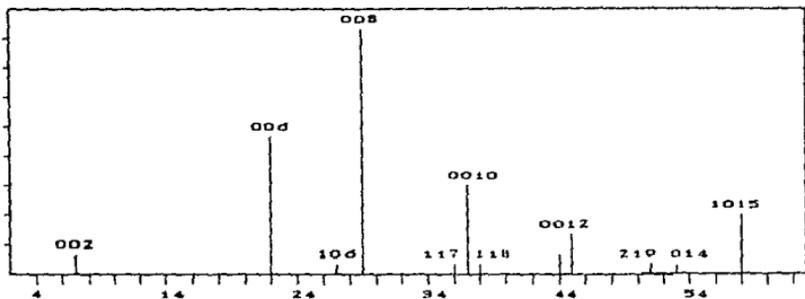


FIG. 9a. $n=0$

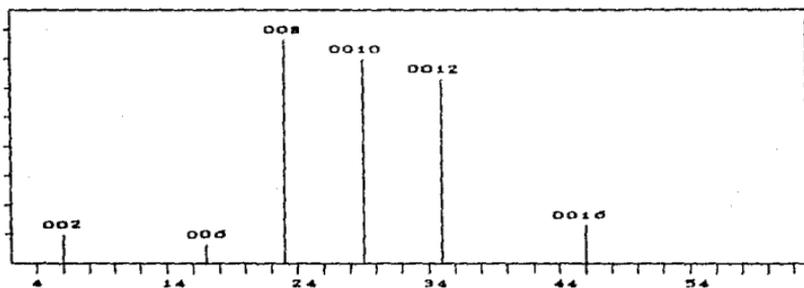


FIG. 9b. $n=1$

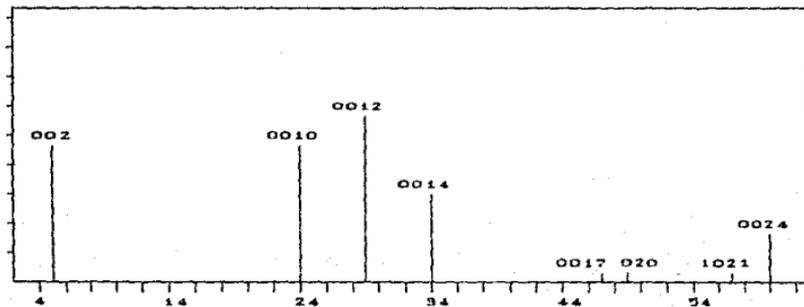


FIG. 9c. $n=2$

Patrón de difracción de rayos X (Ref 1-7).
 Intensidad (unidades arbitrarias) vs Angulo de difracción 2θ (deg)
 Para $n=1,2,3$.

FIG. 10. RESISTIVIDAD VS TEMPERATURA

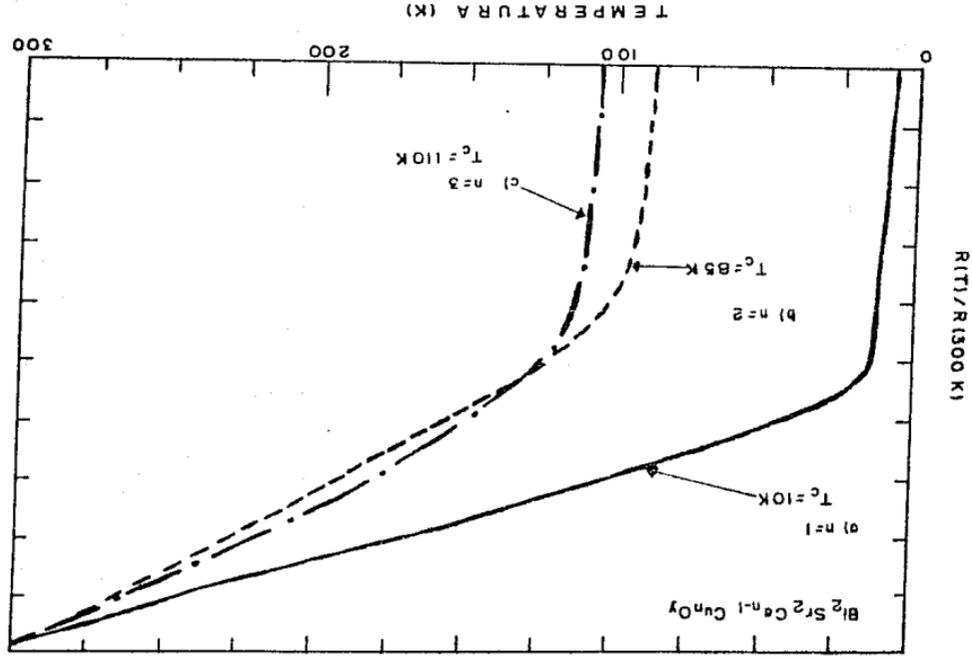
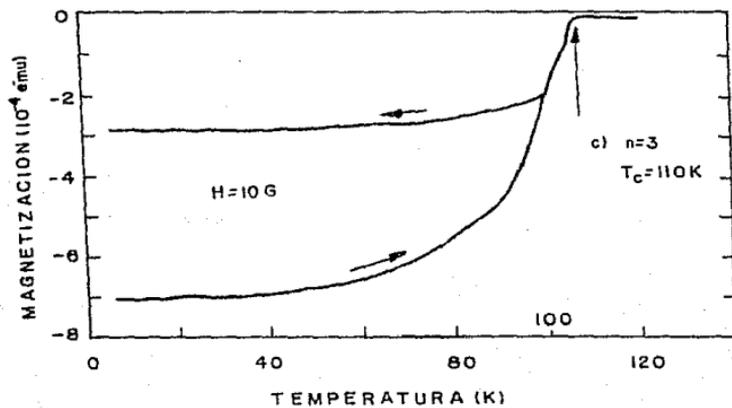
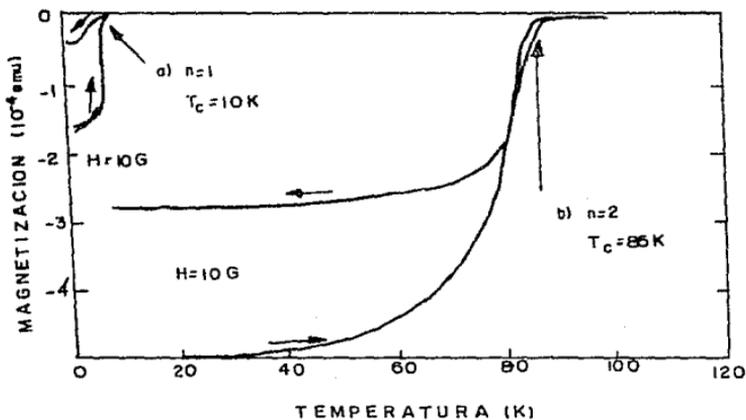
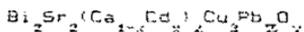
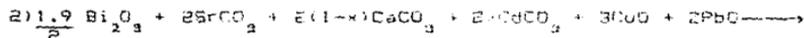
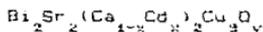
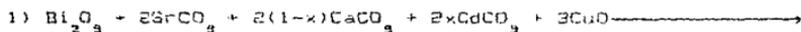


FIG. II. MAGNETIZACION VS TEMPERATURA



2.2. SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Cu}_y\text{O}_z$.

Para estudiar la influencia de las tierras alcalinas en la superconductividad de los compuestos de bismuto se han preparado compuestos cuya composición nominal es: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Cu}_y\text{O}_z$, variando x desde cero hasta uno (sustitución total) a intervalos de 0.05. De igual forma, se preparó la misma serie de compuestos variando cantidades de PbO en la reacción. Los reactivos que se utilizaron fueron Bi_2O_3 (99.9%), SrCO_3 (99.5%), CaCO_3 (99%), CdCO_3 (99%), CuO (99%) y PbO (99%). La técnica de preparación utilizada fue la de reacción a alta temperatura de la mezcla de polvos, usando acetona (R.A) como agente de mezclado. Las cantidades de cada uno de los reactivos fueron calculadas con base en las reacciones globales:



Los polvos íntimamente mezclados, en un mortero de ágata, se colocaron en crisoles de porcelana y se hicieron reaccionar a 700 C durante 12 h. Posteriormente fueron molidos para ser sometidos a 825 C durante 12 h. La temperatura final de reacción fue de 840 C, ya que el punto fusión del compuesto fue de 865 C. El tiempo de reacción fue de 24 h. Al final de este tratamiento se muelen las muestras para ser pastillados a una presión de 4000 Kg/cm² y finalmente sinterizados a 840 C durante 72 horas. Todas las muestras fueron templadas desde la temperatura de la mufla hasta temperatura ambiente usando una placa grande de acero inoxidable para este fin. Las mediciones que se realizaron para caracterizar los compuestos son la resistencia a temperatura ambiente por el método de dos puntas y medida de resistencia a cuatro puntas como

funcion de la temperatura, así como el análisis de difracción de rayos X (metodo de polvos).

