



32
29
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

**SUPERCONDUCTIVIDAD EN
COMPUESTOS CERAMICOS
CON ESTRUCTURA
 Nd_2CuO_4**

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

P r e s e n t a :

RAUL OVIEDO ROA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

Octubre, 1990





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

INTRODUCCION

En el año de 1987 el premio Nobel de Física fue otorgado a A. Müller y G. Bednorz, por el descubrimiento de que el compuesto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ presenta superconductividad a una temperatura de 35 K. Por vez primera en la historia de la Física, el Premio Nobel se otorgó a los condecorados sólo un año después del anuncio de su descubrimiento. Y no era para menos: durante 13 años la máxima temperatura a la que se podía observar la superconductividad (llamada temperatura crítica de transición, T_c) era de 23 K. Müller y Bednorz dieron nuevos bríos a una de las ramas de la Física, nacida en 1911, que ya era muy poco estudiada.

La mayoría de los nuevos materiales superconductores que se han venido descubriendo (llamados ahora *Superconductores de Alta T_c*) desde 1986 son en su gran mayoría compuestos de óxidos de cobre, en donde la máxima temperatura a la que se ha observado la superconductividad es de 125 K (en el sistema *Tl-Ba-Ca-Cu-O*). Entre los óxidos que no tienen cobre y presentan superconductividad están el sistema *K-Ba-Bi-O* ($T_c = 30$ K) y el niquelato $La_{1.2}Sr_{0.8}NiO_4$ ($T_c = 70$ K). La máxima T_c reportada hasta el momento es de 130 K, encontrada hace unos días en el sistema *Tl-Sr-V-O*.

Todos los cupratos superconductores, a excepción de aquellos que tienen una estructura cristalina similar a la del Nd_2CuO_4 , se caracterizan porque la corriente eléctrica a través de ellos involucra el transporte de *hoyos*. Los superconductores "de electrones" (o de tipo *n*) se descubrieron tres años después del anuncio de Bednorz y Müller, y su llegada hizo caer a tierra muchas teorías que se habían desarrollado en base a la conducción de hoyos.

11 INTRODUCCION

El compuesto $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ha sido objeto de varias confusiones. Aunque en la literatura se afirma que realmente los portadores de carga en este óxido son electrones, se han reportado medidas en las que se concluye que los portadores son hoyos. En general, los superconductores tienen un comportamiento metálico en el estado normal (cuando su temperatura es más alta que T_c). Abundan los reportes en los que se afirma que el $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ policristalino tiene un comportamiento semiconductor en el estado normal. La preparación misma del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ superconductor es algo difícil, y requiere de un paso en el que se extraiga oxígeno de la muestra. Sin embargo, algunos reportes indican que hay exceso de oxígeno, dejando dudas de la posible localización del oxígeno extra en la estructura cristalina. En muestras policristalinas frecuentemente se observa que además de la fase buscada existen pequeñas cantidades de otros compuestos.

La época en que yo cursaba las últimas materias de la licenciatura coincidió justamente con el anuncio del descubrimiento del superconductor (de tipo n) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. El Dr. Roberto Escudero es un investigador que desde hace veinte años ha estado estudiando el fenómeno de la Superconductividad, y desde 1987 ha dado contribuciones a las investigaciones de los Superconductores de Alta Temperatura Crítica. Debido a los problemas expuestos del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, nos propusimos realizar estudios sobre este sistema.

Se preparó al sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ con diversos tratamientos térmicos para encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales se obtienen muestras policristalinas superconductoras, con comportamiento metálico en el estado normal. Para estudiar sus estructuras cristalinas y la variación de los parámetros de red con los tratamientos térmicos, se hicieron medidas de difracción de rayos X. La determinación de la existencia de la superconductividad se hizo a través de medidas de resistencia eléctrica, y la caracterización de los portadores de carga se sugirió con medidas de termpotencia eléctrica.

Además del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ se estudió al compuesto

$Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ ya que ambos son muy similares en muchos aspectos.

La superconductividad en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ se debe principalmente a que el Ce tetravalente entra a sustituir al Nd trivalente, introduciendo de esta forma electrones móviles. En el caso del superconductor $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (de tipo p) el Ba divalente sustituye al La trivalente. Estas observaciones nos llevaron a investigar qué sucedería si en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ y $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ introducimos Sn o Pb en vez de Ce, que son elementos que trabajan con valencia dos o cuatro. También realizamos el dopado de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ con Fe en los lugares del cobre.

Los resultados más importantes nos indican que el comportamiento semiconductor en el estado normal del compuesto $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ policristalino es en realidad una propiedad extrínseca debida a inhomogeneidades estructurales. La fase pura de este compuesto es un superconductor clásico en el sentido de que a temperaturas por arriba de T_c su comportamiento es metálico, y hemos verificado que los portadores de carga son electrones, por lo menos en el estado normal.

El Sn no es soluble en la estructura formada por el $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ y el Pb se evapora durante la preparación de los compuestos $Nd_{2-x}Pb_xCuO_4$ y $Nd_{2-x}Pb_xCuO_4$.

El papel que juega el Fe no lo hemos descifrado aún, y lo único que hemos observado es que a temperatura ambiente la resistencia eléctrica disminuye conforme aumenta la cantidad de Fe en el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. Este hecho debe tomarse con cautela, ya que se ha reportado que la solubilidad del Fe es muy baja y en la difracción de rayos X no aparecen fases secundarias.

El desarrollo de la presente Tesis comienza con una descripción de lo que es el fenómeno de la Superconductividad. En 1957 se dió a conocer la llamada teoría BCS que en base a fundamentos cuánticos explica el origen microscópico de la Superconductividad. Actualmente esta teoría no puede aplicarse completamente a todos los superconductores conocidos, pero introduce conceptos que siguen siendo válidos (como por ejemplo, la existencia de una brecha de energía, la discontinuidad en el

calor específico a T_c y el apareamiento de electrones). En el Capítulo I se da un resumen de los conceptos físicos de esta teoría. El capítulo se complementa con la aplicación de la termodinámica a la superconductividad, y del comportamiento de los materiales superconductores cuando se someten a campos magnéticos. La Superconductividad consiste en la total desaparición de la resistencia eléctrica de ciertos materiales, acompañada de un diamagnetismo *perfecto* en el interior de ellos. Cuando se aplica un campo magnético externo a un óxido en estado superconductor y se aumenta la intensidad del campo desde cero, llegará un momento en que el diamagnetismo empieza a perderse. Aumentando aún más la intensidad del campo magnético, habrá otro momento en que la resistencia eléctrica nula desaparece. Este comportamiento de los óxidos superconductores hace que se les clasifique como superconductores de Tipo II.

En el Capítulo II se hace una división entre los materiales superconductores caracterizándolos como superconductores convencionales (que son los que mejor se ajustan a la teoría BCS), superconductores exóticos y óxidos superconductores. Se describe cómo se llegó a los actuales superconductores de alta T_c y cuáles óxidos superconductores se han descubierto en los últimos tres años.

Los detalles del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ y compuestos afines se discuten en el Capítulo III. El sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ se diferencia de los llamados óxidos superconductores de tipo p no sólo en sus portadores de carga, sino hay diferencias en la coordinación del cobre dentro de la estructura cristalina. Un aspecto no tratado en este capítulo pero que es interesante resaltar, es el hecho que la T_c se incrementa en los óxidos superconductores de tipo p cuando se someten a grandes presiones hidrostáticas; en cambio, la T_c del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ no se ve afectada por la presión hidrostática, y la T_c del compuesto $Nd_{2-x}Th_xCuO_4$ disminuye.

La parte importante de la Tesis se centra en el Capítulo IV, en donde describimos los experimentos realizados sobre el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ y compuestos afines.

INDICE

INTRODUCCION	I
CAPITULO I	
FUNDAMENTOS Y PROPIEDADES DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.	
INTRODUCCION.	1
TERMODINAMICA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.	4
RESUMEN DE LA TEORIA BCS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.	7
Estado Fundamental.	10
Excitaciones.	13
Propiedades Termodinámicas.	16
Propiedades Electrodinámicas.	19
ESTADO INTERMEDIO.	21
CUANTIZACION DEL FLUJO MAGNETICO EN UN ANILLO SUPERCONDUCTOR.	24
SUPERCONDUCTORES TIPO I Y TIPO II.	26
REFERENCIAS.	29
CAPITULO II	
MATERIALES SUPERCONDUCTORES.	
INTRODUCCION.	31
SUPERCONDUCTORES CONVENCIONALES.	32
SUPERCONDUCTORES EXOTICOS.	35
OXIDOS SUPERCONDUCTORES.	35
REFERENCIAS.	43
CAPITULO III	
SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA T_c EN COMPUESTOS CON ESTRUCTURA SIMILAR A LA DEL Nd_2CuO_4 .	
INTRODUCCION.	45
ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$.	47
PREPARACION DE LOS SUPERCONDUCTORES CON ESTRUCTURA DE FASE T' .	48
CANTIDAD DE OXIGENO, ESTADO FORMAL DE OXIDACION DEL COBRE	
VALENCIA DEL CERIO EN LOS COMPUESTOS DE FASE- T' .	49

INDICE

MEDIDAS DE LOS COEFICIENTES DE HALL Y DE SEEBECK.	50
MEDIDAS DE RESISTIVIDAD ELECTRICA.	52
ORDENAMIENTO MAGNETICO.	55
EFFECTOS DE LA SUSTITUCION DEL Cu POR ATOMOS MAGNETICOS Y NO MAGNETICOS.	57
REFERENCIAS.	59
CAPITULO IV	
ESTUDIOS EN EL SISTEMA $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ ($Ln = Nd, Pr; M = Ce, Pb, Sn$).	
INTRODUCCION.	63
PARTE EXPERIMENTAL.	64
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DE TRANSPORTE EN EL SISTEMA $Ln_{2-x}M_xCuO_4$.	
Sistemas Nd-Sn y Pr-Sn.	66
Sistemas Nd-Pb y Pr-Pb.	68
Sistema Nd-Ce.	70
Comportamientos semi-metálicos en compuestos de Nd-Ce-Cu-O.	71
Indicios de superconductividad en el sistema Nd-Ce-Cu-O.	73
Estructura cristalina del sistema Nd-Ce-Cu-O.	75
Medidas de Termopotencia eléctrica.	76
Sustitución del Fe por Cu en el sistema Nd-Ce-Cu-O.	77
Sistema Pr-Ce.	80
INDICIOS DE SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL SISTEMA Pr-Ce-Cu-O.	81
REFERENCIAS.	84
CONCLUSIONES	85

CAPITULO I

FUNDAMENTOS Y PROPIEDADES DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.

INTRODUCCION.

La posibilidad de una fase superconductor es una propiedad de los electrones de valencia de un metal¹. Muchas propiedades físicas de este gas de electrones, en la fase metálica, pueden ser entendidas en términos de un modelo de electrones libres. De acuerdo a este modelo, los electrones de valencia se propagan libremente a través del metal sin ser dispersados por los fonones o impurezas y, en la mayoría de los cálculos, se pueden usar teorías de perturbaciones utilizando las funciones de onda de Bloch².

A bajas temperaturas, sin embargo, en los metales y aleaciones que se convierten en superconductores esta descripción se viene abajo completamente. A una temperatura crítica aparece el cambio de fase en el cual las propiedades electrodinámicas y térmicas de estos metales que son debidas a los electrones de valencia cambian radicalmente.

Kamerlingh Onnes, quien fue el primero en licuar helio y así alcanzar temperaturas de sólo unos pocos grados por encima del cero absoluto, midió la resistencia eléctrica de varios metales a temperaturas del helio líquido. Encontró³ sorpresivamente (Fig.1) que la resistencia eléctrica del mercurio cae repentinamente hasta un valor inconmensurablemente pequeño cuando es menor a una cierta temperatura, la que determinó que era alrededor de 4.2 K, llamada *temperatura de transición del mercurio*.

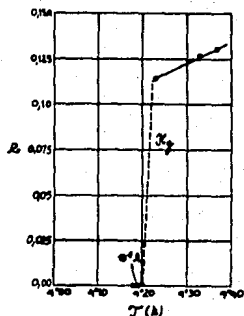


FIG. 1. Datos experimentales realizados en 1911 por H. K. Onnes, donde se muestra la transición al estado superconductor de un filamento de mercurio (Ref. 3).

temperatura de transición del mercurio.

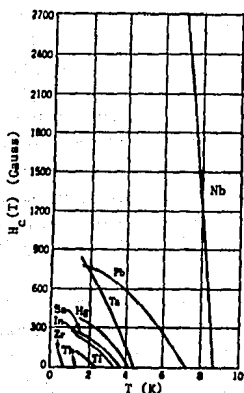
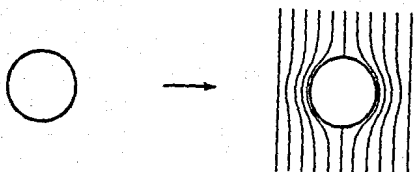


FIG. 2. Curvas umbrales que separan el estado superconductor del normal en un diagrama de H versus T , para algunos superconductores metálicos (Ref. 5).

Kamerlingh Onnes descubrió además que este fenómeno se destruye cuando se aplica un campo magnético suficientemente fuerte³. El campo necesario para destruir la superconductividad, el llamado campo crítico H_c , depende de la temperatura y desaparece en la temperatura de transición con una pendiente finita (Fig. 2).

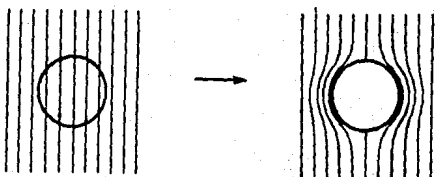
Meissner y Ochsenfeld enfriaron un monocristal de estaño en un campo magnético⁴ y encontraron que la intensidad del campo magnético afuera del metal cambiaba repentinamente. Era como si las líneas de fuerza fueran expulsadas por el superconductor cuando el metal pasaba por el punto de transición.

La componente normal del campo en la superficie del superconductor se hizo cero, indicando que la inducción magnética B se anula dentro del superconductor (Fig. 3). El estado final es independiente de si el material se enfria primero y entonces se aplica el campo magnético, o viceversa. En cualquier caso se obtiene la misma distribución del campo. El superconductor se comporta no sólo como un conductor perfecto, sino también como un diamagneto perfecto.



Caso I. La muestra se enfría primero por debajo de su temperatura de transición

y se le lleva hacia un campo magnético.



Caso II. Se aplica el campo magnético mientras la muestra está en el estado normal;

el campo es expulsado cuando la muestra se enfría por debajo de su temperatura de transición.

FIG. 3. Comportamiento en la transición al estado superconductor, de acuerdo con Meissner y Ochsenfeld. El superconductor tiene inducción magnética nula independientemente de la forma en que se alcance el estado superconductor (Ref. 3).

La característica elemental de lo que ahora llamaremos el estado superconductor puro es el siguiente⁵: la transición desde el estado normal al estado superconductor puro en un campo magnético es un proceso reversible en cuanto a que la inducción magnética obtenida es siempre cero, independientemente del camino que se siga para llevar al espécimen al estado superconductor puro.

TERMODINAMICA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.



Fig. 4. Patrón del campo exterior para un alambre paralelo al campo aplicado (Ref. 18).

Para evitar complicaciones consideraremos un alambre superconductor largo y paralelo al campo² ya que en tal caso el campo en cada punto de la superficie del alambre es igual al campo externo (Fig. 4).