A continuación se presentan algunos resultados desglosados de los análisis efectuados en las muestras. Al final, con base en estos, se presentan las conclusiones y comentarios adicionales.

a) Difracción de Rayos X. Las muestras finamente pulverizadas fueron sometidas a difracción de rayos X (Anodo de cobre, $\lambda = 1.54060$). El limite de detección de CdO por difracción de rayos X se ha fijado empíricamente en $x=0.06$. Para fijar esta cantidad se sometieron a la temperatura de reacción muestras de la fase de Hazen y CdO, separadamente, posteriormente fueron mezcladas físicamente y analizadas en el aparato de difracción. De los resultados obtenidos pueden pensarse que el tratamiento térmico empleado para esta estequiometría conduce preferentemente a la formación de la fase de Hazen, con T_c aproximada de 85 K. Esto es favorable ya que esta fase es la mejor conocida hasta ahora. En lo que se refiere a la sustitución de los átomos de calcio en la misma y únicamente bajo el criterio de pureza obtenido por difracción de rayos X, se deduce que existe un limite para la incorporación de los átomos de cadmio a la estructura (figuras 12 a, b y c) dicho limite queda establecido en el intervalo de $x=0.15$ y $x=0.2$ en la fórmula $Bi_2Sr_2(Ca_{1-x}Cd)_2Cu_2O_y$.

A partir de $x=0.2$ comienzan a aparecer los picos característicos de CdO y otros que nos dan indicios de la formación de por lo menos otra fase. Es de notarse también que a partir de esta composición los picos característicos de la fase de Hazen comienzan a perderse, como puede observarse en los diagramas comparativos mostrados en las figuras 12 d, i. Además, cuando se añade Pb no se aprecia un aumento en la solubilidad del Cd en el compuesto, pero si se obtiene una mejor resolución de los picos de la fase de Hazen, como se muestra en la figura 12 g, h.

En $x=0.5$ la fase de Hazen ya no es perceptible en los diagramas de rayos X, apareciendo picos característicos de la fase de Michael, los de CdO y otros no identificados (figura 12 e). Cuando hay sustitución total, es decir en $x=1$ agregando 0.1 Pb, no existe fase de Hazen, se acentua la fase de Michael y

aparecen picos de por lo menos dos fases más, aparte de los picos debidos al CdO (figura 12 k). En trabajo posterior y utilizando estequiometría de sustitución completa se han logrado separar mecánicamente dos fases; una presenta un color verde opaco y la otra un color negro bien definido. Los diagramas hasta ahora obtenidos no nos permiten identificar a ninguna de éstas con algún compuesto descrito en la literatura.

b) Resistencia eléctrica a temperatura ambiente. Todos los compuestos obtenidos, variando x desde cero hasta sustitución completa, presentan la característica de ser semimetálicos en conducción eléctrica, excepto para la fase verde que se obtiene cuando $x > 0.5$, donde la resistencia es mayor que $20 \text{ M}\Omega$, contrastando con la fase oscura que ofrece entre 10 y 100Ω ; ésta, de hecho, es una característica de los materiales cerámicos que son superconductores a bajas temperaturas y desde luego puede tomarse más como una propiedad de los perovskitas²⁴. Sin embargo, de los resultados obtenidos no se puede establecer una buena correlación entre la resistencia eléctrica a temperatura ambiente y el contenido de cadmio en las muestras. Las razones son tanto la dificultad con la que realmente se pueden hacer medidas de resistividad eléctrica de dos puntas así como la incertidumbre en las dimensiones de la muestra y su homogeneidad. Lo que sí se ha observado es que la resistencia eléctrica se abate hasta en un 50% cuando la temperatura de sinterizado se aumenta unos 10 a 15 grados.

c) Resistencia eléctrica a bajas temperaturas. Las muestras obtenidas, sinterizadas en pastillas de 1 cm de diámetro se utilizaron para obtener la caracterización de la resistencia eléctrica contra temperatura, en un intervalo de 20 a 300 K . Como se mencionó anteriormente, la resistencia eléctrica de las muestras obtenidas es relativamente baja (obtenida más exactamente por el método de 4 puntas). Las muestras que fueron sometidas a esta medición mostraron superconductividad ($R=0$) a temperaturas alrededor de 80 K para $x=0.3$ tanto las que no contienen plomo como a las que se les agregó 0.1 de PbO (figuras 13 a, b, c, d, g y h). Para x mayores, y hasta la sustitución total, se observa resultados muy interesantes: de $x=0.5$ hasta

FIGURA * 12

I
N
T
E
N
S
I
D
A
D
U
R
A

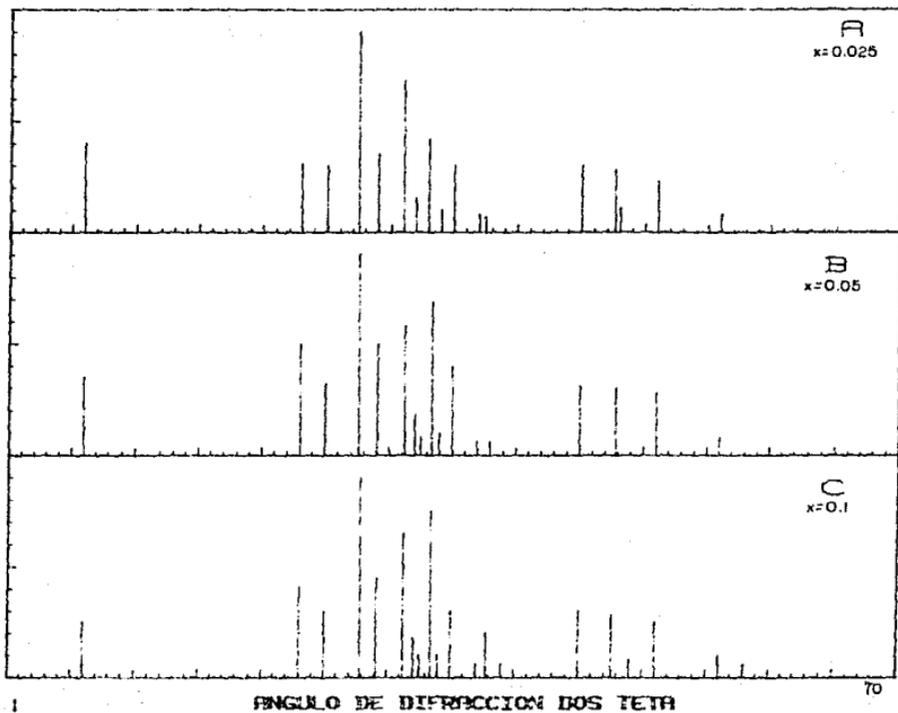


FIGURA # 12

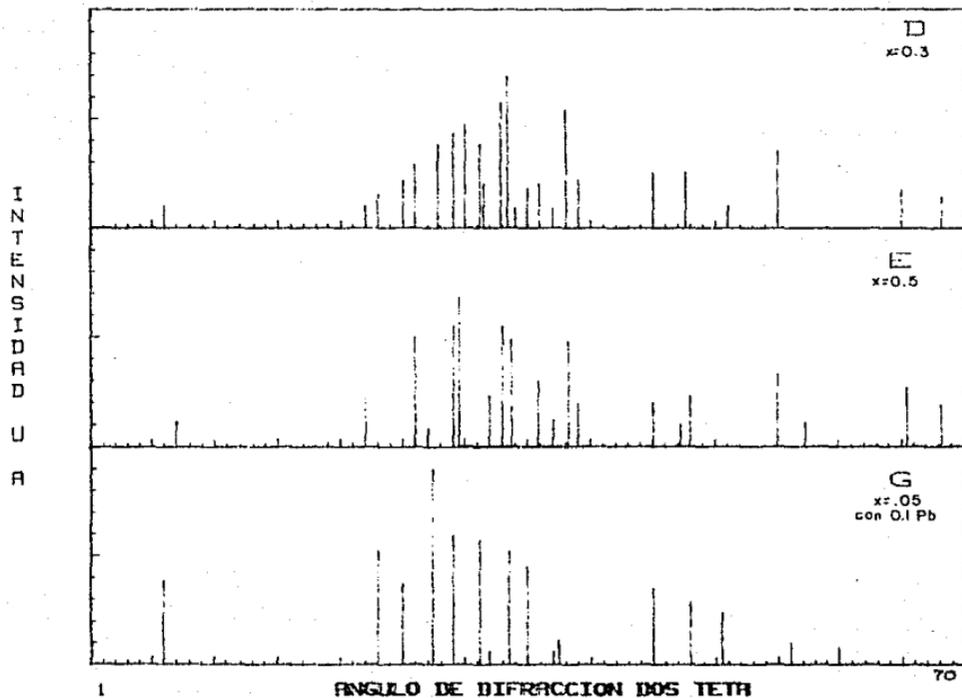
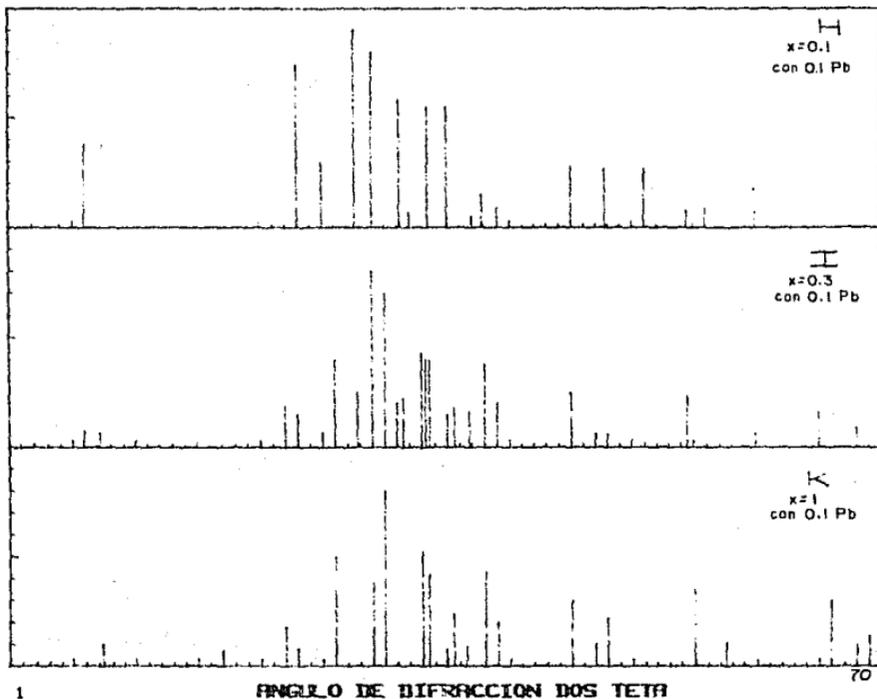
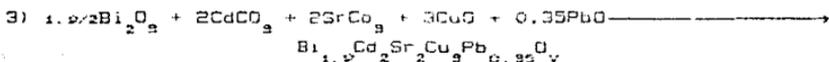
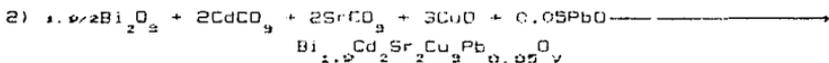
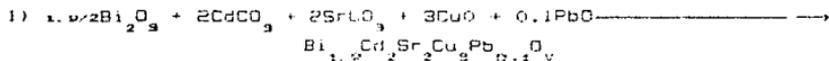


FIGURA 12

I
N
T
E
N
S
I
D
A
D
D
U
C
I
O
N



antes de $x=1$ (tanto con plomo como sin éste) se observa un comportamiento semimetálico (figuras 13 e, i); para $x=1$ (sin plomo) se tiene un aislante (figura 13 f). Sin embargo, para $x=1$ con 0.1 de PbO se presenta una anomalía sistemática en la resistencia eléctrica alrededor de 240 K. Dichas anomalías se encuentran en compuestos con la siguiente composición nominal:



Las gráficas de resistividad vs temperatura se muestran en la figura 14 a, b, y c respectivamente. Desafortunadamente, no se han podido reproducir tales anomalías en otras muestras, por lo que se trabaja en separar cuanta fracción de muestra aparenta ser otra fase para correlacionar esta anomalía con cierta composición del material. En un artículo reciente, en que se notan también anomalías en la medición de resistencia eléctrica (igualmente irreproducibles), de compuestos 1:2:3, Dobrowski y Hinks²⁵ hacen responsable al congelamiento de vapor de agua de dichas irregularidades. Esto es poco probable, debido a las propiedades conductoras del agua.