En un campo magnético, el incremento de la energía libre por centímetro cúbico es

$$df = \frac{1}{4\pi} H \cdot dB$$

Por tanto, la densidad de energía libre se puede escribir en la forma

$$f(B, T) = \frac{1}{4\pi} \int_0^B H \cdot dB + \phi(T).$$

La integral de f sobre todo el espacio da la energía libre total. Es preferible tener H como la variable independiente en vez de B . La variable independiente B se reemplaza por H aplicando una transformación de Legendre. Se obtiene entonces el potencial de Gibbs por centímetro cúbico:

$$\begin{aligned} \phi(H, T) &= f - \frac{B \cdot H}{4\pi} = \phi(T) + \frac{1}{4\pi} \left[\int_0^B H \cdot dB - B \cdot H \right] \\ &= \phi(T) - \frac{1}{4\pi} \int_0^H B(H) \cdot dH \end{aligned}$$

donde suponemos que $B = 0$ cuando $H = 0$. De acuerdo al efecto Meissner,

$$B(H) = \begin{cases} 0 & \text{si } |H| < H_c \\ H & \text{si } |H| \geq H_c \end{cases}$$

Tomando esto en cuenta, $\phi(H, T)$ queda como

$$\phi(H, T) = \begin{cases} \phi(T) & \text{si } |H| < H_c \\ \phi(T) - \frac{1}{8\pi} (H^2 - H_c^2) & \text{si } |H| \geq H_c \end{cases}$$

Es conveniente introducir la siguiente función de temperatura:

$$\phi_0(T) = \phi(T) + \frac{1}{8\pi} H_c^2(T).$$

Entonces

$$\phi(H, T) = \begin{cases} \phi_0 - \frac{1}{8\pi} H_c^2(T) = \phi_n & \text{si } |H| < H_c \\ \phi_0 - \frac{1}{8\pi} H^2 = \phi_n & \text{si } |H| \geq H_c \end{cases}$$

Como la entropía por centímetro cúbico está dada por

$$s = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_H.$$

se desprende que la entropía debe ser discontinua a través de la curva umbral en el diagrama H versus T (Fig.2). El resultado es

$$s_n - s_0 = - \frac{1}{8\pi} \frac{\partial (H_c^2)}{\partial T} = - \frac{1}{4\pi} H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}$$

Esto significa que hay un calor de transición por mol

$$Q = T (s_n - s_0) V_m = - \frac{1}{4\pi} T H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} V_m,$$

donde V_m es el volumen molar.

Este calor latente de transición es absorbido por el cuerpo cuando va del estado superconductor al normal, cuando la muestra se encuentra a una temperatura menor que T_c (Fig.5). Evidentemente el calor latente desaparece en la temperatura de transición porque ahí H_c desaparece mientras que $\partial H_c / \partial T$ es finita

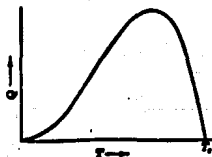


FIG.5. Calor latente para la transición al estado superconductor en un campo magnético (Ref.5).

6 TERMODINAMICA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.

La diferencia de calor específico por mol es

$$C_n - C_s = - \frac{T}{8\pi} \frac{\partial^2 H_c^2}{\partial T^2} V_m = - \frac{T}{4\pi} \left[H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} + \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 \right] V_m.$$

En el punto de transición T_c , donde H_c se anula, el calor específico presenta una discontinuidad:

$$(C_n - C_s)_{T=T_c} = - \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2_{T=T_c} V_m.$$

Cerca y por debajo del punto de transición el calor específico del estado superconductor es mayor que del estado normal (Fig.6). En alguna temperatura más baja, el signo de la diferencia $C_n - C_s$ debe cambiar porque $s_n - s_s$ tiene un máximo.

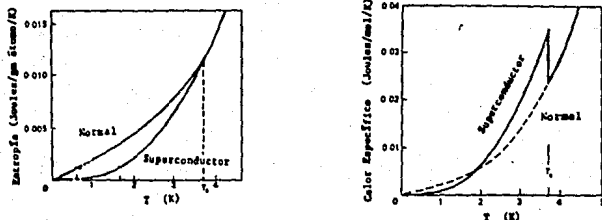


FIG. 6. Entropía y calor específico del estaño en los estados normal y superconductor (Ref. 5).

La densidad de energía libre $f(B,T)$ está dada por

$$f = \phi + \frac{B \cdot H}{4\pi};$$

es decir:

$$f = \begin{cases} \phi_0 - \frac{1}{8\pi} H_c^2 & \text{si } B = 0 \\ \phi_0 + \frac{1}{8\pi} B^2 & \text{si } |B| \geq H_c \end{cases}$$

Por lo tanto, ni f ni H están definidos para $0 < |B| < H_c$. La región entre $B = 0$ y $|B| = H_c$ no existe para las fases puras en la temperatura en cuestión.

RESUMEN DE LA TEORIA BCS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.

Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron, en 1957, dos trabajos que se han vuelto clásicos en los que dan cuenta del origen y la naturaleza de la superconductividad^{6,7}, usando los principios de la mecánica cuántica. A continuación se discuten los aspectos físicos de la llamada teoría BCS.

En la teoría de Bloch del metal normal² los electrones de conducción son independientes unos de los otros. El teorema de Bloch establece que en el potencial periódico producido por la red y los mismos electrones de conducción, las funciones de onda individuales de los electrones son ondas planas moduladas:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\zeta) = U_{\mathbf{k}}(\zeta)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

donde $\mathbf{k} = k, \sigma$; k es el vector de onda del electrón y σ es su estado de espín; $\zeta = r, s$ son las coordenadas espaciales y de espín. De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden estar en el mismo estado de Bloch $\varphi_{\mathbf{k}}(\zeta)$. La energía del sistema completo es entonces

$$W = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i$$

donde \mathcal{E}_i es la energía de Bloch del i -ésimo estado individual de los electrones. La energía más baja del sistema se obtiene cuando los N estados de Bloch más bajos están llenos de electrones individuales. Esto se puede ver en el espacio de momentos como el llenado de una esfera de Fermi (Fig.7). Imaginaremos que la superficie de Fermi es isotrópica y que está lejos del borde de cualquier banda energía.

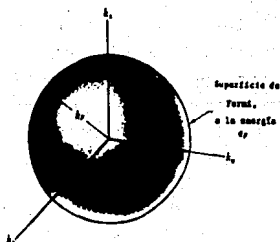


FIG.7. En el estado base, los orbitales ocupados llenan una esfera de radio k_F (Ref. 10).

8 RESUMEN DE LA TEORIA BCS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.

Las propiedades del metal normal se pueden deducir de las funciones electrónicas individuales no correlacionadas. Si hay interacciones entre electrones, se dice que están correlacionados. Es justamente en este aspecto en que el estado superconductor difiere del estado metálico. Para una descripción de la fase superconductor se necesita una función de onda correlacionada y, como veremos más adelante, las correlaciones importantes son aquellas entre electrones de momentos y espines opuestos⁸.

Hay muchas interacciones entre los electrones en un metal y, de hecho, la energía debida a la mayoría de estas interacciones (por ejemplo la interacción coulombiana) es mucho mayor que la que se observa en la transición superconductor. Por lo tanto, esperamos que una gran parte de la energía de correlación no sea característica del cambio cualitativo que ocurre en la función de onda en la transición a la fase superconductor. A pesar de que la red juega ciertamente un papel en la determinación de la temperatura de transición, ella misma no cambia en la transición superconductor⁹.

Cuando un electrón colisiona con un punto de la red que está vibrando, o con una onda de la red (fonón), puede ser dispersado y esta dispersión produce resistencia eléctrica. A $T = 0$ no hay fonones en la red cristalina, y la parte de la resistencia eléctrica debida a ellos se va a cero. Sin embargo, todavía es posible que un electrón excite una onda en la red. Esta onda "virtual" de la red puede interactuar con otro electrón, produciendo una interacción entre electrones.

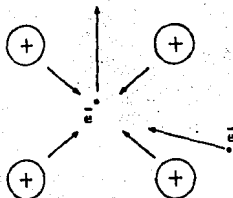


FIG. 8. Interacción atractiva entre electrones (Ref. 10).

En una visión clásica de la interacción entre electrones, por medio del intercambio de fonones, podemos pensar que cuando un electrón se mueve a través de la red, ésta se distorsiona o polariza (Fig. 8). Otro electrón que se mueva a través de la red polarizada será atraído hacia donde el potencial

periódico de la red ha sido distorsionado, porque ahí se ha incrementado la densidad de carga positiva.

Otra interacción entre los electrones en un metal es la repulsión coulombiana. Las fuerzas coulombianas entre electrones tienden a ser apantalladas por los iones positivos de la red cristalina.

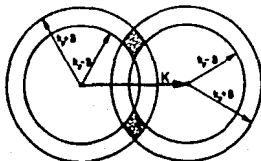


FIG.9. El área sombreada es una sección transversal del espacio fase disponible para la dispersión, con conservación del momento total K de un par de electrones. Los momentos individuales están restringidos a la cáscara $k_F - s \leq k \leq k_F + s$. El volumen del espacio fase disponible tiene un máximo cuando $K=0$ (Ref. 1).

En el estado fundamental de un metal normal los estados de partículas individuales están llenos hasta la superficie de Fermi. En un superconductor la naturaleza de la interacción electrón-electrón recién descrita hace que estos estados varíen ligeramente sobre la superficie de Fermi. Esto, y el hecho de que la energía involucrada en la transición al estado superconductor es pequeña, nos lleva a pensar que los estados correlacionados involucran excitaciones de partículas individuales sólo en una pequeña cáscara próxima a la superficie de Fermi. Si restringimos las observaciones a correlaciones por pares, nos interesaremos en la interacción que sufre un par de electrones de un estado a otro en esta cáscara cerca de la superficie de Fermi. Ya que el momento total del par debe conservarse, es claro que la región del espacio fase disponible para la transición de un estado a otro, de un momento total dado, depende mucho del momento total (Fig.9), y es máximo cuando este momento total es $K = 0$.

Los cálculos detallados muestran que la interacción efectiva entre pares de electrones con espines opuestos (espín total singulete) es mucho mayor que entre electrones con espines iguales (espín total triplete), por lo que consideraremos sólo correlaciones de espines opuestos. Se encuentra además que si todas las correlaciones entre los pares tienen el mismo momento total, se obtiene la correlación máxima de la función de onda completa.

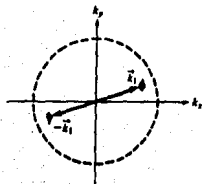


FIG. 10. Par de Cooper, en donde los momentos y espines de los electrones se anulan (Ref. 11).

La aproximación básica de la teoría BCS de la superconductividad descansa⁴ en la hipótesis de que las correlaciones de dos cuerpos son las responsables de las características cualitativas de la superconductividad, y que de las correlaciones de dos cuerpos hay una marcada preferencia por pares singuletes con momento cero (Fig.10).

Estado Fundamental.

Dentro de esta aproximación se puede escribir la energía extra debida a las correlaciones de pares como:

$$W_c = 2 \sum_{-\hbar\omega < \epsilon < 0} |\epsilon| (1 - h(\epsilon)) + 2 \sum_{\hbar\omega > \epsilon > 0} \epsilon h(\epsilon) - V \sum_{|\epsilon|, |\epsilon'| \leq \hbar\omega} [h(\epsilon)(1 - h(\epsilon'))h(\epsilon')(1 - h(\epsilon))]$$

donde 2ϵ es la energía de un par de electrones medida respecto a la superficie de Fermi, $\epsilon = E - E_F$, y $h(\epsilon)$ es la probabilidad de que el estado de energía ϵ esté ocupado por un par de electrones. El elemento de matriz $V_{kk'} = -V$ es el potencial de dispersión producido por las interacciones entre electrones, que hace cambiar a un par desde los estados $|k', k'\rangle$ hacia los estados $|k, -k\rangle$. Aquí se ha hecho la hipótesis sencilla de que $-V$ es una constante para

$|c|, |c'| \leq \hbar\omega$ (donde $\hbar\omega$ es una energía promedio de fonones), y cero para otros valores de energía. Este límite corresponde a formar una función de onda total con estados de la región donde se espera que la interacción neta sea atractiva.

Los primeros dos términos de la última ecuación dan el incremento en la energía cinética debido al hecho de que en la función de onda se han incluido estados de partículas individuales con $k > k_F$, mientras que el tercer término da el cambio en la energía potencial debido a las correlaciones de electrones. Esta energía se minimiza ahora con respecto a \hbar . Si puede hacerse negativa entonces el estado correlacionado tiene la energía más baja. Haciendo la variación de W_c con respecto a \hbar igual a cero, y definiendo las siguientes cantidades

$$E = (c^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad \Delta = V \sum_{|c'| \leq \hbar\omega} [\hbar(c')(1-\hbar(c'))]^{\frac{1}{2}},$$

se encuentran las relaciones siguientes:

$$\hbar = \frac{1}{2} (1 - c/E) \quad \text{y} \quad 1 = \frac{V}{2} \sum_{|c| \leq \hbar\omega} \frac{1}{(c^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}$$

La última ecuación es la ecuación básica que determina si existe o no una solución superconductor. Vemos inmediatamente que esta ecuación sólo tiene sentido si $V > 0$ [ya que se toma el valor positivo de $(c^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}$]. Esto proporciona un criterio para los potenciales que producirán un estado superconductor, ya que la interacción electrón-electrón debido al intercambio de fonones es atractiva, mientras que la interacción de Coulomb apantallada es repulsiva. El criterio $V > 0$ será satisfecha si la interacción electrón-fonón es suficientemente grande. Si es así, se tiene (cambiando la suma por una integral)

$$1 = N(0)V \int_0^{\hbar\omega} \frac{dc}{(c^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Delta = \hbar\omega / \sinh \frac{1}{N(0)V}$$

donde $N(0)$ es la densidad por unidad de energía de los electrones de un espín en la superficie de Fermi.

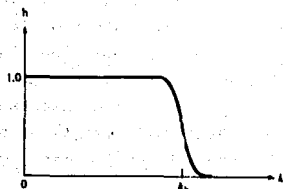


FIG. 11. Probabilidad de ocupación de pares en el estado base superconductor (Ref. 11).

La probabilidad h de ocupación de pares no se anula arriba del nivel de Fermi (Fig. 11). Los pares se mueven hacia estados k de mayor energía cinética para maximizar las posibilidades de dispersión, porque esto reduce la energía potencial⁸ en una cantidad mayor que el incremento en la energía cinética. La distribución de equilibrio se alcanza cuando el incremento en la energía cinética no se compensa con la disminución en la energía potencial¹⁴

En el límite $N(0)V \ll 1$, que es la región de acoplamiento débil,

$$\Delta \approx 2N(0)V^{-1/N(0)V}$$

En este límite, la diferencia de energía entre los estados normal y superconductor es

$$W_S - W_N = W_C = -2N(0)(N(0)V)^2 e^{-2/N(0)V}$$

Esto indica que si hay una interacción neta negativa, no importa qué tan débil, entonces existe un estado coherente cuya energía es menor que la del estado normal.

Es posible construir una función de onda correlacionada similar dando a los pares singuletes el mismo momento total no nulo. Este estado corresponde a una corriente de portadores de carga.

Excitaciones.

Para el metal normal en el estado fundamental, los estados de partículas individuales están ocupados hasta el momento de Fermi. La excitación de un electrón se origina al ocupar un estado k_1 por arriba de k_F y dejar una vacancia k_2 debajo de k_F (Fig.12). La energía de este estado excitado, medida con respecto al estado base, es

$$E_1 - E_2 = (E_1 - E_F) - (E_2 - E_F) = \epsilon_1 - \epsilon_2 = |\epsilon_1| + |\epsilon_2|,$$

que puede ser tan pequeña como se quiera para una muestra macroscópica. Las energías $|\epsilon_1|$ y $|\epsilon_2|$ se ilustran en la Fig.13. Como las energías de excitación son siempre positivas, es conveniente volver a dibujar la Fig.13 como en la Fig.14, en donde se muestra, además, la distribución de Fermi a $T = 0$ con la excitación del hueco en k_2 y del electrón en k_1 .

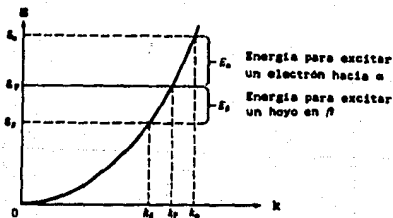


FIG. 13. Definiciones de las energías de excitación en términos de las energías de Bloch (Ref. 11).

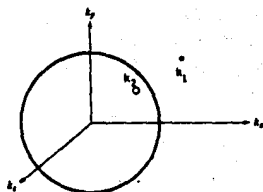


FIG. 12. Estado excitado de un electrón (Ref. 11).

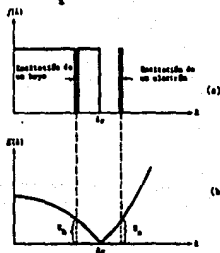


FIG. 14. Excitación de un hueco y de un electrón en un metal normal: (a) Función de Fermi; (b) energías de excitación (Ref. 11).

A cualquier temperatura no nula, el estado completo de electrones en un sistema normal es el gas de Fermi a $T = 0$ más un conjunto de excitaciones.

En el estado base superconductor ($T = 0$) todos los electrones se aparean. Cuando la temperatura no es nula algunos de estos pares se rompen.