FIG.13 RESISTENCIA VS TEMPERATURA

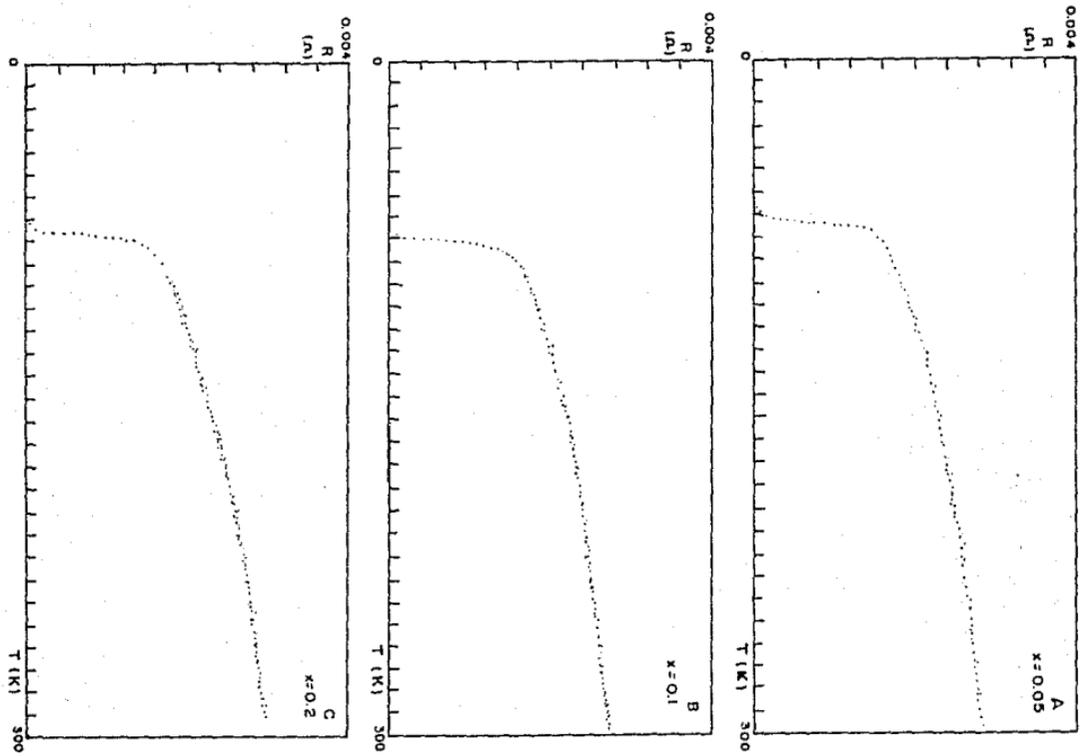


FIG. 13 RESISTENCIA VS TEMPERATURA

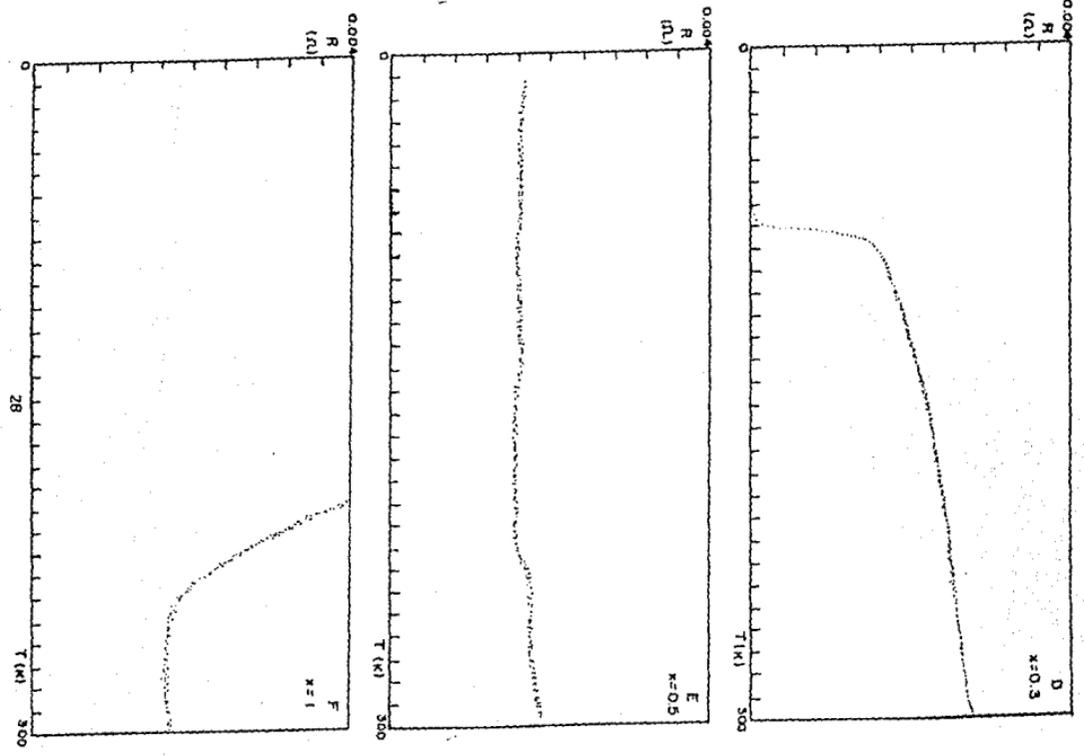


FIG. 13 RESISTENCIA VS TEMPERATURA

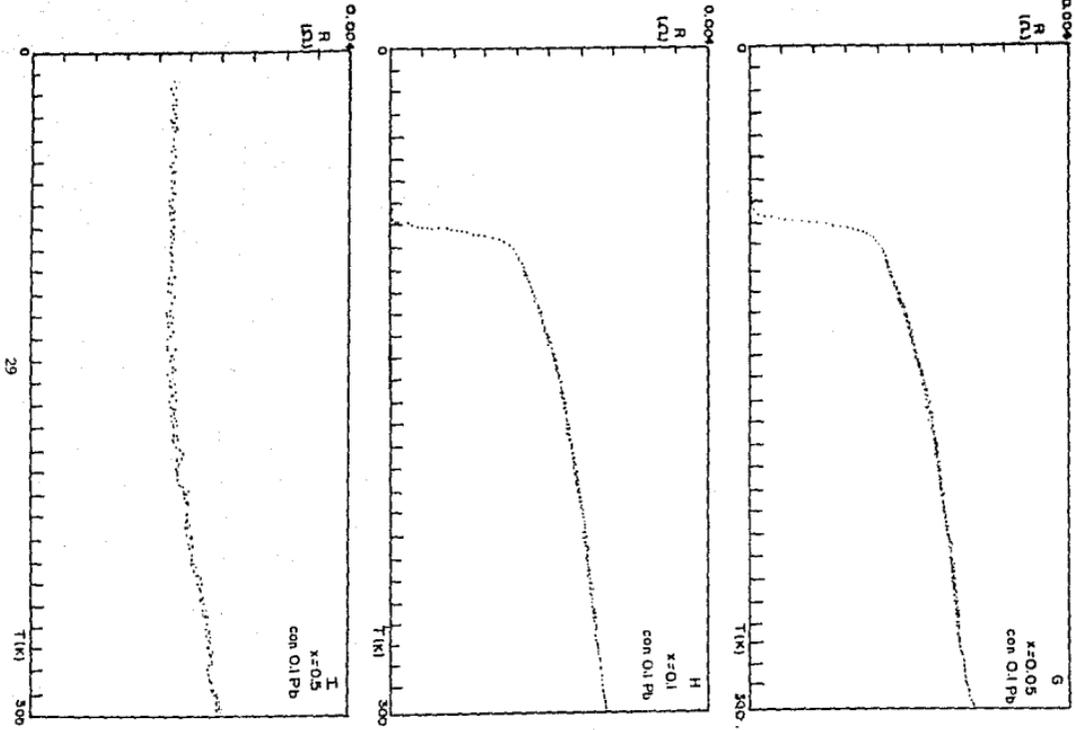
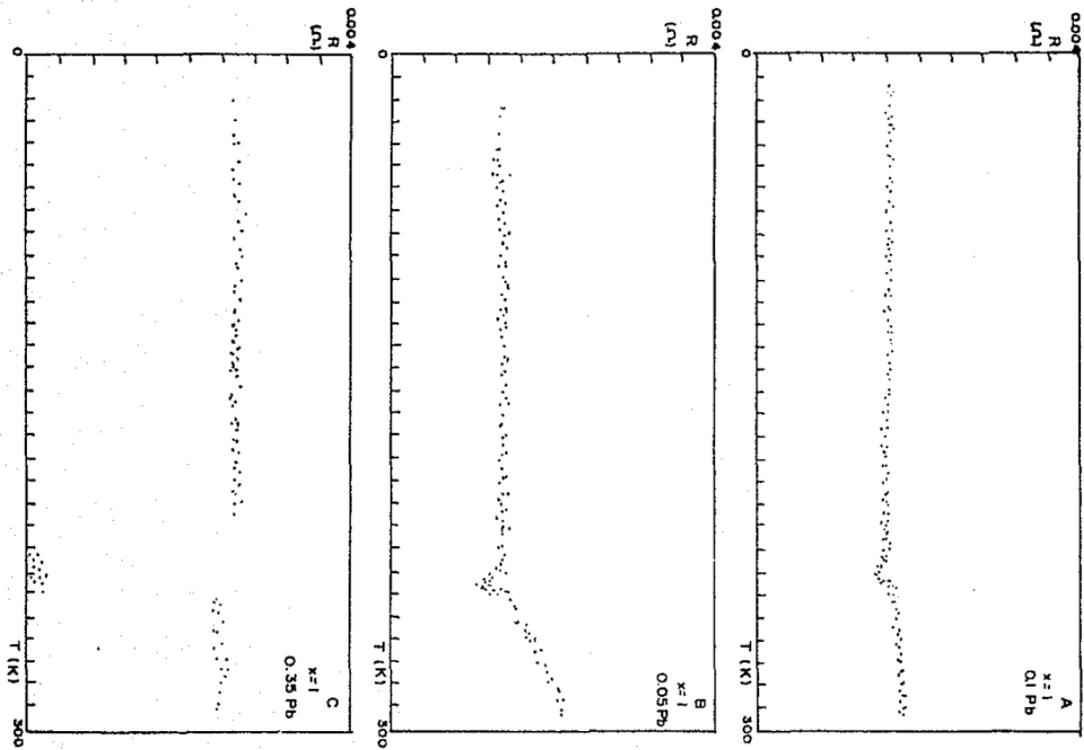


FIG.14 RESISTENCIA VS TEMPERATURA



CAPITULO 3

ESTUDIO TEORICO SOBRE LAS CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS.

3.1. ASPECTOS TEORICOS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.

En un metal normal la degradación de una corriente eléctrica se debe a la dispersión de los electrones conductores por los fonones, así como por los defectos e impurezas de la malla. Pero en un compuesto superconductor a temperaturas menores que T_c , estos mecanismos pierden su capacidad para disipar una corriente eléctrica y la resistividad cae abruptamente a cero dando lugar a una corriente persistente que puede fluir indefinidamente sin disipar energía. De los resultados experimentales de la capacidad calorífica se infiere que a temperatura constante esta corriente eléctrica en el superconductor no está acompañada por una corriente térmica como sería el caso en un metal normal o sea que los electrones participantes en la corriente persistente no transportan entropía, por lo que su dinámica es mucho más compleja que la de los electrones normales. se mueven "friamente".

Quando Ampère propuso que el magnetismo se podía entender en términos de corrientes eléctricas que fluyen en moléculas individuales, se objetó que no se conocían corrientes que experimentasen disipación alguna. La hipótesis de Ampère fue reivindicada por la mecánica cuántica. En esta teoría se permiten estados estacionarios moleculares en los que fluyen corrientes eléctricas netas. Un sólido en el estado superconductor se comporta como una molécula gigante. La presencia de una corriente eléctrica no disipativa en un superconductor es una dramática manifestación macroscópica de la mecánica cuántica.

Pero ¿Cuál es el mecanismo microscópico que da lugar a la superconductividad?, ¿Que caracteriza a los electrones o al material como un todo en el estado superconductor?.

Los primeros en examinar en forma cuantitativa los hechos fundamentales de la superconductividad fueron F. London y H. London,²⁸ en 1935. Estos investigadores desarrollaron una teoría

completamente fenomenológica de las propiedades magnéticas de los compuestos superconductores. Su análisis parte del modelo de dos fluidos que Gorter y Casimir habían formulado para explicar la superfluididad del helio-4. La hipótesis crucial en el modelo de London y London consiste en suponer que en un superconductor a una temperatura $T < T_c$, solamente una fracción $n_s(T)/n$ del número total de electrones de conducción son capaces de participar en la supercorriente. La cantidad $n_s(T)$ es conocida como la densidad de electrones superconductores, la que se acerca a la densidad electrónica total cuando $T \rightarrow T_c$, pero decae a cero cuando $T \rightarrow T_c$. La fracción de electrones restante se constituye un fluido normal de densidad $n - n_s$, que no puede acarrear una corriente eléctrica sin disipar energía. Así y por medio de dos ecuaciones del electromagnetismo clásico se conecta la caída en la resistividad con el efecto Meissner de un superconductor.

La primera ecuación se obtiene al suponer que los electrones superconductores se aceleran libremente bajo la influencia de un campo eléctrico instantáneo, \vec{E} , sin sufrir disipación alguna, de tal manera que su velocidad promedio satisface la siguiente ecuación

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}. \quad 1$$

Ya que la densidad de corriente acarreada por estos electrones es: $\vec{j} = -e\vec{v} n_s$, la ecuación 1 se puede escribir como:

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}. \quad 2$$

La segunda hipótesis está relacionada con el efecto de un campo magnético en un superconductor, y dice que la energía libre de un superconductor en un campo magnético a cero absoluto está dada por :

$$E = E_s + E_{\text{lin}} + E_{\text{mag}} \quad 3$$

de aquí se ha obtenido que el campo magnético varía de la siguiente manera:

$$\partial B_x / \partial z^2 = (1/\lambda^2) B_x$$

ó bien

$$B_x(z) = B(0) \exp(-z/\lambda)$$

4

que nos predice que el campo magnético no desaparece en la superficie de un superconductor, sino que decae exponencialmente con la distancia hacia el interior del metal, con una longitud característica llamada penetración profunda λ , que está dada por:

$$\lambda = \left[\frac{mc^2}{4\pi^2 e^2 n_s} \right]^{1/2}$$

5

Experimentalmente⁴ se ha encontrado que λ tiene un valor aproximado de 5×10^{-6} cm.

La validez de la teoría de London y London está limitada a bajas frecuencias en las que la energía del fotón es pequeña comparada con la diferencia que hay entre el espectro de energía de estados disponibles para los electrones de conducción en un superconductor.

La teoría microscópica de la superconductividad fue desarrollada por Bardeen, Cooper y Schrieffer²⁰ en 1957. Por esta razón se le conoce comúnmente como la teoría BCS. La hipótesis fundamental en esta teoría es la existencia de una interacción atractiva entre los electrones que se encuentran en las vecindades de la superficie de Fermi. No obstante que la interacción electrostática directa entre dos electrones es de carácter repulsivo, es posible que el movimiento iónico apantalle la interacción coulombica, dando lugar a una atracción neta. El efecto isotópico es una evidencia experimental de que el movimiento iónico juega un papel dinámico en el mecanismo responsable de la superconductividad, situación que requiere de una interacción electrón-fonón. El apantallamiento del movimiento iónico puede dar lugar a una interacción atractiva neta sólo para aquellos electrones cuyas energías sean menores a la energía del fonón, $h\nu_D$, siendo ν_D la frecuencia fundamental de la malla. O sea que las energías de los electrones son muy cercanas entre sí. Sólo aquellos electrones que satisfagan este requerimiento energético participarán en la superconductividad. Dado que estos electrones experimentan una atracción neta surge la

posibilidad de que los electrones se apareen formando estados de pares-ligados. Cooper²⁰ arguye que este evento altamente improbable, en espacio libre, puede ser posible debido a la influencia de los N-2 electrones restantes sobre el par-ligado via el principio de exclusión de Pauli. El argumento de Cooper es válido solamente para un par de electrones en la presencia de una distribución normal de Fermi de electrones adicionales, siendo el papel de la esfera de Fermi el de estabilizar este par de electrones ligados.

La teoría BCS postula que en el estado basal superconductor todos los electrones forman pares ligados: los llamados "pares de Cooper". Los principales resultados de esta teoría son los siguientes:

1.- Una interacción atractiva entre los electrones puede dar lugar a un estado basal superconductor separado de los estados excitados del sistema por una diferencia, Δ , de energía. El campo crítico, las propiedades térmicas y la mayoría de las propiedades electromagnéticas son consecuencia de esta diferencia de energía. De la teoría se obtiene que a una temperatura cero la diferencia de energía es:

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega \exp(-1/N_0 V_0) \quad 6$$

donde N_0 es la densidad de estados en el nivel de Fermi, \hbar la constante de Planck, ω y V_0 son parámetros del hamiltoniano. También predice que cerca de la temperatura crítica, en ausencia de campos magnéticos, la diferencia se desvanece de acuerdo con la siguiente ley universal:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^{1/2} \quad 7$$

2.- La penetración profunda λ y la longitud de coherencia ξ emergen como una consecuencia natural de la teoría BCS. Se obtiene la ecuación de London para campos magnéticos que varían lentamente en el espacio, con lo que aparece una de las principales propiedades de la superconductividad, que es el efecto Meissner. La predicción de BCS para $H_2(T)$ es frecuentemente expresada en términos de la desviación de la

siguiente ley empírica:

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \quad 8$$

3.- El criterio para obtener la temperatura de transición de un elemento o aleación involucra a la densidad electrónica, $N_0(\epsilon_F)$, en el nivel de Fermi y la interacción electrón-celda V_0 , la cual puede ser estimada de la resistividad eléctrica. Para $V_0 N_0(\epsilon_F) \ll 1$ la teoría BCS predice:

$$T_c = 1.140\theta \exp \left[- \frac{1}{V_0 N_0(\epsilon_F)} \right] \quad 9$$

donde θ es la temperatura de Debye. Existe una paradoja interesante: cuando la resistividad de un metal es alta a temperatura ambiente, comunmente este metal es un superconductor a temperaturas bajas.

4.- El flujo magnético a través de un anillo superconductor está cuantizado y la unidad efectiva de carga es $2e$ y no de e . El estado basal en BCS involucra pares de electrones. Así, la cuantización de flujo en términos del par de carga $2e$ es una consecuencia de la teoría BCS.

5.- En la temperatura crítica, a campo cero, la teoría elemental BCS predice una discontinuidad en el calor específico y obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{C_s - C_n}{C_n} \Big|_{T_c} = 1.43 \quad 10$$

El calor específico electrónico puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$\frac{C_s}{\gamma T_c} = 1.34 \left[\frac{\Delta(0)}{T} \right]^{3/2} \exp^{-\Delta(0)/T} \quad 11$$

donde γ es el coeficiente del término lineal de la capacidad calorífica del metal en el estado normal (ver página 4). La caída exponencial está determinada por el desdoblamiento, $\Delta(0)$, de energía.

b.- Debido a que θ es proporcional a $M^{-1/2}$, la temperatura crítica está afectada en forma directa por el efecto isotópico.

La teoría BCS es muy completa y consistente para superconductores a bajas temperaturas. Sin embargo y debido a que $V_0 N_D(\epsilon_F)$ es usualmente muy pequeña, la temperatura crítica de un superconductor predicha por BCS es muy baja.

A raíz del descubrimiento de la superconductividad en los cupratos de lantano⁶ e itrio⁷, han surgido un gran número de investigaciones a nivel teórico, encaminadas a dar una explicación al fenómeno, ya que la teoría BCS no es del todo claramente aplicable a estos compuestos cerámicos. Tantas hipótesis de trabajo se han elaborado que se ha dicho inclusive "que hay tantas teorías como investigaciones teóricas hay en superconductividad". Estos estudios son tanto a nivel fenomenológico como microscópico.

Los trabajos teóricos se han realizado, en su mayoría, en los compuestos 1:2:3, debido a que son los mejor caracterizados. La estructura electrónica de estos sistemas se ha obtenido mediante técnicas de teoría de bandas a diferentes niveles de sofisticación, que van desde un Hückel hasta métodos autoconsistentes a primeros principios³¹. Pero la información que se obtiene con teoría de bandas es muy pobre para analizar todos los efectos posiblemente involucrados en el mecanismo de la superconductividad. Por ejemplo, casi el único parámetro valioso que se obtiene con TB es la densidad de estados al nivel de Fermi, ya que en el contexto de la teoría BCS la temperatura crítica depende exponencialmente de dicho parámetro. Esta cantidad se ha calculado en función del ordenamiento y de la cantidad estequiométrica de oxígeno en el compuesto⁴³. De esta manera, ha sido posible establecer el papel del oxígeno y de sus vacancias en la superconductividad de los compuestos 1:2:3; a mayor cantidad de oxígeno y a mayor ordenamiento de sus huecos en el compuesto se observa una mayor T_c , sin embargo esto no explica

el mecanismo responsable de la superconductividad.

Por otra parte se ha estudiado la estructura electrónica local de cúmulos ó planos de átomos en donde se sospecha que ocurre la corriente superconductor. Esto se ha hecho con técnicas de unión valencia generalizada (GVB)²² y los efectos que se han analizado son:

- i) La naturaleza de los acoplamientos magnéticos entre los átomos de cobre, mediados por un átomo de oxígeno ó vía un superintercambio y
- ii) la naturaleza de los estados de oxidación de los átomos de cobre y de oxígeno.