Una excitación en el estado k se define como

$$\begin{aligned} k^\uparrow & \text{ ocupado,} \\ -k^\downarrow & \text{ vacío.} \end{aligned}$$

En la Fig. 15(a) se muestran algunas excitaciones. En k_1^\uparrow , la probabilidad de ocupación en el estado base es esencialmente la unidad; así que el estado excitado en k_1 es muy semejante a la excitación que genera un hoyo, ya que el estado $-k_1^\downarrow$ está vacío

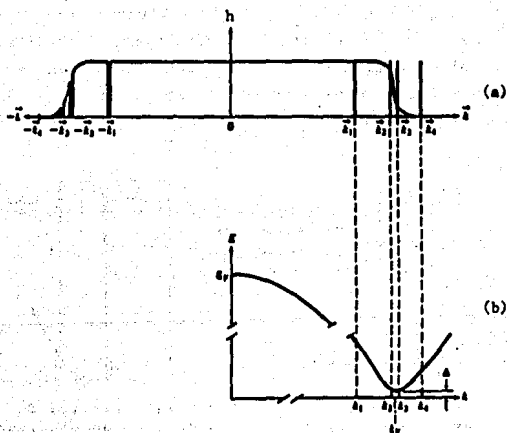


FIG. 15. Excitaciones desde el estado base superconductor: (a) el estado base con cuatro excitaciones de cuasipartículas; (b) la energía de excitación para cada una de estas excitaciones (Ref. 12).

cuando la probabilidad de ocupación indica que también debería estar ocupado casi con certeza. Para una excitación en los estados k_1^+ y $-k_1^+$ ocurre la situación opuesta: es muy similar a la excitación que crea un electrón.

Cerca de k_2 la situación es más compleja. Consideremos la excitación en k_2^+ y $-k_2^+$. La probabilidad de ocupación en el estado base es alrededor de 0.7, así que cuando k_2^+ está ocupado en el estado excitado, su ocupación promedio aumenta por 0.3. Análogamente, la vacancia en $-k_2^+$ causa una pérdida de 0.7 electrones. El resultado neto es que esta excitación causa una pérdida de 0.4 electrones; es decir, la excitación en k_2 genera lo que llamamos *cuasi-hoyos* (se les llama así para diferenciarlos de los hoyos creados en las excitaciones en un metal normal). La misma línea de razonamiento conduce a que la excitación en k_2 añade 0.4 electrones al sistema y por lo tanto es una excitación que crea *cuasi-electrones*.

Se encuentra que la energía de excitación, medida desde el estado fundamental, para crear cuasi-partículas es

$$E_1 + E_2 = (\epsilon_1^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} + (\epsilon_2^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}},$$

donde $\epsilon_1 \geq 0$ y $\epsilon_2 \leq 0$ son estados análogos a los del estado normal cuya energía de excitación está dada por la ecuación de la página 13.

En contraste a la energía de excitación en el estado normal, para el superconductor, $E_1 + E_2$ permanece mayor que cero aún si ϵ_1 y ϵ_2 van a cero; de hecho, la energía de excitación más pequeña posible está dada por

$$E_1 + E_2 = 2\Delta.$$

Entonces se dice que hay una *brecha de energía* entre el estado fundamental y las excitaciones de partículas individuales (Fig.15(b)).

Los electrones que están en estados de cuasi-partículas no están fuertemente correlacionados. Existen contra un fondo de los demás electrones que aún están correlacionados (muchos de los

cuales están en el estado fundamental). Se comportan mucho como electrones normales y pueden ser fácilmente dispersados, o excitados todavía más. Tienen calor específico y resistencia casi normales. Cuando se aplica un campo eléctrico estacionario a un metal, los electrones apareados cancelan a los normales; pero con campos de frecuencias altas pueden observarse las propiedades resistivas de los electrones excitados.

Propiedades Termodinámicas.

Las propiedades térmicas del superconductor pueden ser deducidas usando el estado fundamental y el espectro de excitación previamente descrito. La energía libre del sistema está dada por

$$F = W_c(T) - TS,$$

donde T es la temperatura absoluta y S es la entropía. La energía libre es una función de $f(k)$ y $h(k)$, donde $f(k)$ es la probabilidad de que el estado con momento k esté ocupado por una excitación o una cuasi-partícula, y $h(k)$ es la probabilidad relativa de que el estado k esté ocupado por un par siempre y cuando no esté ocupado por una cuasi-partícula.

Haciendo la variación de F con respecto a f y h igual a cero se llega a las relaciones siguientes:

$$h = \frac{1}{2} (1 - \epsilon/E),$$

$$f = \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon}},$$

y

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

donde $E = [\epsilon^2 + \Delta^2(T)]^{1/2}$ y $\beta = 1/(kT)$. La última ecuación es la que determina la brecha de energía (Fig.16). La temperatura de transición T_c se define como el límite de la región en donde no existe una Δ real y positiva que satisfaga esta ecuación. Por lo

tanto, arriba de T_c , $\Delta = 0$, y $f(E)$ se convierte en la función de Fermi $f(\epsilon)$ del metal normal. Debajo de T_c la solución de la ecuación $\Delta \neq 0$ minimiza a la energía libre, y tenemos la fase superconductor. La ecuación puede usarse para determinar la temperatura crítica. Se encuentra que:

$$kT_c = 1.14 \hbar\omega \exp \left[-\frac{1}{N(0)V} \right]$$

siempre y cuando $kT_c \ll \hbar\omega$, que corresponde al caso de acoplamiento débil.

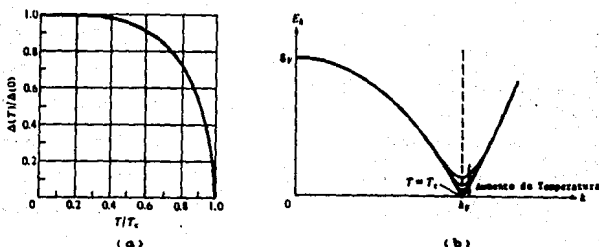


FIG. 16. (a) Dependencia con la temperatura de la brecha superconductor; (b) misma variación vista en el espectro de excitación (Ref. 11).

Vimos anteriormente que en la transición a la fase superconductor existe una discontinuidad en el calor específico. Dentro del marco de la teoría BCS, se encuentra que en la temperatura de transición el salto del calor específico electrónico es

$$\frac{C_{es} - \gamma T_c}{\gamma T_c} \Big|_{T_c} = 1.51,$$

donde C_{es} y $C_{en} = \gamma T_c$ son las contribuciones electrónicas al calor específico en los estados superconductor y normal, respectivamente. A muy bajas temperaturas el calor específico electrónico va a cero exponencialmente (Fig. 17):

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = 8.5 e^{-1.44 T_c/T}.$$

Los resultados de los cálculos del campo crítico se muestran en la Fig. 18. Sus valores se comparan con los cálculos hechos por Gorter y Casimir¹² en un modelo de dos fluidos (normal y superconductor) de electrones. Los valores experimentales generalmente quedan entre las dos curvas.

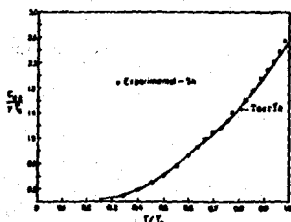


FIG. 17. Calor específico electrónico en el superconductor dividido entre su valor en el estado normal a T_c versus T/T_c (Ref. 7).

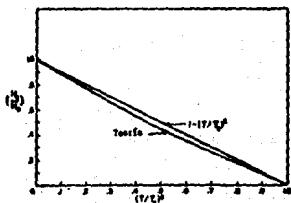


FIG. 18. Campo crítico dividido entre su valor a $T=0$ versus $(T/T_c)^2$. La curva superior es la de Gorter-Casimir (Ref. 7).

Se encuentra que la T_c y $H_c(0)$ están relacionadas mediante la ecuación:

$$\frac{\gamma T_c^2}{H_c^2(0)} = 0.170,$$

donde

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 N(0) k^2.$$

La razón de Δ a kT_c está dada como una constante universal

$$\frac{\Delta}{kT_c} = 1.75.$$

No hay parámetros arbitrarios en la teoría. Todas las propiedades térmicas están determinadas por las cantidades γ y $N_{\text{ave}}^{-1} N(0) V$. El primer parámetro se encuentra por la observación del calor específico normal, mientras que el segundo se encuentra a partir de la temperatura crítica.

Propiedades Electrodinámicas.

En general, la densidad de corriente J es una funcional del potencial vectorial A . Si $\nabla \cdot A = 0$, entonces la densidad de corriente superconductor J_s se puede escribir en la forma (similar a la propuesta por Pippard¹³):

$$J_s(r) = - \frac{3}{4\pi c \Lambda_T \xi_0} \int \frac{R [R \cdot A(r')] \mathcal{J}(R, T) d^3 r'}{R^4}$$

donde $R = r - r'$, y el kernel $\mathcal{J}(R, T)$ es una función de la temperatura de variación relativamente lenta. Identificamos $1/\xi_0$ con las cantidades microscópicas:

$$\frac{1}{\xi_0} = \frac{\pi \Delta(0)}{\hbar v_0}$$

donde v_0 es la velocidad de un electrón en la superficie de Fermi.

La cantidad ξ_0 , llamada longitud de coherencia, mide el intervalo en el cual se puede promediar A para obtener J_s , e indica la distancia dentro de la cual la concentración de electrones superconductores no puede cambiar drásticamente en un campo magnético que varía en el espacio¹⁴.

El parámetro Λ_T (llamado constante de London) es una función de la temperatura. Crece desde el valor $\Lambda = m/n e^2$ (n es la concentración de electrones en el estado normal) a $T = 0$, hasta infinito a la temperatura de transición. La constante de London Λ_T se expresa como:

$$\Lambda_T = \Lambda \left[1 + \frac{\beta}{\Delta} \frac{d\Delta}{d\beta} \right]$$

Se define $\mathcal{J}(R, T)$ de tal manera que tenga la misma integral que la exponencial de Pippard $\exp[-R/\xi_0]$:

$$\int_0^\infty \mathcal{J}(R, T) dR = \xi_0$$

Por simplicidad tomaremos el límite de London⁵, donde $A(r)$ varía lentamente comparado con la distancia de coherencia ξ_0 , de modo que puede salir del signo de la integral:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c\Lambda_T} \mathbf{A}(\mathbf{r}).$$

Tomando la derivada temporal de ambos lados se obtiene

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda_T \mathbf{J}_s).$$

mientras que si se toma el rotacional se llega a

$$\mathbf{H} = -c \nabla \times (\Lambda_T \mathbf{J}_s).$$

Estas dos últimas relaciones son las llamadas *ecuaciones de London*¹⁵. La primera describe la conductividad perfecta, porque cualquier campo eléctrico acelera a los electrones superconductores en lugar de sólo sostener su velocidad contra la resistencia como en un conductor normal. La segunda ecuación, cuando se combina con la ecuación de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}$$

conduce a la ecuación

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{\mathbf{H}}{\lambda^2},$$

donde

$$\lambda^2 = \frac{c^2 \Lambda_T}{4\pi}.$$

Si esta ecuación se aplica a una frontera plana¹⁶ localizada en $x = 0$, el campo magnético (paralelo a la superficie) disminuye dentro del superconductor de acuerdo a

$$B(x) = B(0) \exp(-x/\lambda).$$

Esto implica que un campo magnético disminuye exponencialmente en el interior de la muestra con una longitud de penetración λ . A profundidades mayores que λ la magnitud del campo magnético es despreciable; esto puede interpretarse de la siguiente manera: dentro del material, el efecto Meissner ocurre sólo para profundidades que rebasen la longitud de penetración λ .

ESTADO INTERMEDIO.

Vamos a considerar ahora el efecto de campos que son suficientemente intensos como para destruir a la superconductividad. El efecto de tales campos depende de la forma de la muestra. Por ejemplo, para una esfera superconductora colocada en un campo aplicado H_a se encuentra que la componente tangencial de B sobre la superficie es¹⁴

$$\left[B_{\theta} \right]_R = \frac{3}{2} H_a \sin \theta,$$

donde θ es el ángulo medido respecto a la dirección de H_a , y R el radio de la esfera. Nótese que este valor excede H_a sobre una banda ecuatorial desde $\theta = 42^\circ$ hasta 138° . En el ecuador, $B_{\theta} = \frac{3}{2} H_a$, así que el campo ecuatorial alcanza H_c tan pronto como H_a alcanza $\frac{2}{3} H_c$. Por lo tanto, ciertas regiones de la esfera se hacen normales. De aquí que para campos en el intervalo

$$\frac{2}{3} H_c < H_a < H_c$$

debe haber una coexistencia de regiones superconductoras y normales (Fig. 19).

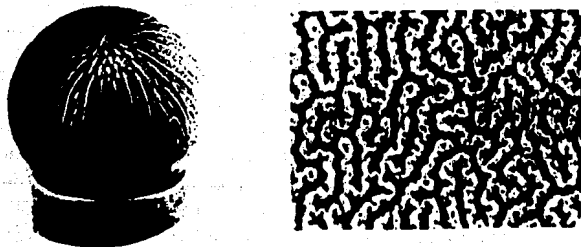


FIG. 19. Estado intermedio en dos superconductores. Las partes oscuras son superconductoras (Ref. 10 y Ref. 18).

Tal coexistencia se llama estado intermedio, e implica inhomogeneidades espaciales en la densidad de pares superconductores.

Para caracterizar el grado de superconductividad en varios puntos dentro del material, Ginzburg y Landau definieron¹⁷ una cantidad compleja $\Psi(r)$ llamada *parámetro de orden*, que es análogo a una función de onda para la superconductividad, así que su valor absoluto al cuadrado puede identificarse con la densidad local de pares de electrones superconductores:

$$n_s(r) = |\Psi(r)|^2.$$

A distancias grandes dentro del superconductor, $\Psi(r)$ se aproxima a un valor fijo Ψ_0 . En la teoría de Ginzburg-Landau se define de manera natural a la longitud característica, $\xi(T)$, como la distancia en que Ψ puede cambiar desde el valor ideal Ψ_0 (Fig. 20). $\xi(T)$ está relacionada a la ξ_0 de la teoría BCS mediante la ecuación

$$\xi(T) = 0.855 \frac{(\xi_0 \ell)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

para materiales impuros, donde ℓ es el camino libre medio de los electrones en el estado normal. Esta relación tiene validez sólo en un pequeño intervalo de temperaturas en torno a T_c .

Es conveniente definir un parámetro adimensional κ , como la razón de la longitud de penetración a la longitud de coherencia:

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)}$$

Consideremos una región superconductora adyacente a una región normal¹⁸. Si la frontera es estable, las regiones superconductoras y normales deben estar en equilibrio; esto es, sus energías libres por unidad de volumen deben ser iguales.

Hay dos contribuciones que cambian la energía libre de la región superconductora relativa a la región normal. Debido a la presencia de los pares de electrones superconductores, la densidad de energía del estado superconductor disminuye por una cantidad $\rho_n - \rho_s$, y además, hay una contribución magnética positiva $\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$ debido a que la región superconductora ha adquirido una magnetización que anula a la densidad de flujo dentro del material.

En equilibrio, $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 = \rho_n - \rho_s$, de modo que dentro de la región superconductoras las dos contribuciones se anulan y la densidad de energía libre es la misma que en la región normal vecina.

Sin embargo, en la frontera el número de pares de electrones superconductores n_s se eleva sólo gradualmente en una distancia determinada por la longitud de coherencia ξ , así que la disminución en la energía libre debida al aumento del orden de electrones toma lugar en la misma distancia. Por otro lado, la contribución magnética a la energía libre aumenta en una distancia de aproximadamente la longitud de penetración λ . En general, ξ y λ no son iguales (Fig.20), así que las dos contribuciones no se cancelan cerca de la frontera. Si la longitud de coherencia es mayor que la longitud de penetración, es decir, si $\kappa < 1$, la densidad total de energía libre aumenta cerca de la frontera; esto es, hay una energía superficial positiva. El valor de esta energía superficial es aproximadamente $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 (\xi - \lambda)$ por unidad de área de la frontera.

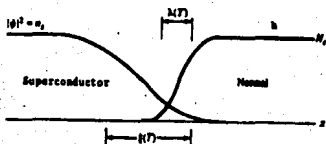


FIG.20. Interfaz entre los dominios superconductor en el estado intermedio (Ref.17).

ESTADO MIXTO.

Un argumento similar al párrafo anterior muestra que si la longitud de coherencia es menor que la longitud de penetración ($\kappa > 1$), la energía superficial es negativa (Fig.21). En este caso se forma un número grande de regiones normales en el material superconductor cuando

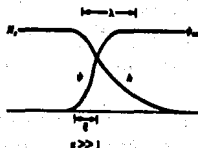


FIG.21. Variación de h y ψ en el caso de una energía superficial negativa (Ref. 17).

se aplica un campo magnético. El material se divide en una mezcla fina de regiones superconductoras y normales, cuyas fronteras son paralelas al campo aplicado. A esto se llama el *estado mixto*. Una configuración favorable del estado mixto es aquella en la que el superconductor es atravesado por cilindros de material normal paralelos al campo magnético aplicado (Fig.22). Estos cilindros se distribuyen en un patrón regular (de hecho en una red triangular). El volumen de la parte de material superconductor es diamagnético y el flujo debido al campo aplicado se ve contrarrestado con una corriente superficial diamagnética que circula alrededor del perímetro del material. El flujo dentro de cada cilindro de material normal se genera por un vórtice de corriente persistente que circula alrededor del cilindro con un sentido de rotación opuesto al de la corriente superficial diamagnética.

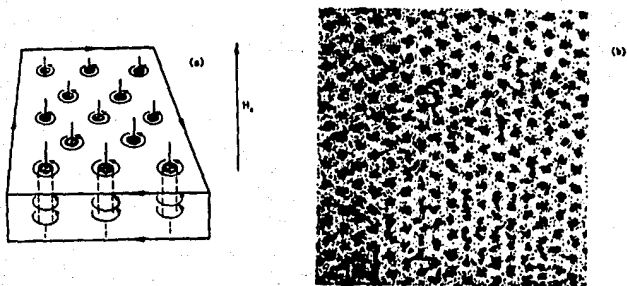


FIG.22. Estado mixto de la superconductividad. (a) cilindros en estado normal y vórtices de supercorrientes; (b) red triangular de flujos sobre la superficie de un superconductor (Ref. 17).

CUANTIZACION DEL FLUJO MAGNETICO EN UN ANILLO SUPERCONDUCTOR.

Consideremos un anillo¹⁹ cuyo grosor es grande comparado con $1/\lambda$, sumergido inicialmente en un campo magnético. Entonces se enfría hasta el estado superconductor, y se retira la fuente original de B (Fig.23).

En el estado normal habrá un campo en el interior del anillo. Cuando se alcanza la fase superconductor el campo es expulsado del material. Al quitar el campo externo, comienza a fluir alrededor del anillo una corriente *superficial* de electrones apareados, generando un flujo magnético ϕ a través del agujero. Este flujo no puede disminuir porque $\partial\phi/\partial t$ debe ser igual a la integral de línea de E alrededor del anillo, que es cero en un superconductor.

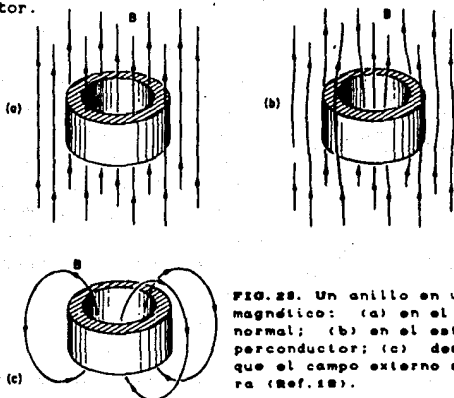


FIG. 28. Un anillo en un campo magnético: (a) en el estado normal; (b) en el estado superconductor; (c) después de que el campo externo se retira (Ref. 18).

El parámetro de orden $\Psi(r)$ de Ginzburg-Landau puede interpretarse como la función de onda del centro de masa de un par de electrones apareados¹⁴. Como $\Psi\Psi^* = n_s$, podemos escribir

$$\Psi(r) = n_s^{1/2} e^{i\theta}$$

donde n_s y θ son funciones reales de r . La densidad de corriente asociada a una función de onda ψ es, en presencia de un campo magnético A ,

$$J = \frac{1}{2m} \left\{ \psi^* \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{qA}{c} \right] \psi + \psi \left[-\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{qA}{c} \right] \psi^* \right\}.$$

De aquí que la densidad de corriente superconductor sea

$$J_s = \frac{\hbar}{m} \left[\nabla\theta - \frac{qA}{\hbar c} \right] n_s.$$

20 CUANTIZACION DEL FLUJO MAGNETICO EN UN ANILLO SUPERCONDUCTOR.

En el interior del anillo, J_s es cero. Entonces, la ecuación anterior da

$$\hbar c \nabla \theta = \phi A.$$

Si consideramos una curva Γ que rodea al anillo superconductor por dentro del material (Fig. 24), tenemos

$$\hbar c \oint_{\Gamma} \nabla \theta \cdot ds = \oint_{\Gamma} \phi A \cdot ds;$$

es decir,

$$\oint_{\Gamma} \nabla \theta \cdot ds = \frac{\phi}{\hbar c} \oint_{\Gamma} A \cdot ds,$$

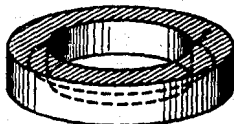


FIG. 24. La curva Γ dentro de un anillo superconductor (Ref. 18).

en donde hemos tomado en cuenta que $\oint_{\Gamma} A \cdot ds = \phi$. Al dar una vuelta completa alrededor del anillo, el valor de la función de onda $\psi = \psi_0 \exp(i\theta)$ debe ser igual al valor inicial. Esto pasará sólo si θ cambia por $2\pi n$, donde n es un entero; esto es, $\oint_{\Gamma} \nabla \theta \cdot ds = 2\pi n$. Por lo tanto

$$\phi = \frac{n\hbar c}{2e}.$$

donde la carga eléctrica e se ha sustituido por su valor $2e$ (ya que la corriente superconductor transporta pares de electrones). Por consiguiente, el flujo magnético está cuantizado.

SUPERCONDUCTORES TIPO I Y TIPO II.

Ginzburg y Landau anticiparon que para valores pequeños de κ debe ocurrir el estado intermedio convencional. Abrikosov²⁰ investigó lo que pasaría si κ fuese grande en vez de pequeña. Encontró que el proceso de subdivisión de dominios en el estado mixto continúa hasta que es limitado por la longitud de coherencia ξ . Debido a que este comportamiento es radicalmente diferente del comportamiento descrito por Ginzburg-Landau, llamó a estos Superconductores Tipo II para distinguirlos de la primera variedad Tipo I.

Otro resultado del análisis de Abrikosov fue que, en el estado mixto cada cilindro de material normal porta un cuanto de flujo:

$$\phi_0 = \frac{hc}{2e}$$

La curva de magnetización para un alambre superconductor tipo I colocado paralelo a un campo magnético aplicado H_a se muestra en la Fig.25(a). El estado superconductor existe sólo si H_a es menor que H_c . En tal caso, $-4\pi M = H_a$, donde M es la magnetización. Cuando $H_a = H_c$, se destruye la superconductividad y la magnetización se anula.

En un superconductor tipo II, cuando el campo aplicado alcanza un valor H_{c1} , el material tiene resistencia eléctrica nula aún cuando no hay un efecto Meissner perfecto (Fig.25(b)). Conforme se aumenta la intensidad del campo magnético, las líneas del campo penetran progresivamente hasta que a un valor H_{c2} la superconductividad desaparece.

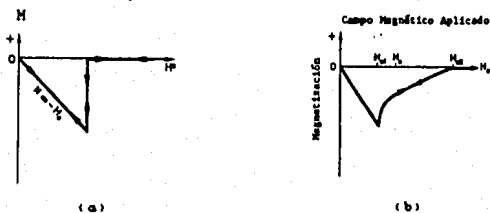


FIG.25. Comportamiento magnético de un superconductor: (a) de tipo I; (b) de tipo II (Ref.17).

Cuando el campo aplicado es H_{c1} , el campo dentro de los cilindros de material normal también es H_{c1} . El campo se extenderá afuera de cada cilindro normal hasta una distancia λ dentro del material superconductor. Entonces el flujo asociado con un cilindro²⁴ es $\pi\lambda^2 H_{c1}$, y debe ser igual al cuanto de flujo ϕ_0 . De aquí que

$$H_{c1} \cong \phi_0 / \pi\lambda^2.$$

En H_{c2} los cuantos de flujo se aproximan tanto como les sea posible, consistente con la preservación del estado superconductor; esto es, tanto como lo permita la longitud de coherencia ξ . Cada cilindro normal porta un flujo del orden de $\pi\xi^2 H_{c2}$, que también está cuantizado a ϕ_0 :

$$H_{c2} \approx \phi_0 / \pi\xi^2.$$

REFERENCIAS.

1. L.N. Cooper, *Am. J. Phys.*, Feb. 1960, 91-101 (1960).
 2. F. Bloch, *Z. Physik*, 52, 555 (1928).
 3. H.K. Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, números 119,120,122 (1911).
 4. W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss.*, 21, 787 (1933).
 5. F. London, "Superfluids", vol I, Wiley, New York (1950).
 6. J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 106, 162 (1957).
 7. J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
 8. L. N. Cooper, *Phys. Rev.* 104, 1189 (1956).
 9. D. Shoenberg, "Superconductivity", Cambridge at the University Press (1965).
 10. Luis Fernando Magaña Solís, "Los Superconductores", Fondo de Cultura Económica (1988).
 11. T. Van Duzer, C.W. Turner, "Principles of Superconductive Devices and Circuits", Elsevier (1981).
 12. C.J. Gorter, H.G.B. Casimir, *Phys. Z.*, 35, 963 (1934).
 13. A.B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* A152, 24 (1935).
 14. M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", McGraw-Hill (1975).
 15. F. London, H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A149, 71 (1935).
 16. J.R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity", W. A. Benjamin (1964).
 17. V.L. Ginzburg, L.D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).
 18. A.C. Rose-Innes, E.H. Rhoderick, "Introduction to Superconductivity", Pergamon (1978).
 19. R.P. Feynman, "The Feynman Lectures on Physics", Volumen III, Fondo Educativo Interamericano (1971).
 20. A.A. Abrikosov, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 32, 1442 (1957).
 21. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York (1986).
-

CAPITULO II MATERIALES SUPERCONDUCTORES.

INTRODUCCION.

Los materiales superconductores que se han descubierto desde 1911 hasta la fecha abarcan varios elementos de la tabla periódica, compuestos, aleaciones, compuestos orgánicos, compuestos ternarios, y óxidos. Durante las primeras siete décadas transcurridas desde su descubrimiento, la T_c tuvo un incremento lento, alcanzando un máximo de 23 K (Fig.1). Aunque esta temperatura se consideraba "alta" en su época, era demasiado baja como para que la superconductividad tuviera aplicaciones a bajo costo.

No fue sino hasta 1986 que se tuvieron los primeros indicios de la existencia de superconductividad a temperaturas relativamente altas. En tan sólo algunos meses se logró observar el efecto Meissner con una simple criogenia de nitrógeno líquido (Fig.2). Hasta el momento la máxima T_c alcanzada es de ~ 125 K. Los nuevos materiales son en su gran mayoría compuestos de óxidos de cobre.

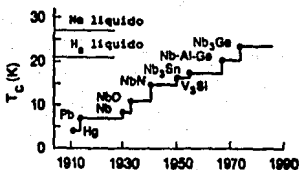


FIG.1. Desarrollo de la temperatura de transición después del descubrimiento de la superconductividad.



FIG.2. Levitación de un imán sobre un superconductor de alta T_c enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido.

Antes del descubrimiento de los compuestos de alta temperatura crítica, la mayoría de los superconductores podían ser entendidos sobre las bases de la teoría BCS; a éstos se les conoce como *superconductores convencionales*. Los superconductores más interesantes eran los llamados *superconductores exóticos*, cuyas propiedades inesperadas son de difícil interpretación teórica¹.

SUPERCONDUCTORES CONVENCIONALES

Los primeros superconductores que se descubrieron fueron de entre los elementos químicos de la tabla periódica (Fig.3). La mayoría de estos elementos superconductores son elementos de transición. Algunos sólo se vuelven superconductores en forma de películas delgadas, bajo presión, o cuando se exponen a la radiación². Entre los elementos, el Nb tiene la más alta temperatura de transición.

Li película	Na 0.32															B	C	N	O	F	Ne
Mg	Mg															Al 1-2	Si película presión	P presión	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0.4	V 0.4	Cr película	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.3	Ga 0.2	Ge película presión	As presión	Se presión	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr 0.6	Nb 0.9	Mo 0.9	Ta 3.0	Hf 0.5	Ta 0.003	Pd película presión	Ag	Cd 0.5	In 0.4	Sn 1.7	Sb presión	Te presión	I	Xe				
Cs película presión	Ba	La 0.5103 0.3703	Hf 0.1	Ta 0.72	W 0.98	Hf 1.7	Ru 0.7	Zr 0.1	Pt	Au	Hg 0.3	Tl 0.4	Pb 7.2	Bi película presión	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			

Cu presión	Pt	Ni	Pd	Os	Zr película	Ru	Ta	U	Am	Er	Fa	Th	Lu
Ta 1.4	Ta 1.4	U presión	Mo	Pu	Am 1.0101	Co	Ru	Ce	Eu	Pr	Ne	Sm	La

FIG. 3. Tabla periódica mostrando los elementos que son superconductores. La forma fcc se representa con α , y la hcp con β (Ref. 2).

Los elementos de transición se combinan con un gran número de otros elementos para formar materiales superconductores, los cuales tienen, algunas veces, temperaturas de transición mayores que cualquiera de sus constituyentes.

Las mayores temperaturas críticas conocidas antes de 1986 se encuentran en los compuestos intermetálicos de estructura A15 (Fig.4). Son compuestos cuya composición ideal es Nb_3X y V_3X , donde X es Os , Rh , Pt , Au , In , Ga , Al , Ge , Si , Sn , Bi o Sb . Los monocristales de Nb_3Sn ($T_c = 18$ K) y V_3Si ($T_c = 17$ K) sufren transiciones estructurales cúbica-tetragonal a temperaturas mayores que T_c . La $T_c = 23.2$ K del Nb_3Ge (Ref.3), era la temperatura de transición más alta conocida, que se mantuvo durante trece años hasta antes del descubrimiento de los cupratos superconductores.

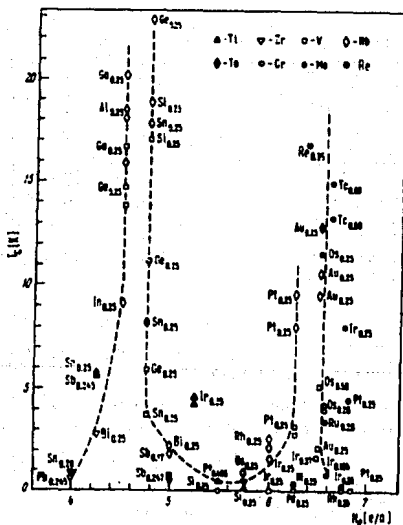


FIG. 4. Temperatura de transición superconductora de los compuestos A_{15} de estructura A15, como una función de la concentración de electrones N_e (Ref. 2).

Los compuestos $A15$ con $T_c > 18.5$ K son metaestables. Sus fórmulas frecuentemente se escriben como Nb_3X ($X = Al, Ge$ o Ga), aún cuando en equilibrio sólo existen como materiales de baja T_c , ricos en Nb . La sospecha de que existe una correlación entre metaestabilidad y alta T_c , se ha reforzado por el hecho de que entre más metaestable sea la composición, más alta es la T_c .

Un gran número de superconductores se encuentran en los compuestos de estructura $B-1$ ($NaCl$). De nuevo, las más altas temperaturas críticas se encuentran en los compuestos que contienen Nb (Tabla I), tal como NbN . El PdH , en aleación con Ag , es un superconductor metaestable con una T_c de alrededor de 17 K.

COMPUESTO	T_c	COMPUESTO	T_c
VC	0.03	TiC	3.4
VO	<0.3	TiN	5.5
ZnC	<0.3	TaN	6.5
HfC	<1.2	VN	8.5
NbO	1.4	TaC	10.4
YS	1.9	ZrN	10.7
TiO	2.0	NbC	12.0
ZrS	3.3	NbN	17.3

Tabla I. Temperatura de transición de los compuestos con estructura del NaCl.