Así, se ha encontrado que los átomos de cobre están acoplados antiferromagnéticamente y que los estados de oxidación de los átomos de cobre y de oxígeno son de 2^+ y 2^- respectivamente. Estos investigadores concluyen que la superconductividad se manifiesta en los planos de cobre y oxígeno.

Sin embargo, es necesario aclarar que las síntesis de nuevos compuestos superconductores como los de bismuto²⁶ y talio²⁷, han demostrado que no es indispensable la existencia de cadenas de Cu-O en el mecanismo superconductor. Aún así, existen algunas similitudes experimentales importantes que los investigadores teóricos aún no logran explicar, como por ejemplo el hecho de que al aumentar los planos de Cu_2O se incrementa la temperatura de transición superconductor ó bien aunque las predicciones teóricas no conceden importancia a las tierras alcalinas lo cierto es que no se puede perder de vista que todas las cerámicas superconductoras presentan esta familia de elementos.

3.2. ESTUDIO TEORICO DE LA MOLECULA CU-O-CU

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en calcular la estructura electrónica local del cúmulo Cu_2O figura 15, con el método celular de dispersión múltiple en la aproximación $\alpha - \beta$ para los efectos de intercambio-correlación ($\alpha=2/3$ y $\beta=0.0025$). La elección de este método, a primeros principios, obedece a que se ha demostrado que es idóneo para analizar ordenamientos magnéticos^{33,34,35}, así como transferencias de carga^{34,37}.

Este método a primeros principios es aplicable a este tipo de sistemas y la idea a largo plazo es ir aumentando paulatinamente el tamaño del cúmulo, hasta incluir la mayoría de las interacciones involucradas en el mecanismo de la superconductividad.

En la tabla 1 se reportan las distancias interatómicas empleadas en este cálculo fueron obtenidas experimentalmente por difracción de neutrones³⁰; así como los radios para cada celda atómica.

Tabla 1

Sitio	No atómico	Posición			Radio
Exterior	1	0.0000	0.0000	0.0000	10.1779
Cu-L	29	-3.8820	0.0000	0.0000	2.2712
O	8	0.0000	0.0000	0.0000	2.1792
Cu-R	29	3.8820	0.0000	0.0000	2.2712

Algunos resultados de la estructura electrónica que se obtuvieron en este trabajo, para el sistema Cu-O-Cu, se comparan, en la tabla 2, con los resultados obtenidos por teoría de bandas^{31,39,40} para toda la estructura del compuesto 1:2:3.

FIG. 15 MOLECULA DE $\text{Cu}^{+}\text{O}-\text{Cu}$

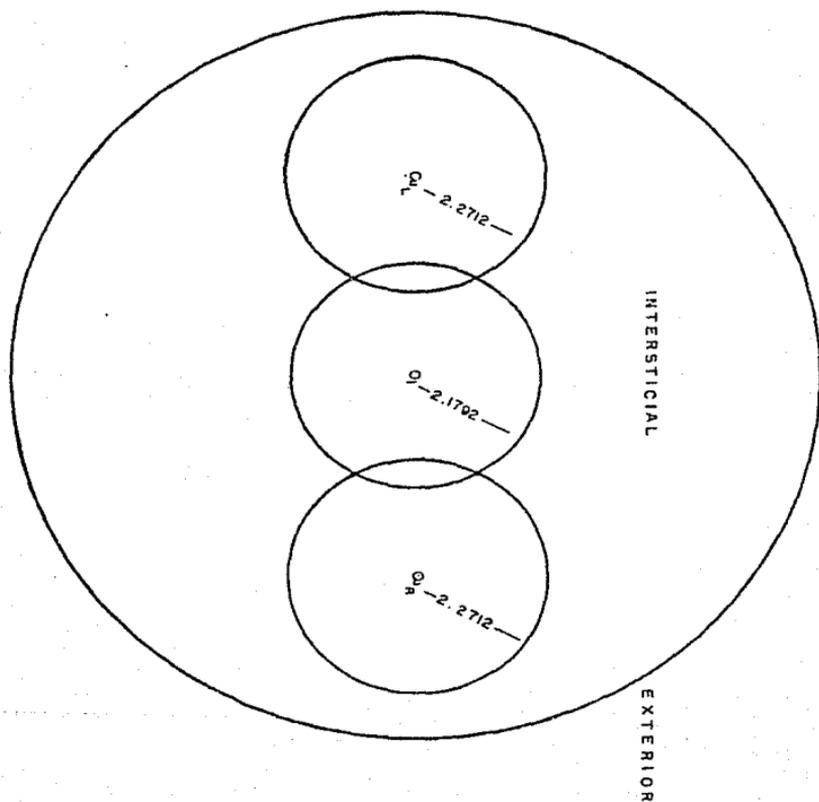


Tabla 2

orbital	1. Bandas E (eV). Ref. 10	Este trabajo E (eV)
2s Oxígeno	-15 abajo del nivel de Fermi	-15.4 abajo del nivel de Fermi
2p Oxígeno	alrededor del nivel de Fermi	alrededor del nivel de Fermi
3d Cobre	-3 abajo del nivel de Fermi	-2.4 abajo del nivel de Fermi

En la figura 16 se muestra el espectro de eigenvalores para el sistema Cu-O-Cu en el cual se puede observar con detalle a que energía se encuentran cada uno de los orbitales característicos para el Cu-L, O y Cu-R y en la figura 17 se muestra la densidad de estados, de la cual aun no se puede inferir cuestiones de relevancia ya que presenta muy poca estructura. En la tabla 3 se encuentra una descripción detallada de la distribución de carga de cada uno de los orbitales moleculares y, finalmente, en la tabla 4 se muestra la distribución de carga por componente angular y por espín para cada átomo.

De la tabla 3 se observa que a energías profundas, -0.5772 y -0.5781 Ry, hay dos orbitales que contienen una interacción entre los orbitales "d" de los cobres y los "p" del oxígeno, por la posición energética de estos orbitales se anticipa que son de carácter enlazante. Por otra parte entre -0.3528 y -0.3525 Ry se encuentran los estados que corresponden a una antiunión entre los sitios del cobre y del oxígeno. A energías intermedias se encuentran altamente localizados los orbitales de carácter "d" de los átomos de cobre. Finalmente el nivel de Fermi coincide con orbitales tipo "p" del oxígeno, lo que podría indicar es que fueran los electrones de conducción.

Un análisis de la distribución de carga⁴¹, da una distribución desigual de carga por espín, en los sitios de cobre, de carácter "d", la magnitud de esta diferencia es de 0.3 espines por átomo (spa), o sea que existe un cierto carácter antiferromagnético en el acoplamiento de los átomos de cobre mediados por un átomo de oxígeno. Durante el proceso de

NIVELES ENERGETICOS CuOCu

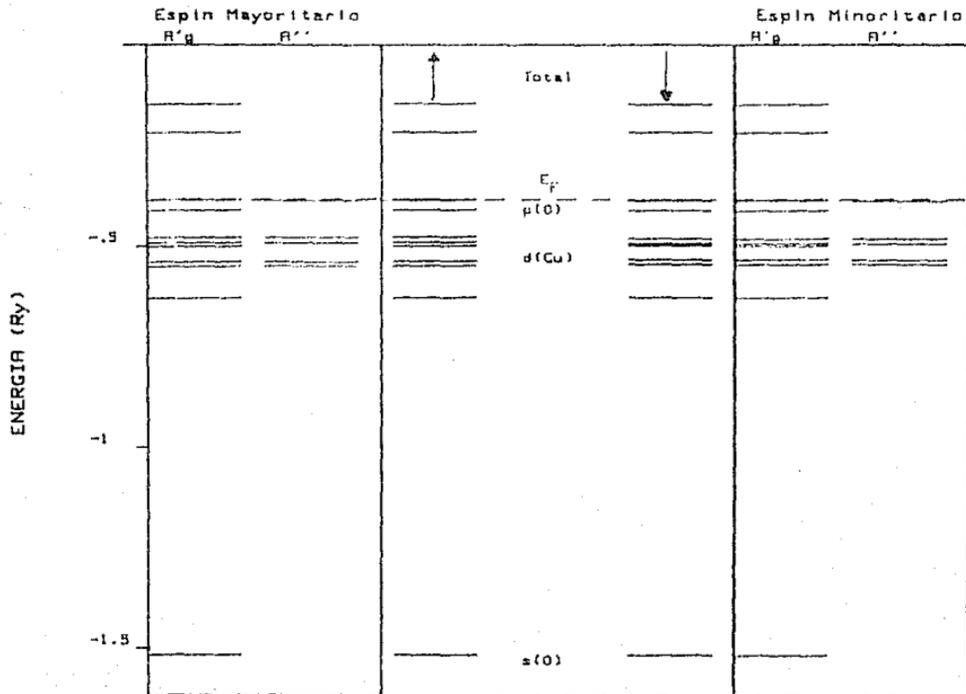


FIGURA # 10'

autoconsistencia se observa que el sistema converge a un estado diamagnético como se muestra en la tabla 5. Se espera que una mayor cantidad de oxígeno en el sistema resulte en una mejor descripción del estado de oxidación de los átomos de cobre, ésta nueva distribución de carga produciría efectos de intercambio que podrían estabilizar un estado magnético en el sistema.