Existe un gran número de compuestos superconductores multicomponentes que tienen estructuras con más de dos sitios equivalentes por celda unitaria. Los ejemplos más conocidos son las llamadas *fases de Chevrel*, $R_xMo_6X_8$, donde R es prácticamente cualquier catión y X es un calcógeno (S, Se o Te). Se distinguen por la competencia y algunas veces la coexistencia de dos tipos de orden de largo alcance (específicamente, superconductividad y magnetismo), que se debe al hecho de que el magnetismo puede dominar sobre una clase de sitios y la superconductividad sobre los otros, y a que las interacciones entre sitios no equivalentes son débiles.

En las fases de Chevrel los electrones superconductores se confinan principalmente en los átomos Mo_xX_n , mientras que el magnetismo tiene su origen en el momento del catión magnético R.

SUPERCONDUCTORES EXÓTICOS.

En el superconductor $CeCu_2Si_2$ ($T_c = 0.5$ K), la masa efectiva electrónica es mayor por más de dos órdenes de magnitud que la masa del electrón libre⁶; por eso se dice que es un superconductor de fermiones pesados⁶. En la transición superconductora hay un salto enorme del calor específico, que sólo puede ocurrir si todos los "electrones pesados" participan en la superconductividad. Los compuestos intermetálicos^{6,7} UBe_{13} y UPt_3 , también se comportan como fermiones pesados.

Posiblemente todos los superconductores conocidos, con la excepción de los fermiones pesados, involucran la condensación de pares de cuasipartículas con momento angular orbital total nulo y espines opuestos (comúnmente conocida como *apareamiento de tipo-s*). Los superconductores de fermiones pesados podrían tener *apareamiento de tipo-p* (en donde las cuasipartículas tienen momentos de espín y orbital no nulos).

En sistemas físicos con menos de tres dimensiones, pueden existir otras excitaciones, aparte de los fonones, que proporcionan una interacción atractiva para aparear electrones y producir superconductividad. Debido a que la superficie de Fermi está propensa a inestabilidades en sistemas de dimensiones reducidas, los superconductores de baja dimensionalidad proporcionan una abundancia de efectos producidos por interacciones que compiten entre sí (ondas de densidad de carga, ondas de densidad de espines y superconductividad).

ÓXIDOS SUPERCONDUCTORES.

El campo de los óxidos superconductores comienza a mediados de la década de los 60 (Tabla II). Hasta 1985, sólo se conocía un número reducido de óxidos superconductores. Los primeros óxidos con propiedades superconductoras que se encontraron fueron MnO y

TiO. El SrTiO₃ se hace superconductor a una temperatura muy baja²¹; 0.3 K. Mediante el dopado con Nb, esta temperatura crítica se logró elevar²² hasta 0.8 K. Diez años más tarde, se logró un resultado más significativo con el sistema¹⁹ Li_xTi_{1-x}O₄ (T_c ~ 13 K), en donde la superconductividad se presenta dentro del intervalo 0.8 ≤ x ≤ 1.33.

COMPUESTO	T _c	AÑO DE DESCUBRIMIENTO
TiO, NbO	1 K	1964 ⁸
SrTiO _{3-x}	0.7 K	1964 ⁸
Bronces		
A _x WO ₃	6 K	1965 ¹⁰
A _x MoO ₃	4 K	1969 ¹¹
A _x ReO ₃	4 K	1969 ¹¹
Ag ₂ O ₈ X	1 K	1966 ¹²
LiTi ₂ O ₄	13 K	1974 ¹³
Ba(Pb, Bi) ₂ O ₃	13 K	1975 ¹⁴
(La, Ba) ₂ CuO ₄	35 K	1986 ¹⁵
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	91 K	1987 ¹⁶
Bi/Sr/Cu/O	22 K	1987 ¹⁷
Bi/Sr/Ca/Cu/O	110 K	1987 ¹⁸
Tl/Ba/Ca/Cu/O	125 K	1988 ¹⁹
K/Ba/Bi/O	30 K	1988 ²⁰

Tabla 12. Historia de los óxidos superconductores (Ref. 24).

En 1975, se observó una transición superconductor a en el sistema de valencia mixta¹⁴ BaPb_{1-x}Bi_xO₃. El compuesto BaPbO₃ presenta propiedades metálicas y sin superconductividad, pero la T_c es solamente de 0.5 K. Por otro lado, BaBiO₃ es un semiconductor. Conforme se incrementa la x, la T_c aumenta alcanzando un máximo de alrededor de 13 K en x = 0.27. Para x ~ 0.3, hay una transición de superconductor a semiconductor.

Se han intentado muchas sustituciones en $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, pero ninguna ha aumentado la T_c . Una analogía obvia a este sistema es $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, que fue estudiado en la década de los 70, pero no se encontró superconductividad. Sin embargo, bajo condiciones apropiadas de sinterización^{25,26}, se pueden obtener superconductores cuya T_c va desde 29 K hasta 34 K.

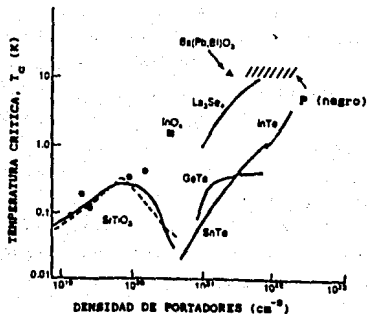


FIG. 5. Temperaturas de transición como función de la densidad de portadores.

Todos estos óxidos se caracterizan porque tienen, en general, una concentración baja de electrones portadores de la corriente eléctrica (Fig. 5). Esta concentración es de 2×10^{20} por cm^3 en $SrTiO_3$ (Ref. 25), y de 2 a 4×10^{21} por cm^3 en el sistema $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (Ref. 26); es decir, un orden de magnitud menor que en los metales.

En el capítulo anterior se vió, dentro del marco de la teoría BCS, que la temperatura crítica de transición es proporcional a la densidad de estados electrónicos por unidad de energía en el nivel de Fermi:

$$kT_c = 1.14 \hbar \omega \exp \left[- \frac{1}{N(0) V} \right]$$

Para obtener $T_c \sim 13$ K, con una densidad de estados de uno o dos órdenes de magnitud menor que en los metales, es necesario que la intensidad de acoplamiento V sea mayor.

Un acoplamiento suficientemente fuerte acaba por distorsionar la red cristalina y provoca la formación de pares de electrones localizados²⁷, llamados *bipolarones*, que hacen aislante al sistema. En los óxidos de níquel y de cobre hay un mecanismo (efecto Jahn-Teller) capaz de explicar la formación de polarones en tales óxidos.

Un modelo lineal de este mecanismo para un óxido en el que el cobre se encuentra en un estado de valencia mixta $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$, es el siguiente²⁸ (Fig.6): El catión Cu^{2+} tiene nueve electrones en la capa atómica 3d. Cuando este catión está en el centro de un octaedro de iones de oxígeno, la distribución de los nueve electrones entre las dos subcapas abiertas provoca, por el efecto Jahn-Teller, una deformación lineal del octaedro que, de este modo, adopta una forma alargada. En cambio, el octaedro sigue siendo cúbico en el caso del Cu^{3+} , que tiene ocho electrones en la capa d. Por lo tanto, es posible imaginar deformaciones locales que se propagan a lo largo de una cadena por transferencia de electrones.

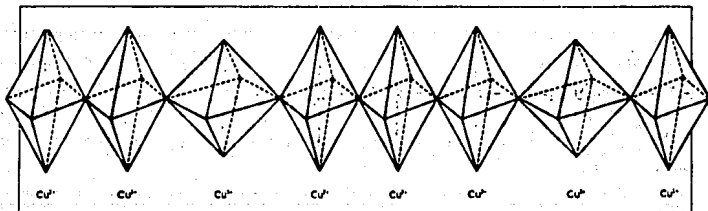


FIG.6. Cadena lineal de átomos, en donde se desplazan algunas modificaciones locales de la red cristalina (polarones). (Ref.29).

Entonces se pueden obtener fuertes acoplamientos electrón-fonón en los óxidos mediante la formación de polarones y

la existencia de estados de valencia mixta. Desde 1983, L. Georg Bednorz y K. Alex Müller realizaron investigaciones en esta Área. En la literatura encontraron una publicación²⁰ referente a la síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{5-z}$, que presentaba las características necesarias de la valencia mixta. Este compuesto puede escribirse de una manera más general en la forma $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_y\text{O}_{5-z-y}$. Como el bario es divalente, el lantano trivalente, y el conjunto de las cargas positivas se han de equilibrar con las de oxígeno divalente, entonces el cobre se encuentra en un estado de valencia mixta $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$.

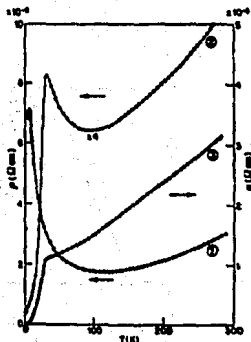


FIG. 7. Resistividad como función de la temperatura para las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{5-z}$. Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a $x = 0.05, 0.06$ y 0.07 , respectivamente (Ref. 20).

Bednorz y Müller usaron un proceso distinto al reportado para realizar la síntesis de estos compuestos. La era de la superconductividad de alta temperatura comenzó en 1986, cuando ellos observaron que al enfriar una de sus muestras, la resistividad eléctrica empezaba a disminuir rápidamente a una temperatura del orden de 20 K. Cambiando la concentración de

bario, se pudo observar el inicio de esta disminución a 30 K. Sin embargo, pronto se dieron cuenta de que la composición de sus cerámicas no era la que pensaban. Su método había conducido, en realidad, a una mezcla de tres fases diferentes. La primera era CuO , que es un aislante; la segunda era la que esperaban inicialmente, pero es metálica. La tercera fase tenía la composición $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ y es ésta, precisamente, la que es superconductora¹⁵ (Fig.7). Ya antes se habían estudiado las propiedades eléctricas y estructurales de esta tercera fase²¹, pero sus propiedades eléctricas se definieron utilizando una criogenia de nitrógeno líquido (que no permite obtener temperaturas menores que 77 K) y, por lo tanto, no se descubrió la caída brusca de resistividad que Bednorz y Müller observaron a temperaturas del orden de 30 K.

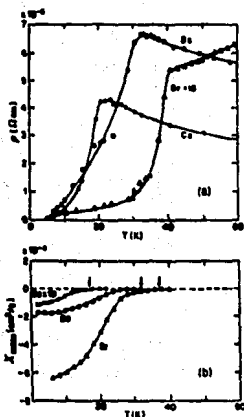


FIG. 8. (a) Resistividad como función de la temperatura para las sustituciones con Ca, Sr y Ba, en concentraciones de 0.2, 0.2 y 0.15, respectivamente. La curva de Sr se ha expandido verticalmente por un factor de 10. (b) Susceptibilidad magnética de estas muestras. La curva del Ca se ha amplificado por un factor de 10. Las flechas indican las temperaturas del inicio de superconductividad (Ref. 29).

En aquellos momentos, solamente ellos dos trabajaban en esta tarea, pero en el verano de 1986 se les unió M. Takashige. Los tres continuaron las investigaciones mediante medidas de susceptibilidad magnética. La existencia de la superconductividad fue confirmada cuando las muestras se colocaron en un campo magnético exterior y se hacían diamagnéticas²².

Posteriormente, a finales de diciembre del mismo año, sustituyendo el La no por Ba, sino por Sr^{2+} , cuyo radio iónico está muy próximo al del La^{3+} , dos equipos consiguieron aumentar las temperaturas de transición^{22,24} hasta unos 40 K, reducir la amplitud de las transiciones y obtener un efecto Meissner muy significativo (Fig. 8), del orden del 60% del valor ideal (susceptibilidad magnética = $-1/4\pi$).

Sometiendo a presión hidrostática los primeros compuestos de bario, se alcanzaron temperaturas de transición del orden²⁵ de 50 K. Estos resultados se lograron reproducir con la ayuda de presiones internas, es decir, cambiando la naturaleza de los iones¹⁶:

sustituyendo al La por Y se encontró un sistema multifase de Y-Ba-Cu-O, con una transición a 92 K. En un corto periodo de tiempo se pudo aislar a la fase superconductora $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ (Fig. 9).

Mediante microscopia electrónica, se descubrió la fase $YBa_2Cu_4O_7$ como una impureza²⁶ en $YBa_2Cu_3O_7$. Más tarde se prepararon películas delgadas²⁷ de una sola fase de $YBa_2Cu_4O_7$ y se vio que su estructura es similar a la del $YBa_2Cu_3O_7$. La T_c varía desde 57 hasta 81 K en fases de $REBa_2Cu_4O_7$ donde RE puede ser una tierra rara.

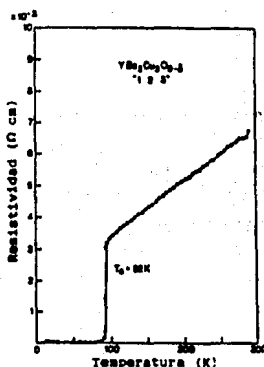


FIG. 9. Resistividad de una muestra de $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ (Ref. 29).

La investigación en el sistema $Y/Ba/Cu/O$ a altas presiones condujo al descubrimiento⁸⁰ de $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ con una T_c de alrededor de 40 K. La misma estructura se ha encontrado⁸⁰ para $Yb_2Ba_4Cu_7O_{15}$ ($T_c \sim 86$ K).

El siguiente paso llegó con el descubrimiento⁸⁰ de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$. Este compuesto no sólo presenta inicio de superconductividad alrededor de 110 K, sino que además no contiene elementos de tierras raras. Rápidamente llegó el descubrimiento⁸⁰ del sistema $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-y}$, con una T_c de 115 K, la que luego fue elevada hasta 125 K.

En 1989 se descubrió el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, que tiene una T_c máxima de 24 K. Este compuesto difiere de los anteriores en la carga de sus portadores de la corriente eléctrica. En el Capítulo III se describen las propiedades más importantes de este compuesto reportadas en la literatura, así como otros sistemas que presentan el mismo tipo de estructura cristalina. En el Capítulo IV se presentan los resultados de experimentos que realizamos en el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ y describimos la posibilidad de encontrar otros nuevos materiales semejantes a este sistema.

REFERENCIAS.

1. M.R. Beasley, T.H. Geballe, *Physics Today*, 37, 60 (October, 1984).
 2. C.P. Poole, T. Datta, H.A. Farach, M.M. Rigney, C.R. Sanders, "Copper Oxide Superconductors", John Wiley (1988).
 3. J.R. Cavalier, *Appl. Phys. Lett.*, 23, 480 (1973).
 4. F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1892 (1979).
 5. Z. Fisk, J.L. Smith, H.R. Ott, *Physics Today*, 38, s-20 (January, 1985).
 6. H.R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1595 (1983).
 7. G.R. Stewart, Z. Fisk, J.O. Willis, J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 679 (1984).
 8. J.K. Hulm, C.K. Jones, R. Mazelsky, A. Hein, J.W. Gibson, en "Proceedings of the 9th International Conference on Low Temperature Physics", J.G. Daunt, D.O. Edwards, F.J. Milford, M. Yaqub, Eds., pp. 600-604 (1965).
 9. J.J. Shoolley, W.R. Hosler, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 474 (1964).
 10. A.R. Sweedler, C. Raub, B.T. Matthias, *Phys. Lett.*, 15, 108 (1965).
 11. A.W. Sleight, T.A. Bither, P.E. Bierstedt, *Solid State Commun.*, 7, 299 (1969).
 12. M.B. Robin, K. Andres, T.H. Geballe, N.A. Kuebler, D.B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 917 (1966).
 13. D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.*, 8, 777 (1973).
 14. A.W. Sleight, J.L. Fillson, P.E. Bierstedt, *Solid State Commun.*, 17, 27 (1975).
 15. J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys.*, 504, 189 (1986).
 16. M.K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908 (1987).
 17. C. Michel et al., *Z. Phys.*, 508, 421 (1987).
 18. H. Maeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L209 (1988).
 19. Z. Z. Sheng, A. M. Herman, *Nature*, 332, 55 (1988).
-

20. L.F. Mattheis, E.M. Gyorgy, D.W. Johnson, *Phys. Rev. B.*, **37**, 3745 (1988);
 21. H.P.R. Frederikse, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 579 (1966).
 22. G. Binnig et al., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1352 (1980).
 23. L.F. Mattheis, E.M. Gyorgy, D.W. Johnson, *Phys. Rev. B.*, **37**, 3745 (1988).
 24. A.W. Sleight, *Science*, **242**, 1519 (1988).
 25. A. Baratoff et al., en "Superconductivity in d- and f-Band Metals" W. Buckel y W. Weder (Eds), *Kernforschungszentrum, Karlsruhe* (1982).
 26. T.D. Thanh et al., *Appl. Phys.*, **22**, 205 (1980).
 27. B.K. Chakraverty, *J. Phys.*, **40**, L99 (1979).
 28. K.H.M. Höck et al., *Nouv. Phys. Act.*, **56**, 237 (1983).
 29. D. Tarnowski, *Mundo Científico*, **78**, 284 (1988).
 30. C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 667 (1985).
 31. C. Michel, B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 407 (1984).
 32. J.G. Bednorz, M. Takashige, K.A. Müller, *Europhys. Lett. Lett.*, **3**, 379 (1987).
 33. S. Uchida et al., *J. Appl. Phys.*, **28**, L151 (1987).
 34. R.J. Cava et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408 (1987).
 35. C. W. Chu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 405 (1987).
 36. D.J. Eaglesham et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 457 (1987).
 37. A.F. Marshall et al., *Phys. Rev. B.*, **37**, 9353 (1988).
 38. P. Border et al., *Nature*, **334**, 596 (1988).
 39. T. Kogure et al., *Physica C*, **158**, 45 (1988).
-

CAPITULO III

SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA T_c EN COMPUESTOS CON ESTRUCTURA SIMILAR A LA DEL Nd_2CuO_4

INTRODUCCION

Las observaciones empíricas realizadas hasta antes de 1989 en los compuestos de cobre que presentan superconductividad de alta- T_c , conducen a las siguientes condiciones para la existencia de la superconductividad¹:

- Todos los cupratos de alta T_c tienen planos de Cu-O, en donde los átomos de Cu presentan una coordinación octaedral o piramidal con los átomos de O.

- Los portadores de carga son hoyos que han sido dopados en compuestos antiferrromagnéticos.

A principios de 1989, sin embargo, Y. Tokura, M. Takagi y S. Uchida de la Universidad de Tokio reportaron el descubrimiento de una familia de óxidos de cobre superconductores en los cuales los portadores de carga son electrones^{2,3}. Se trata de compuestos con Ce^{4+} , cuya fórmula es $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ donde Ln es alguno de los lantánidos trivalentes Pr, Nd, o Sm.

El grupo de la Universidad de Tokio centró su atención en los compuestos dopados con cerio después de que otro grupo descubriera⁴, en febrero de 1988, una fase superconductora con una temperatura crítica de alrededor de 20 K en $Nd_{2-x}Ce_xSr_xCuO_{4-y}$. La sustitución de cerio ya se había intentado antes en $(La,Ce)_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_{4-y}$ e $(Y,Ce)Ba_2Cu_3O_{7-g}$, pero se encontró que destruye la superconductividad. La valencia del cerio puede ser tres o cuatro; el cerio tetravalente es un donador de electrones, por lo que destruye a los hoyos generados -por ejemplo, en $La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_{4-y}$ - mediante el dopado de bario o estroncio.

En octubre de 1988 el grupo de la Universidad de Tokio encuentra que la conductividad del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ aumenta al incrementar la concentración de cerio. Este hallazgo fortaleció la creencia de que el cerio en estos materiales podría ser realmente un donador de electrones. Desde entonces enfocaron sus esfuerzos sobre la posibilidad de que el $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ podría resultar un conductor de tipo-n (o de electrones). No esperaban que un conductor de tipo-n presentara superconductividad. Es más, pretendían mostrar que los cupratos de tipo-n, a pesar de que podrían existir y aún ser metálicos, no serían superconductores.

Las medidas del efecto Hall confirmaron la presencia de electrones móviles en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, pero contrario a lo que se esperaba, el ajuste de la concentración de cerio no producía un metal. La resistencia eléctrica del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, para todos los valores de x hasta el límite de solubilidad ($x = 0.2$), aumentó a bajas temperaturas indicando un comportamiento semiconductor. Sin embargo, algo dramático sucedió cuando un estudiante templó una muestra en aire desde los 900°C hasta la temperatura ambiente: la muestra presentó superconductividad alrededor de los 10 K. Este templado dentro de una atmósfera no muy oxidante sugirió que podría ser necesario reducir el contenido de oxígeno en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ para obtener la conductividad metálica y aún la superconductividad. El trabajo posterior sobre las muestras sinterizadas en atmósferas reductoras (es decir, en atmósferas ausentes o pobres en O_2) finalmente estableció que el $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ con x cerca de 0.15 es un superconductor con una temperatura crítica de alrededor de 25 K.

Inmediatamente después del reporte de la Universidad de Tokio, se reportó^{5,6} superconductividad en $Ln_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Nd, Pr$) y en $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$. Entonces, en esta familia, los superconductores de electrones se obtienen cuando un lantánido trivalente se sustituye parcialmente por un lantánido tetravalente en compuestos de la forma Ln_2CuO_4 . Cuando el flúor es parcialmente sustituido por oxígeno en Nd_2CuO_4 , también se encuentra superconductividad⁷. El compuesto $Nd_2CuO_{4-y-x}F_x$ es el primer

ejemplo de un material de alta-T_c dopado con un anión. Los compuestos dopados con electrones presentan una variedad de temperaturas de transición superconductoras, desde T_c ~ 24 K para Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y} hasta ~ 2 K en el sistema Sm_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-y}. El compuesto Eu_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y} tiene una T_c de ~ 8 K.

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL Nd_{1-x}Ce_xCuO_{4-y}

Los superconductores de electrones tienen la estructura T' tetragonal^{9,10} del Nd₂CuO₄. Como se muestra en la Fig. 1, la estructura T' está relacionada estrechamente con la estructura T o K₂NiF₄ (Ref.11 y Ref.12) del La_{2-x}MCuO₄ (M = Ba, Ca o Sr) y con la estructura T⁸ del Nd_{2-x-z}Ce_xSr_zCuO₄ (Ref.13 y Ref. 14). Las posiciones del Cu y del O1 son idénticas y sólo la del átomo O2 es diferente (Fig.1). En la estructura T', cada átomo de Cu, en lugar de estar coordinado octaedralmente por los átomos de O1 y O2 como en la estructura T (Fig. 1b), tiene una coordinación planar cuadrada (Fig. 1a). Los cationes Ln(M'), donde M' = Ce o Th, están coordinados por ocho átomos de oxígeno en vez de estar coordinados por nueve como se encuentra en los cationes grandes de La(M) de estructura T. Se supone que la superconductividad se origina en los planos Cu-O porque es el único elemento estructural común a todos los materiales de alta T_c.

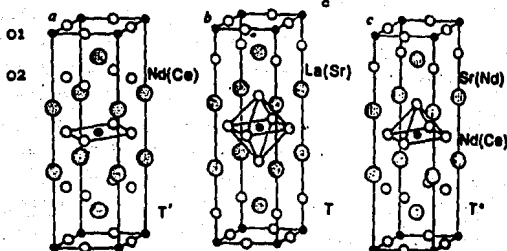


FIG.1. Estructuras cristalinas de a), Nd_{1-x}Ce_xCuO₄ (fase-T'), b) La_{2-x}Sr_xCuO₄ (fase-T) y c), Nd_{2-x-z}Ce_xSr_zCuO₄ (fase-T⁸). Tomado de la Referencia 2.

Los átomos de oxígeno que ocupan la posición O2 en la fase T (y que completan un octaedro o una pirámide con los oxígenos O1), se les llama oxígenos apicales.

PREPARACION DE LOS SUPERCONDUCTORES CON ESTRUCTURA DE FASE T'

Los materiales superconductores dopados con electrones se hacen a partir de una mezcla estequiométrica de óxidos metálicos y tierras raras. La preparación consiste en dos pasos, uno para lograr la estructura cristalina de fase-T' y el otro para inducir la superconductividad⁸. Los pasos se describen a continuación:

1. El polvo de la mezcla se calcina en aire a 950°C, y se presiona en pastillas que se sinterizan en aire a 1150°C. Después se templan en aire o se enfrían lentamente hasta la temperatura ambiente, obteniéndose así muestras de una sola fase que llamaremos, de aquí en adelante, "muestras sinterizadas".

2. Las muestras sinterizadas se recalientan bajo una atmósfera escasa en O₂ (a 1000°C en un flujo de mezcla de gases Ar/O₂) y se templan a temperatura ambiente en la misma atmósfera. Así se obtienen "muestras reducidas", que son superconductoras bajo concentraciones convenientes de dopado de cationes tetravalentes.

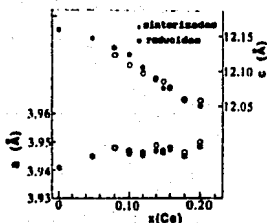


FIG. 2. Parámetros de red a y c de muestras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ sinterizadas (triángulos) y reducidas (círculos), en función de x (Ref. 2).

Se ha visto que la reacción es más completa después de 24 horas en el primer paso, si en lugar de usar aire se emplea una atmósfera de oxígeno¹⁴; sin embargo se detectan picos de difracción muy débiles de impurezas.

El enfriamiento de las muestras desde la temperatura de

La variación sistemática de los parámetros de red con la concentración de Ce, para el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (Fig. 2), indica² que los iones de Ce realmente se disuelven en los compuestos (hasta $x = 0.20$). No se observa ninguna diferencia apreciable en los parámetros de red entre las muestras sinterizadas y reducidas.

reacción hasta la temperatura ambiente es muy importante; sólo las muestras templadas son superconductoras y, además, algunas muestras templadas son superconductoras sin el paso de recocido en argón, aunque tienen una T_c ligeramente menor¹⁴.

CANTIDAD DE OXIGENO, ESTADO FORMAL DE OXIDACION DEL COBRE Y VALENCIA DEL CERIO EN LOS COMPUESTOS DE FASE-T:

La presencia de electrones u hoyos en las muestras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ se determina por una competencia entre el dopado tetravalente que induce electrones y la incorporación de oxígeno (que compensa el incremento de la carga positiva) y crea hoyos.

Experimentalmente, la cantidad de oxígeno se determina cuantitativamente (medida absoluta) por titulación yodométrica¹⁴, o bien cualitativamente (medida relativa) mediante el análisis termogravimétrico¹⁵. La carga efectiva de los iones de Cu se interpreta como la valencia formal del cobre en $Cu^{(2+p)}$. Un valor negativo de p indica una concentración neta de electrones, mientras que un valor positivo indica hoyos.

El Ce puede presentarse en dos valencias: Ce^{3+} y Ce^{4+} . Para una muestra de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ donde el contenido total de Ce es x y el contenido de Ce^{4+} es y ($y < x$), la conservación de la carga da $p + y = -2\delta$. Ya que no se conoce con certeza la valencia del Ce, se tienen tres variables: (y , p y δ), con una ecuación ($p + y = -2\delta$) y una medida (δ). Por lo tanto, no se pueden determinar p ni y . En la Fig. 3 se muestran los resultados¹⁴ de dos hipótesis extremas para la valencia del Ce. Para una valencia del Ce mayor que +3.4, el valor de p será negativo para $x = 0.15$, aún cuando hay exceso de oxígeno.

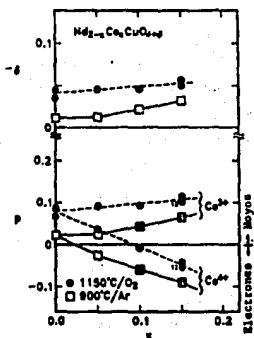


FIG. 3. Contenido de oxígeno, δ , y concentración de hoyos, p , como función de x en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ (Ref. 14).

Dos estudios^{16,17} de *espectroscopia de fotoemisión de rayos X* (XPS, por sus siglas en inglés) coinciden en que el Ce tiene, en las muestras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-s}$, un carácter tetravalente, mientras que una investigación¹⁸ de *espectroscopia de absorción de rayos X* (XAS, por sus siglas en inglés) sugiere una valencia intermedia. En un estudio¹⁹ de difracción de rayos X se reporta una valencia del Ce de +3.84, basado en una comparación de las constantes de red medidas con aquellas esperadas para los radios iónicos de Ce^{3+} y Ce^{4+} . La valencia intermedia entre +3 y +4 también se concluye en un estudio combinado de XAS y parámetros de red²⁰.

Se ha reportado que la δ puede tomar valores tanto positivos^{2,3} como negativos¹⁴, variando desde -0.04 hasta +0.04. El oxígeno extra en las estructuras T', indicado por una δ negativa, podría situarse¹⁴ cerca de las posiciones de los oxígenos apicales características de la estructura T del La_2CuO_{4+s} . Es necesario remover parcialmente el oxígeno extra en la preparación de los superconductores de electrones.

Aún no ha sido establecido con certeza que los portadores de carga involucrados en la superconductividad de los compuestos de $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-s}$ son electrones. Por ejemplo, unos estudios de XPS^{21,22} y XAS¹⁸ indican que la cantidad de Cu^{4+} aumenta con el dopado de Ce, mientras que otros estudios de XPS²³ y XAS²⁴ no encuentran evidencia para la configuración $3d^{10}$ del Cu. Los experimentos de XPS^{25,16} sugieren la presencia de hoyos en la configuración $2p$ del oxígeno.

MEDIDAS DE LOS COEFICIENTES DE HALL Y DE SEEBECK.

Las medidas de transporte dan evidencia de que los portadores de carga son electrones introducidos mediante la sustitución de lantánidos trivalentes (Nd, Pr, Sm, Eu) por iones tetravalentes (Ce, Th). El coeficiente de Hall en las muestras superconductoras es negativo² (Fig.3), indicando que los portadores de carga dominantes son electrones. También se ha visto que el coeficiente de Seebeck de las mismas muestras es negativo². Estas observaciones contrastan fuertemente con los otros

superconductores de óxidos de cobre, en los cuales siempre se observan coeficientes de Hall y de Seebeck positivos; este hecho se ha tomado como una indicación² de que los portadores de carga son hoyos.

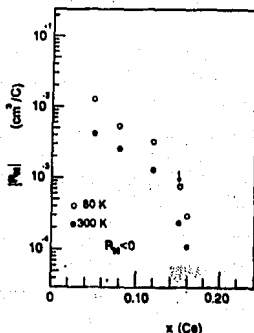


FIG. 4. Valor absoluto del coeficiente de Hall R_H a 80 y 300 K para $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, como función de x . El signo de R_H es negativo para todas las muestras presentadas. (Ref. 5).

Para un sistema de partículas libres de carga q el coeficiente de Hall está dado simplemente por $1/ncq$ (en unidades cgs), donde n es la densidad de partículas²⁵. Por lo tanto en los metales simples y los semiconductores el signo del coeficiente de Hall determina sin ambigüedad si los portadores de carga son electrones u hoyos. La relación entre la naturaleza de los portadores de carga y el coeficiente de Hall no es tan directa en sólidos con una estructura de bandas (de energías) complicada tales como en los cupratos superconductores. Por otro lado el signo del coeficiente de Seebeck, que mide el voltaje producido cuando se aplica un gradiente térmico a través de la muestra, es también contrario en los nuevos superconductores $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ comparado con el de los primeros cupratos. Así el signo del voltaje de Seebeck también es una evidencia de que los portadores de carga en los superconductores $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ son electrones.

En la Fig. 4 se ve claramente la disminución en el valor absoluto del coeficiente de Hall negativo cuando x aumenta. Esto indica indudablemente que el número de electrones móviles aumenta con el dopado de Ce^{4+} en los sitios del Nd^{3+} .

Desafortunadamente, se han reportado medidas de efecto Hall en monocristales^{2d} de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-s}$ en donde se observa un cambio desde un coeficiente de Hall negativo hacia un valor positivo a bajas temperaturas, indicando que la interpretación de las medidas del efecto Hall no es tan simple.

MEDIDAS DE RESISTIVIDAD ELECTRICA.

La resistividad de la mayoría de las muestras de cupratos superconductores de tipo p disminuye linealmente con la disminución de la temperatura en un amplio intervalo de temperaturas. Los superconductores de electrones policristalinos presentan en general inhomogeneidades estructurales que hacen que la resistividad pierda el comportamiento metálico.