En un intento por modelar el efecto del oxígeno en la superconductividad de los compuestos 1:2:3, se obtienen resultados de energía total cuando los átomos de cobre están doblemente ionizados, tanto en el acoplamiento antiferromagnético como en el ferromagnético. Se encuentra que el estado antiferromagnético es el de mayor estabilidad (tablas 6 y 7).

Experimentalmente⁴² se observa que en los compuestos 1:2:3 el estado antiferromagnético es estabilizado cuando hay una transición en que se aumenta la cantidad de oxígeno en la malla del cristal.

TABLA 3.

Eda	Espín	E _i (Ry)	Cu-L			O		Cu-R			INT
			s	p	d	s	p	s	p	d	
25	+	-1.4711	0.004	0.005	0.006	0.930	-	0.005	0.005	0.006	0.040
12	+	-1.4380	0.005	0.005	0.005	0.930	-	0.005	0.005	0.005	0.040
47	+	-0.5772	0.070	0.010	0.251	-	0.493	0.022	0.010	0.129	0.037
45	+	-0.5761	0.030	0.010	0.242	-	0.500	0.023	0.011	0.130	0.040
43	+	-0.4797	-	-	0.657	-	0.189	-	-	0.055	0.080
34	+	-0.4787	-	-	0.657	-	0.189	-	-	0.055	0.080
54	+	-0.4777	-	-	0.650	-	0.207	-	-	0.060	0.080
42	+	-0.4777	-	-	0.650	-	0.207	-	-	0.060	0.080
44	+	-0.4570	-	-	0.957	-	-	-	-	-	0.034
29	+	-0.4570	-	-	0.955	-	-	-	-	-	0.034
39	+	-0.4545	-	-	0.762	-	-	-	-	-	0.030
38	+	-0.4545	-	-	0.762	-	-	-	-	-	0.030
37	+	-0.4223	0.004	0.004	0.602	0.005	0.093	0.002	-	0.075	0.050
58	+	-0.4240	0.011	0.003	0.607	0.005	0.090	0.001	-	0.277	0.052
57	+	-0.4230	-	-	0.211	-	0.137	-	-	0.526	0.064
35	+	-0.4270	0.002	0.001	0.211	0.001	0.137	-	-	0.505	0.050
59	+	-0.4230	-	-	0.214	-	0.131	-	-	0.571	0.063
35	+	-0.4230	0.011	0.003	0.024	0.006	0.131	0.001	0.000	0.571	0.063
30	+	-0.4033	-	-	-	-	-	-	-	0.763	0.041
46	+	-0.4033	-	-	-	-	-	-	-	0.763	0.041
53	+	-0.4031	-	-	-	-	-	-	-	0.763	0.041
41	+	-0.4031	-	-	-	-	-	-	-	0.763	0.041
31	+	-0.3528	0.043	0.005	0.074	-	0.129	0.007	0.007	3.527	0.100
26	+	-0.3525	0.043	0.005	0.070	-	0.130	0.006	0.007	3.529	0.100
25	+	-0.3470	-	0.002	0.084	-	0.476	-	0.002	0.339	0.100
32	+	-0.3470	-	0.002	0.084	-	0.476	-	0.002	0.339	0.100
13	+	-0.3454	0.002	0.002	0.080	-	0.486	0.002	0.002	0.322	0.100
27	+	-0.3454	0.002	0.002	0.080	-	0.486	0.002	0.002	0.322	0.100
55	+	-0.1270	0.100	0.002	0.005	0.019	0.001	0.104	0.001	0.007	0.230
36	+	-0.1936	0.120	0.002	0.002	0.019	0.001	0.104	0.001	0.007	0.209
47	+	-0.1392	0.130	0.022	0.012	-	0.110	0.003	0.002	0.002	0.222
51	+	-0.1298	0.050	0.072	0.012	-	0.110	0.002	0.022	0.000	0.555

* Representa los estados desocupados del sistema

TABLA 4
Análisis de carga, mediante el criterio Garritz-Vela,
por componente angular y por espín para CU-0-CU.

átomo	espín	0	1	2	Carga por espín
Cu-L	↑	3.18229	6.07380	5.20260	14.4790
Cu-L	↓	3.16793	6.07344	4.86530	14.1490
total		6.35011	12.14629	10.06790	28.5270
O	↑	1.97977	2.95702	3.00000	4.93670
O	↓	1.96438	2.95785	0.00000	4.92220
total		3.94415	5.91487	3.00000	8.75890
Cu-D	↑	3.17931	6.10525	4.91169	14.1960
Cu-D	↓	3.16591	6.10492	5.15930	14.4300
total		6.34522	12.21017	10.07099	28.6260

TABLE 5

Analisis de carga, mediante el criterio Garza-Vela,
por componente angular y por espín para CU-O-III en la convergencia.

átomo	espín	0	1	2	Carga por espín
Cu-L	↑	3.15129	3.03619	4.97029	14.2130
Cu-L	↓	3.14968	3.06569	4.97443	14.2120
total		6.30107	12.13187	7.95168	28.4250
O	↑	1.92185	2.61380	0.00000	4.5760
O	↓	1.96203	2.61376	0.00000	4.5780
total		3.92388	5.22955	0.00000	9.1530
Cu-D	↑	3.16106	6.92530	5.00504	14.2110
Cu-D	↓	3.16033	6.96497	5.00515	14.2100
total		6.28141	12.13035	10.01019	28.4220

TABLA 6

 $E_t = -6702.8934 \text{ Ry}$

Análisis de carga, mediante el criterio Garritz-Vela,
por componente angular y por espín para Cu-D-Cu antiferromagnético

átomo	espín	L			Carga por espín
		0	1	2	
Cu-L	↑	3.13093	6.06513	4.95185	14.2830
Cu-L	↓	3.12112	6.06376	3.95153	14.1380
total		6.25205	12.12891	8.94338	27.4240
O	↑	1.96026	2.67361	0.00000	4.6340
O	↓	1.96260	2.68345	0.00000	4.6260
total		3.92286	5.35705	0.00000	8.7600
Cu-D	↑	3.10988	6.06292	4.00540	13.1760
Cu-D	↓	3.11676	6.06378	3.05700	14.2390
total		6.22664	12.13035	10.01018	28.4160

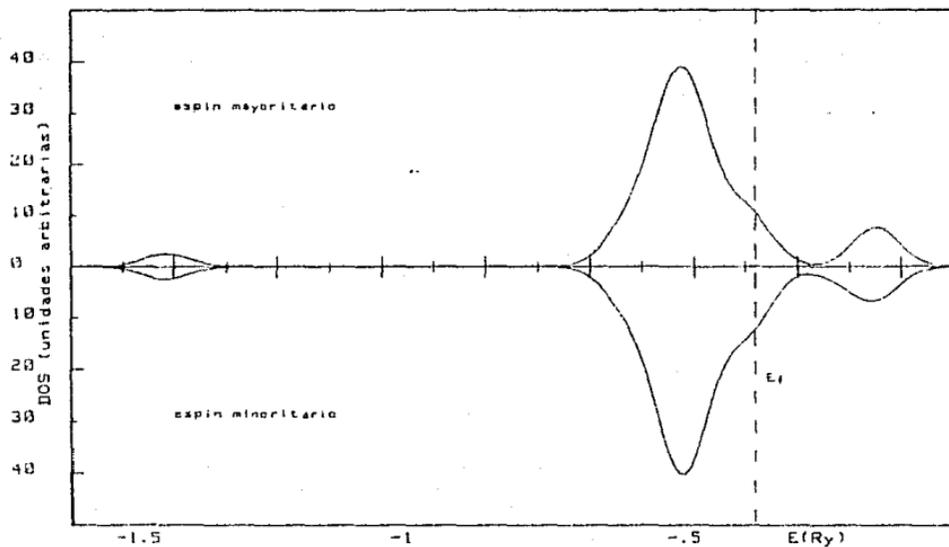
TABLA 7

 $E_t = -6702.8663 \text{ Ry}$

Análisis de carga, mediante el criterio Garritz-Vela,
por componente angular y por espín para Cu-D-Cu ferromagnético.