La Fig. 5 presenta la dependencia con la temperatura de la resistividad del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. El compuesto no dopado Nd_2CuO_4 es un semiconductor típico y al doparlo con iones de Ce^{4+} aumenta su conductividad³. También se observa una disminución importante en la resistividad de la muestra no dopada al templarla desde 1150°C en aire hasta temperatura ambiente, lo que produce una deficiencia de oxígeno. Estas observaciones refuerzan el hecho de que el dopado con Ce^{4+} , o la remoción de oxígeno, introducen electrones móviles en estos compuestos.

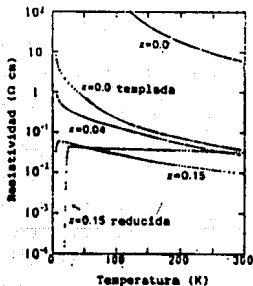


FIG. 5. Resistividad de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ como función de la temperatura. En la muestra $x = 0.15$, después de la reducción, hay un inicio de superconductividad a T_c de 24 K (Ref. 2).

Se observa que la resistividad en la muestra no reducida de

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$, con $x = 0.15$, es muy baja y presenta un comportamiento semimetálico. En esta muestra la superconductividad se logra con el proceso de reducción. El inicio de la superconductividad ocurre en ~ 24 K. La superconductividad con T_c arriba de 20 K se presenta alrededor de $x = 0.14$. Cuando x rebasa el valor 0.15, la T_c comienza a disminuir continuamente y la superconductividad desaparece alrededor de $x = 0.18$ (Fig.6).

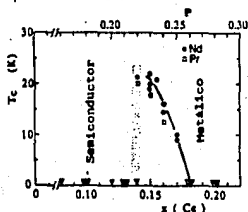


FIG. 6. Dependencia de la temperatura de transición T_c con la concentración de Ce, en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (círculos) y en $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ (cuadrados). En la abscisa superior se indica la carga efectiva p por unidad $Cu-O$ (Ref. 8).

Por debajo de $x = 0.14$, la dependencia con la temperatura de la resistividad presenta un comportamiento semiconductor ($d\rho/dT < 0$), aunque la resistividad disminuye con el aumento de x . Cuando x excede 0.14 (valor al que aparece la superconductividad) la resistividad, por encima de T_c , se vuelve casi independiente de la temperatura. Cuando x excede 0.18, la superconductividad desaparece y la resistividad del sistema presenta un típico comportamiento metálico. La resistividad sigue disminuyendo con el incremento de x y su coeficiente de temperatura es ahora positivo ($d\rho/dT > 0$). Tal transición de superconductor a metálico observada a altas concentraciones de electrones, es análoga a la observada a altas concentraciones de hoyos ($x \sim 0.3$) en $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Conforme se incrementa la temperatura de recocido desde $600^\circ C$ hasta $1100^\circ C$ en el paso de reducción, se ve una tendencia a la disminución de la resistividad²⁷.

A pesar de que en las muestras policristalinas de

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-s}$ la dependencia de la resistividad con la monocristales presentan una dependencia metálica en las direcciones²⁰ *ab* y *c* (Fig.7), sugiriendo que el comportamiento semiconductor es una propiedad extrínseca de estos materiales, quizás debido a inhomogeneidades microscópicas (por ejemplo, pueden existir fases múltiples con diferentes contenidos de oxígeno).

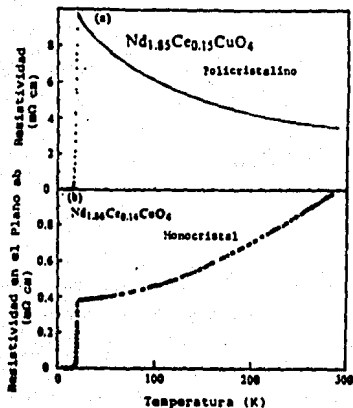


FIG.7. Resistividad como función de la temperatura para (a) una cerámica de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, y (b) para un monocristal de $Nd_{1.86}Ce_{0.14}CuO_4$ (Ref. 19).

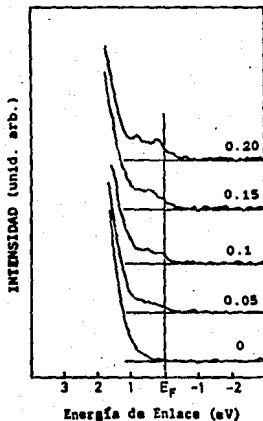


FIG.8. Espectro de la banda de valencia para $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, con $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, \text{ y } 0.20$ (Ref. 20).

La estructura de la banda de valencia estudiada por fotoemisión de rayos-X indica²⁰ que en el Nd_2CuO_4 no hay densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi, lo cual implica que esta muestra es no metálica (Fig.8). Sin embargo, en el $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ los niveles de Fermi empiezan a ser ocupados a partir de $x = 0.10$. Esto confirma que los estados de los

electrones introducidos se localizan en el nivel de Fermi, que es la característica de los compuestos metálicos.

ORDENAMIENTO MAGNETICO.

Las propiedades magnéticas de los superconductores han sido de interés a lo largo de muchos años; primero en los *superconductores magnéticos*²⁰, luego en los *materiales de fermiones pesados*²¹, y a últimas fechas en los *óxidos superconductores*²². En los superconductores magnéticos tales como $REHo_2S_8$ y $RERh_2B_4$ (RE es una tierra rara), los iones de las RE están físicamente aislados de los electrones superconductores. Los materiales de fermiones pesados, por el contrario, no tienen un aislamiento entre los subsistemas magnético y superconductor. Los óxidos superconductores proporcionan la situación interesante de tener tierras raras, que generalmente están aisladas de los electrones de conducción, además de que los iones de Cu que residen en los planos superconductores poseen espines fuertemente acoplados.

A diferencia del La_2CuO_4 , el sistema Nd_2CuO_4 contiene iones de Nd^{3+} que se pueden acoplar magnéticamente a los iones de Cu^{2+} . Por lo tanto es esencial descifrar el papel de los momentos magnéticos del Nd en las propiedades magnéticas.

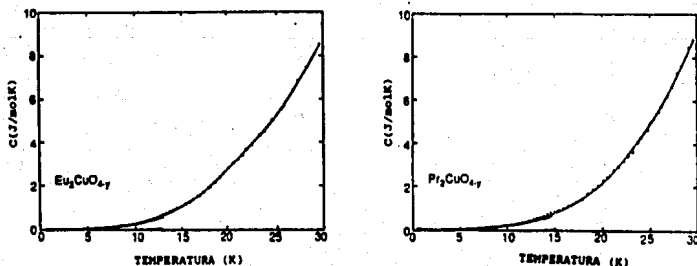


FIG. 9. Calor específico contra temperatura para (izquierda) Eu_2CuO_4 y (derecha) Pr_2CuO_4 (Ref. 24).

Las medidas de calor específico²³ en función de la temperatura para el Eu_2CuO_4 y el Pr_2CuO_4 no indican la presencia de un ordenamiento magnético (Fig.9). El comportamiento del calor específico sugiere sólo contribuciones electrónicas y de la red.

Para el Ln_2CuO_4 no dopado ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Sm y Gd), el comportamiento del calor específico (Fig.9) revela un ordenamiento magnético a bajas temperaturas ($T_M = 5.94$ y 6.66 K para Sm y Gd , respectivamente). Según se ha determinado por medidas de susceptibilidad magnética, estos picos corresponden a un ordenamiento antiferromagnético de los iones de Sm^{2+} y Gd^{3+} . El pico de ordenamiento magnético que aparece en el Nd_2CuO_4 persiste en el $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($N = \text{Ce}$, Th), pero T_M disminuye desde 1.7 K hasta 1.2 K.

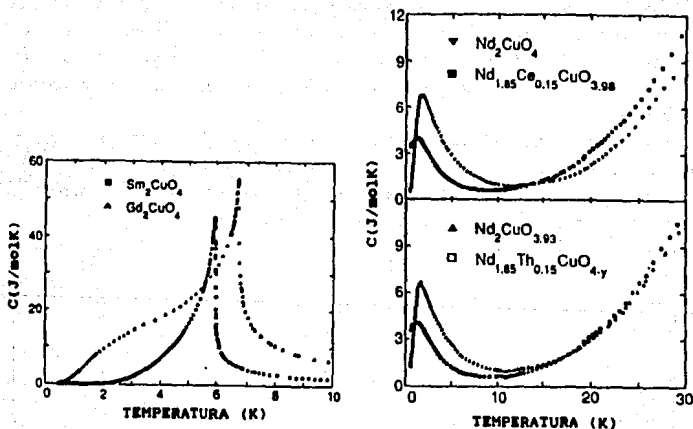


FIG.9. Calor específico contra temperatura. (a): Sm_2CuO_4 y Gd_2CuO_4 ; (b) Nd_2CuO_4 y $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.98}$; (c) Nd_2CuO_4 y $\text{Nd}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($N = \text{Ce}$, Th).

EFECTOS DE LA SUSTITUCIÓN DEL Cu POR ÁTOMOS MAGNÉTICOS Y NO MAGNÉTICOS.

Los estudios de sustitución química en los superconductores de tipo p indican que en general los efectos dañinos sobre la superconductividad son más intensos cuando el Cu (al contrario de los átomos de tierras raras) se sustituye con un átomo metálico diferente. Además, los efectos de sustitución del Cu son más intensos cuando el átomo dopante es Zn, y aún impurezas magnéticas como Fe y Co tienen efectos más ligeros sobre la superconductividad.

En el sistema $Nd_{1-x}Ce_x(Cu_{1-y}Zn_y)O_{4-d}$ los parámetros de red permanecen virtualmente invariables conforme el contenido de Zn varía⁸⁴, en fuerte contraste con lo que se ha visto en $La_{1-x}Sr_x(Cu_{1-y}Zn_y)O_{4-d}$. Ningún material con $y > 0.02$ es superconductor. Lo que resulta muy interesante es el hecho de que la superconductividad desaparece justo en la misma concentración del Zn tanto en los materiales dopados con electrones como en los dopados con hoyos.

Como se mencionó anteriormente, en general, la sustitución de Cu por algún otro elemento causa un deterioro en la temperatura de transición de los cupratos superconductores. Sin embargo, se ha visto que, debido a que el Ga es un elemento siempre trivalente, su sustitución por el Cu divalente en el sistema $Nd_{1-x}Ce_x(Cu_{1-y}Ga_y)O_{4-d}$ puede proporcionar una segunda fuente de dopado de electrones⁸⁵. Introduciendo Ga a un sistema con una concentración constante de Ce, se aumenta la concentración de electrones. La adición de Ga es equivalente al incremento de la concentración de Ce y la T_c es sensible sólo a la concentración de electrones, independientemente de su fuente⁸⁵.

Las muestras con contenidos de Ce más pequeños que el valor de $x = 0.14$ no son superconductoras⁸. La disminución del contenido de Ce^{4+} puede ser compensado⁸⁵ agregando Ga^{3+} en los sitios del Cu. Los compuestos con $x \leq 0.13$ y $y \geq 0.02$ son superconductores con $T_c = 20$ K y, sorprendentemente, la fracción Meissner aumenta por un factor de 4. Para las muestras con $x + y = 0.15$ se tiene una

fracción Meissner del 80%. Este valor es muy alto para un material cerámico, y sobrepasa por mucho a la fracción meissner del 25% obtenido en los monocristales sin Ga.

El dopado de Fe dentro de la estructura^{2d} del sistema Nd-Ce-Cu-O no altera la T_c . La solubilidad del Fe en este sistema es extremadamente pequeña (su límite superior es de 0.2 %)

En los materiales policristalinos de $Nd_{1.00}Ce_{0.45}Cu_{1-y}Ni_yO$ la superconductividad no se ha observado^{2d} arriba de 4.2 K cuando $y \geq 0.01$.

REFERENCIAS.

1. K. Kitazawa, H. Takagi, K. Kishio, T. Hasegawa, S. Uchida, S. Tajima, S. Tanaja, y K. Fueki, *Physica (Amsterdam)* 153-155c, 9 (1988).
 2. Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature (London)* 337, 345-347 (1989).
 3. H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1197-1200 (1989).
 4. J. Akimutsu, S. Suzuki, M. Watanabe, H. Sawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 27, L1859-1860 (1988).
 5. J.T. Market, M.B. Maple, *Solid State Commun.*, en impresión (1989).
 6. J.T. Market, E.A. Early, T. Bjornholm, S. Ghasaty, B.W. Lee, J.J. Neumeier, R.D. Price, C.L. Seaman, M.B. Maple, *Physica C*, C199, 178 (1989).
 7. A.C.W.P. James, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, *Nature* 338, 240 (1989).
 8. E.A. Early, N.Y. Ayoub, J. Belle, J.T. Market, M.B. Maple, preprint (1989).
 9. H. Müller-Buschbaum, W. Wollschlaeger, *Z. Anor. Allg. Chem.*, 428, 120 (1975).
 10. K.A. Kubart-Martin, Z. Fisch, R.R. Ryan, *Acta Cryst.*, c44, 1518 (1988).
 11. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64, 189-194 (1986).
 12. H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 16, 674-687.
 13. H. Sawa, et al. *Nature* 337, 347-348 (1989).
 14. E. Moran, A.I. Nazzari, T.C. Huang, J.B. Torrance, *Physica C*, 100, 30 (1989).
 15. J.L. Peng, R.L. Greene, P. Klavins., R.N. Shelton, H.B. Radousky, preprint (1989).
 16. M.K. Rajumon, D.D. Sarma, R. Vijayaraghavan, C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* 70, 875 (1989).
 17. A. Grassman, J. Schlötterer, J. Ströbel, M. Klauda, R.L. Johnson, G. Saemann-Ischenko, *Physica C* 102-104, 1383 (1989).
-

18. J.M. Tranquada, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh, G. Liang, M. Croft, *Nature* 337, 720 (1989).
19. T.C. Huang, E. Moran, A.I. Nazzari, J.B. Torrance, P.W. Wang, *Physica C* 159, 625 (1989).
20. B.H. Hor, Y.Y. Xue, Y.Y. Sun, Y.C. Tao, Z.J. Huang, W. Rabalais, C.W. Chu, *Physica C* 159, 629 (1989).
21. G. Liang, J. Chen, M. Croft, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, M. Hedge, *Phys. Rev. B* 40, 2646 (1989).
22. S. Uji, M. Shimoda, H. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L804 (1989).
23. A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B*, enviado a publicar.
24. E.E. Alp, S.M. Mini, M. Ramanathan, B. Dabrowski, D.R. Richards, D.G. Hinks, *Phys. Rev. B*, 40, 2617 (1989).
25. A. Khurana, *Physics Today*, APRIL 1989, 17-19 (1989).
26. Z.Z. Wang, T.R. Chien, N.P. Ong, J.M. Tarascon, E. Wang, por ser publicado.
27. Sung-Ik Lee, Yoon H. Jeang, K.H. Han, Z.S. Lim, Y.S. Song, Y.W. Parks, *Phys. Rev. B*, 41, 2623 (1990).
28. J.M. Tarascon, E. Wang, L.H. Greene, R. Ramesh, B.G. Bagley, G.W. Hull, P.F. Miceli, Z.Z. Wang, D. Brawner, N.P. Ong, *M₃S-NTSC conference*, por ser publicado en *Physica C* (1989).
29. Y. Fukuda, T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Syono, K. Oh-ishi, M. Tachiki, preprint (1989).21.
30. *Topics in Current Physics*, editado por ϕ . Fischer, M.B. Maple (Springer-Verlag, New York), vols. 32 y 34 (1983)
31. G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, 56, 775 (1984).
32. *High Temperature Superconductivity*, editado por J.W. Lynn (Springer-Verlag, New York, 1989).
33. C.L. Seaman, N.Y. Ayoub, T. Björholm, E.A. Early, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Markert, J.J. Neumeier, P.K. Tsai, M.B. Maple, preprint (aceptado en *Physica C*), (1989).
34. C. Barlingay, V.García-Vázquez, Charles M. Falco, S. Mazumdar, S.H. Risbud, preprint (1989).

35. I. Felner, U. Yaron, Y. Yeshurun, E.R. Yacoby, Y. Wolfus, preprint (1989).
 36. I. Felner, D. Hechel, U. Yaron, preprint (1989).
-

CAPITULO IV.

Estudios en el Sistema $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Pr}$; $\text{M} = \text{Ce, Pb, Sn}$).

INTRODUCCION.