átomo	espín	L			Carga por espín
		0	1	2	
Cu-L	↑	3.12877	6.06464	4.99402	14.1870
Cu-L	↓	3.12131	6.06350	3.98138	13.1660
total		6.25008	12.12814	8.97541	27.3540
O	↑	1.95975	2.67665	0.00000	4.6360
O	↓	1.96538	2.68666	0.00000	4.6220
total		3.92514	5.36331	0.00000	9.2580
Cu-D	↑	3.11414	6.06318	4.99684	14.1760
Cu-D	↓	3.11602	6.06344	4.03221	14.2120
total		6.23016	12.12662	9.03104	27.3880

FIGURA # 17



DENSIDAD DE ESTADOS EN EL CUMULO CU-0-001

CONCLUSIONES

De los análisis realizados experimentalmente para el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, tanto por difracción de rayos-X así como medidas de resistividad eléctrica, podemos concluir que se forma la fase de Hazen a 80 K sustituyendo los iones calcio por los iones cadmio, pero sólo para las composiciones en las que x está entre 0.15 y 0.2. Además se puede observar en los diagramas de rayos-X que el Pb ayuda a una mejor formación de esta fase, sin embargo para $x > 0.2$ y hasta $x=1$ se obtiene la formación de varias fases: formándose en todos los casos, tanto con plomo como sin este, la fase de Michael; también aparecen los picos característicos del CdO / se forma por lo menos otra fase aún no identificada. Pero lo más interesante será reproducir y explicar las anomalías obtenidas a 240 K para $x=1$, cuando se tiene al plomo en diferentes concentraciones. De este trabajo y de los realizados por diferentes investigadores²⁵ se puede afirmar que las tierras alcalinas son parcialmente sustituibles, sólo en un porcentaje muy pequeño, en las correspondientes fases estables de diferentes compuestos superconductores, por lo que se tendrán que probar técnicas diferentes de síntesis. Un estudio que probablemente daría mayor información sobre el límite de formación de la fase de Hazen con cadmio es la coprecipitación y por otra parte para evitar en lo posible la formación de varias fases en la muestra, adicionalmente también se tendrán que modificar los procesos térmicos que hasta el momento se han utilizado, e inclusive será necesario variar sistemáticamente las concentraciones de los diferentes elementos presentes en el compuesto.

Respecto al estudio teórico, hasta el momento nos muestra que a pesar de ser un cúmulo muy pequeño, se obtiene una estructura electrónica muy parecida a la calculada por teoría de bandas³¹. De la estructura electrónica y sólo por el criterio de energía se puede concluir que los orbitales "2s" del oxígeno al estar muy profundos en energía no participan en el mecanismo de conducción, sin embargo para este mismo átomo los orbitales "2p" se encuentran

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

en las cercanías del nivel de Fermi este resultado coincide con el de teoría de bandas, es altamente probable que se corrobore el hecho de que estos orbitales sean los responsables de la conducción en la superconductividad, además en los átomos de cobre se obtiene un resultado que concuerda con los encontrados por GVB³², en lo que se refiere a la alta localización de los orbitales "d" de este átomo. Por otra parte del análisis de carga, en Cu-O-Cu se observa un acoplamiento antiferromagnético que desaparece al convergir el sistema, ya que, un sólo oxígeno no es capaz de estabilizar dicho acoplamiento. Los resultados obtenidos al ionizar los átomos de cobre tanto en el acoplamiento antiferromagnético como ferromagnético, nos indican que el primer acoplamiento es de mayor estabilidad, experimentalmente⁴² se ha encontrado que el ordenamiento de los átomos de oxígeno en los compuestos 1:2:3 estabiliza el estado antiferromagnético, por lo que resulta interesante realizar cálculos en los que se aumente la cantidad de oxígeno en el cúmulo. De todos estos resultados se puede observar que la cantidad y ordenamiento de los átomos de oxígeno son muy importantes así como los posibles acoplamientos magnéticos del cobre por lo que es recomendable realizar estudios con los compuestos superconductores que no presenten cobre pero sí oxígeno, con el fin de obtener alguna similitud en los acoplamientos magnéticos, para analizar de que manera influyen en el mecanismo de la superconductividad.

Finalmente y de acuerdo a los resultados experimentales resulta muy interesante realizar también estudios donde se pueda modificar la presencia de las tierras alcalinas por algún otro elemento que presente un radio iónico similar, e intentar dar una explicación al hecho de que no haya superconductores sin tierras alcalinas.

REFERENCIAS

- 1.- K. Onnes, Commun. 34b, 55 (1913).
- 2.- N. Ashcroft and N. Mermin, Solid State Physics 1976 Holt-Saunders International Editions.
- 3.- W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften. 21, 787 (1933).
- 4.- A. Ellis, J. Chem. Ed. 64, 836 (1987).
- 5.- A. Sleight, J.L. Wilson and F.E. Bierstedt, Solid State Commun.. 12, 27 (1975).
- 6.- J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z.Phys. B. 64, 189 (1986).
- 7.- M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.T. 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).
- 8.- P.P. Edwards, M.R. Harrison and R. Jones, Chemistry in Britain. 962 (1987)
- 9.- R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K. Mao, C.G. Hadjidakos, P.H. Hor, R.L. Meng and C.W. Chu, Phys. Rev. B. 35, 7238 (1987).
- 10.- J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Serge, K. Zhang and M.S. Kleefisch, Phys. Rev. B. 36, 3608 (1987).
- 11.- G. Xiao, et.al. Phys. Rev. Letters. 60, 1446 (1988).
- 12.- G. Xiao, et.al, Nature 332 238 (1988).
- 13.- C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, Z. Phys. B 68, 421 (1987).
- 14.- C.W. Chu, et.al, Phys. Rev. Letters. 60, 941 (1988).
- 15.- H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutami, and T. Asano, Jap. Apol. Phys. 27, L209 (1988).
- 16.- R. Hazen, et.al, Phys. Rev. Letters. 60, 1174 (1988).
- 17.- J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M.Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel and M. Giroud. Phys. Rev. B. to be published.
- 18.- K. Kitazawa, et.al, Proc. Latin-American Conf. on High Temp. Superconductivity, Rio de Janeiro, Brasil Mayo 1988.
- 19.- S.A. Sunshine, et.al preprint.

- 20.- J.P Zhang, et.al preprint.
- 21.- E. Chavira, R. Escudero, D. Rios-Jara and L.M. Leon, Proc. Latin-American Conf. on High Temp. Superconductivity, Rio de Janeiro, Mayo 1988.
- 22.- J.Z. Liu, Phys. Letters A. 127, 444 (1988).
- 23.- L.F. Schneemeyer, et.al, Nature. 332, 442 (1988).
- 24.- R.M. Hazen, Scientific American 52 (1988).
- 25.- B. Dabrowski and D. Hinks, 2nd. Annual Conf. on Superconductivity and Applications. Buffalo, U.S.A (1988).
- 26.- Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, Nature. 332, 55 (1988).
- 27.- D.G. Hinks, B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, A.W. Mitchell, D.R. Richards, Shiyou Pei and Donglu Shi, Nature to be published.
- 28.- F. London and H. London, Proc. Roy Soc. A149, 71 (1935).
- 29.- J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 30.- L.N. Cooper, Am. J. Phys. 91 (1960).
- 31.- F. Herman, R.V. Kasowski and W.Y. Hsu, Phys. Rev. B. 36, 6904 (1987).
- 32.- Y. Guo, J.M. Langlois and W.A. Goddard III, Science. 239, 896 (1988).
- 33.- V.R. Magallanes, Magnetización superficial de materiales ferromagnéticos: Ni(100). Facultad de Química, U.N.A.M. 1986.
- 34.- F. Estrada. Estructura electrónica de las fases ferromagnéticas de Co(hcp), Co(bcc) y Ni(fcc). Facultad de Química, U.N.A.M. 1988.
- 35.- V. Soria, Magnetismo y enlace químico en un cúmulo de átomos, Fe₉, inmerso en materia condensada: un estudio teórico a primeros principios. Facultad de Química. U.N.A.M. 1988.
- 36.- M. Castro, J. Keller and A.L. de Pauli, J. Appl. Phys. 53, 8950 (1982).
- 37.- M. Castro, J. Keller and O.N. Ventura, J. Chem. Phys. 77, 6348 (1982).
- 38.- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L649

(1987).

- 39.- L.F. Mattheiss and D.P. Hamann, Solid State Communications. 63, 395 (1987).
- 40.- J. Yu, A.J. Freeman and J.H. Xu, Phys. Rev. Letters. 58, 1035 (1987).
- 41.- A. Garritz and A. Vela, Chem. Phys. Letters. 73, 84 (1980).
- 42.- H. Kadowaki, M. Nishi, Y. Yamada, H. Takeya and H. Takei, Phys. Rev. B. 37, 7932 (1988).
- 43.- C. Varea and A. Robledo, Rev.Mex.Fis. 33, 311 (1987).