La existencia de los óxidos de cobre de tipo n y de tipo p sugiere un diagrama¹ de fases y una estructura de bandas como se muestra esquemáticamente en la Fig.1. En el punto medio del diagrama de fases, el cobre es divalente y la banda σ^* se divide para dar un aislante antiferromagnético.

La reducción del Cu^{2+} , añadiendo electrones a partir del punto medio, lleva a los materiales de tipo n . La oxidación, removiendo electrones desde el punto medio, conduce a los materiales de tipo p . Estos dos procesos destruyen el estado antiferromagnético, y pueden producir eventualmente propiedades superconductoras. Los materiales con altas concentraciones de electrones u hoyos no están completamente caracterizados porque son difíciles de preparar. A pesar de eso, hay evidencias de que el tipo de portadores de carga cambia conforme la superconductividad desaparece¹. Esto es consistente con la desaparición de la banda σ^* a altas concentraciones de portadores extra.

Hasta el momento, se ha visto que sólo los sistemas de fases-214 ($\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$) caen dentro de este diagrama de fases simétrico. Sin embargo, un lantánido trivalente dado produce un compuesto que está únicamente a la izquierda ($\text{Ln} = \text{La}$), o únicamente a la derecha (v.g., $\text{Ln} = \text{Nd}$) del punto medio del diagrama.

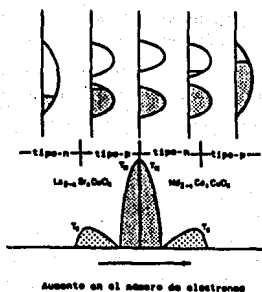


FIG. 1. (a) Diagrama de fases y (b) estructuras de bandas para las fases $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (Ref. 1).

El Sn y el Pb son iones que pueden estar en estados divalentes o tetravalentes, por lo que es interesante hacer sustituciones con ellos en los lugares del Ce, y ver cómo afectan a la estructura cristalina y a las propiedades eléctricas.

En lo referente a las propiedades eléctricas, algo que se enfatizó en el capítulo anterior es que las muestras policristalinas de las fases T' presentan, por lo general, comportamiento semiconductor cuando la temperatura está por arriba de la T_c . Sin embargo, los monocristales revelan que el comportamiento semiconductor se debe más bien a inhomogeneidades de las muestras policristalinas. Es preciso entonces encontrar las condiciones óptimas para inducir el comportamiento metálico, en muestras policristalinas.

Tomando en cuenta estos puntos (diagrama de fases y comportamiento semiconductor), preparamos muestras del sistema $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ con $Ln = Nd, Pr$ y $M = Ce, Pb, Sn$. Las estructuras cristalinas se caracterizaron mediante difracción de rayos-X, y las propiedades de transporte mediante medidas de resistividad eléctrica y termopotencia.

PARTE EXPERIMENTAL².

Todos los sistemas descritos a lo largo de este capítulo, se hicieron por medio de la reacción en estado sólido de mezclas estequiométricas de óxidos apropiados. Las mezclas se empastillan y se introducen en una mufla a alta temperatura por varias horas; después se muelen en un mortero de ágata y se vuelven a empastillar, para meterlas de nuevo a la mufla. Este proceso se repite varias veces con el fin de obtener muestras bien sinterizadas y homogéneas.

La difracción de rayos-X se realizó con el método de polvos, en un difractómetro D500 Siemens. La corriente empleada dentro del tubo de rayos-X (de ánodo de cobre) fue de 30 mA, y el voltaje de 30 kV. La velocidad de giro del goniómetro se ajustó a 2 grados por minuto. Los patrones de difracción fueron captados en una microcomputadora, en donde los datos fueron procesados para

eliminar lecturas debidas al ruido de fondo y de la radiación $K_{\alpha 2}$ del Cu. En la Fig.2 se muestran los patrones típicos de difracción de rayos-X reportados en la literatura² para $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (fase T'), $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (fase T) y $\text{Nd}_{1.4}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ (fase T').

En las medidas de resistividad eléctrica se empleó la técnica de cuatro puntas, en la que se logra eliminar el error de medida debido a la resistencia de contacto entre la muestra y las puntas. El método utilizado consiste en soldar cuatro alambres finos (No. 38) de Cu sobre una cara de la muestra. Estos cuatro alambres tienen que ser paralelos entre sí, dejando un espacio entre alambres adyacentes. Se inyecta una corriente eléctrica a través de los dos alambres externos, y los dos internos se emplean para medir la diferencia de potencial que aparece sobre la muestra. La soldadura de los alambres sobre la muestra se hace con la aplicación de pintura de Ag (Demetron). La fuente de corrientes utilizada proporciona desde 1 hasta 100 μA con una frecuencia de 32 Hz. Las conexiones de la muestra llegan hasta un puente de impedancias (Detecteur Multifonction Barras Provence) y la diferencia de potencial se mide con un multímetro digital (HP 3456A). Los datos se procesan en una microcomputadora (HP 9845). La precisión del sistema utilizado es de $10^{-7} \Omega$.

Cuando la resistencia de la muestra es grande ($R > 1 \Omega$), pueden ocurrir medidas falsas de la diferencia de potencial. En este caso se emplea una fuente de corriente d.c., que genera desde 100 μA hasta 10 mA. La precisión del sistema, en este caso, es de $10^{-5} \Omega$.

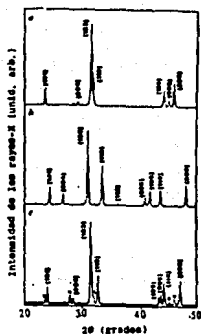
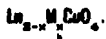


FIG. 2. Patrones de difracción de rayos-X de a) Fase T', b) Fase T, y c) Fase T'. Los asteriscos indican picos de fases secundarias (Ref. 2).

La muestra se coloca en la parte fría de un crióstato de flujo continuo. Para la medida de la temperatura se usó un termopar de Cromel-Oro + 7% Fe (precisión: 10^{-4} K).

Las medidas de termopotencia se obtuvieron usando una técnica diferencial⁴, que consiste en la aplicación de un gradiente de temperatura en los extremos opuestos de una muestra. El gradiente de temperatura, que se determina por el voltaje medido en un termopar diferencial de Cromel-Oro-Fierro, se genera con un oscilador a una frecuencia de 0.01 Hz. El gradiente de temperatura produce una distribución desequilibrada de cargas, y por lo tanto una diferencia de potencial, que es medida a través de unos alambres de Oro soldados en la muestra. El coeficiente de Seebeck se calcula a partir de las razones de los voltajes medidos, del coeficiente de Seebeck del termopar de Cromel-Oro-Fierro y del coeficiente de Seebeck de los alambres de Oro. La sensibilidad de este sistema para medir termopotencia es de $0.2 \mu\text{V/K}$.

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DE TRANSPORTE EN EL SISTEMA



Sistema Nd-Sn y Pr-Sn.

En los sistemas $\text{Nd}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CuO}_4$ y $\text{Pr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CuO}_4$, para $x = 0.10, 0.13, 0.15$ y 0.17 , siempre aparecen compuestos extras que no forman la estructura de fase T', como se puede ver en los patrones de difracción de rayos-X (Fig.3).

Las muestras se prepararon mezclando estequiométricamente polvos de óxidos Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , CuO y SnO_2 . En un principio las muestras se prepararon en una atmósfera de aire, a una temperatura de 1050°C , con moliendas intermedias, y un total de 90 horas. Como en los difractogramas aparecían picos adicionales a los de la fase T', se prepararon más muestras que se calcinaron en una atmósfera de oxígeno, para acelerar las reacciones entre los óxidos. El resultado fue que siguieron apareciendo picos extras en los difractogramas de rayos X. Lo mismo sucedió cuando las muestras eran reducidas en flujo de Ar/O_2 , a 930°C por 18 horas.

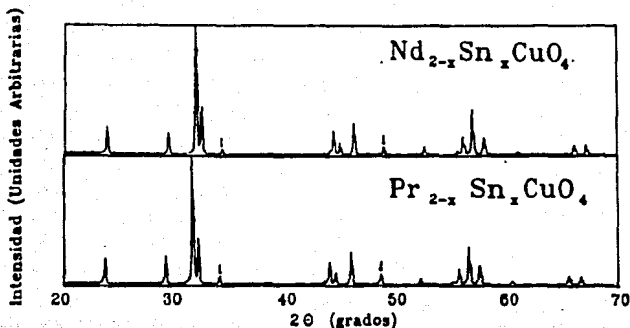


FIG. 3. Patrón de difracción de rayos-X para las muestras $\text{Ln}_{2-x}\text{Sn}_x\text{CuO}_4$, donde $\text{Ln} = \text{Nd}$ y Pr . Las flechas indican impurezas.

El estaño no es soluble en las fases T' , como se pudo constatar posteriormente (Fig.4) al fabricar muestras de los sistemas $\text{RE}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sn}_y\text{CuO}_4$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$), preparados con gran cuidado. Tomamos el valor $x + y = 0.15$, con $y = 0.05$. Los óxidos fueron calcinados a 950°C durante 15 días y recocidos a 1000°C por 7 días. Las muestras contienen una mezcla de fase T' con el óxido $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, a pesar de que la concentración del Sn es muy pequeña.

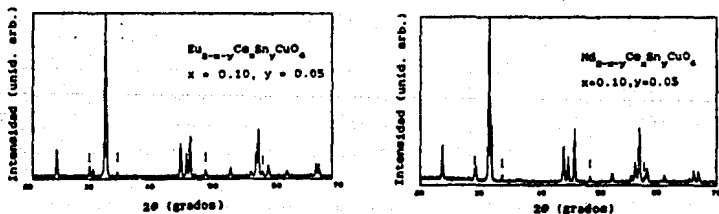


FIG. 4. Patrones de difracción para el sistema $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sn}_y\text{CuO}_4$, donde $\text{Ln} = \text{Eu}$ y Nd . Las impurezas de $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ se señalan con flechas.

Sistemas Nd-Pb y Pr-Pb^{3,d}.

Las muestras de $Nd_{2-x}Pb_xCuO_4$ y $Pr_{2-x}Pb_xCuO_4$ que se fabricaron fueron con concentraciones $x = 0.10, 0.13, 0.15, 0.17, 0.30$ y 0.40 . Se hicieron varios grupos de muestras para cada sistema, y en ninguno de ellos se logró observar superconductividad, sino sólo comportamiento semiconductor (Fig.5).

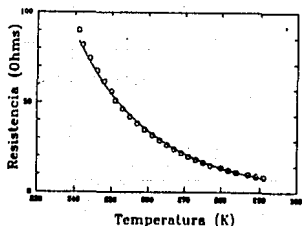


FIG. 5. Comportamiento semiconductor de la muestra $Pr_{1.88}Pb_{0.17}CuO_4$.

La preparación de muestras consistió en el calcinado en aire de cantidades estequiométricas de Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , PbO y CuO , a temperaturas entre 930 y $970^\circ C$, por tiempos de hasta 40, horas en total. En algunos grupos se aplicó un flujo de oxígeno a $930^\circ C$ por 40 horas. Todas las muestras fueron reducidas, ya sea en atmósfera de argón puro o mezclado con oxígeno, a $930^\circ C$, por 20 horas.

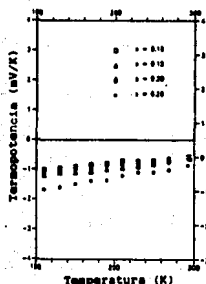


FIG. 6. Medidas de termopotencia en el sistema $Nd_{2-x}Pb_xCuO_4$.

Los resultados fueron esencialmente los mismos en todos los procesos: Las resistencias a temperatura ambiente fueron altas (~ 50 Ohms, a cuatro puntas). Las medidas de termopotencia eléctrica indican valores negativos para el coeficiente de Seebeck, lo que probablemente sea debido a que los portadores de carga sean electrones (Fig.6). La estructura cristalina es de fase T' y aparece muy pura (Fig. 7). Sin embargo, los parámetros de red no varían significativamente con la concentración de plomo (Fig.6), lo que indica que probablemente el plomo no está formando

parte de la red cristalina. Las medidas de difracción de rayos-X no revelan la presencia de algún otro compuesto de plomo sino en algunos casos sólo impurezas de CuO . Esta contradicción puede explicarse pensando que el plomo se evapora durante el calcinado (la temperatura de fusión del PbO es de 890°C).

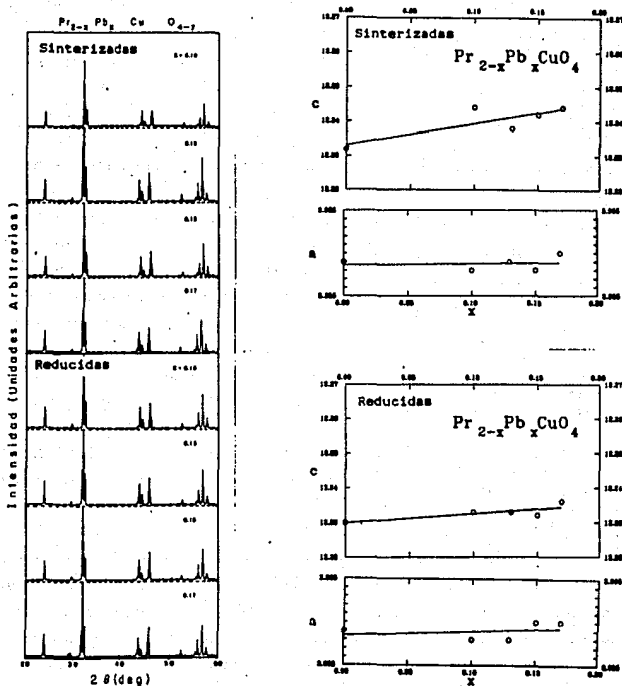


FIG. 7. Patrón de difracción de rayos-X y variación de los parámetros a y c, para muestras de $\text{Pr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_4$.

Sistema Nd-Ce⁵.

Para hacer muestras del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, se emplearon los siguientes óxidos: Nd_2O_3 , CeO_2 y CuO . Las concentraciones de Ce tomaron los valores $x = 0.10, 0.13, 0.15$ y 0.17 . Se elaboraron cinco grupos con estas concentraciones bajo condiciones distintas, para observar el efecto que tienen sobre las propiedades estructurales y eléctricas de estos materiales.

Los indicios de superconductividad se presentan sólo en aquellas muestras que fueron reducidas en un flujo de mezcla de argón y oxígeno (denotado como flujo de Ar/O_2), a temperaturas que van desde 910 hasta $1000^\circ C$. Los tiempos de recocido variaron entre 10 y 20 horas. Sin embargo, la superconductividad no aparece si, previo a este paso, las muestras estuvieron bajo una atmósfera de argón puro (denotado como flujo de Ar).



FIG. 8. Influencia de usar atmósferas de argón puro o de oxígeno puro en la preparación del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

El uso del flujo de Ar puro trae consecuencias negativas en el proceso de sinterización. La resistencia eléctrica de las muestras tiene un comportamiento más semiconductor cuando se meten en una atmósfera de argón puro, que cuando se usa oxígeno puro (Fig. 8). Además, la resistencia a temperatura ambiente es mayor con el empleo de argón puro, que cuando las muestras se introducen en flujo de mezcla de argón y oxígeno.

COMPORTAMIENTOS SEMI-METALICOS EN COMPUESTOS DE Nd-Ce-Cu-O .

Las muestras se calcinaron en aire a 1000°C por 15 horas dos veces, y se hicieron dos especímenes de cada concentración con el objeto de averiguar las consecuencias del enfriado lento o rápido. La muestra con $x = 0.15$ templada a temperatura ambiente mostró un comportamiento metálico, aunque su resistencia comienza a aumentar a partir de los 100 K (comportamiento semimetálico). En esta muestra, con la aplicación de un flujo de Ar/O_2 a una temperatura de 950°C por 12 horas, aparece la superconductividad. Las dos muestras con $x = 0.17$ también se introdujeron en atmósfera de Ar/O_2 a 950°C por 12 horas, presentando al final un aspecto rojizo, quizás debido a la pérdida, en exceso, de la cantidad de oxígeno. Se procedió a meter estas últimas muestras en atmósfera de aire (a 1000°C por 140 horas) y al sacarlas fueron templadas las dos a temperatura ambiente. Las muestras recuperaron su color original. La muestra que anteriormente era enfriada lentamente adquirió aquí el comportamiento metálico en todo el intervalo de temperaturas investigado (Fig. 9).

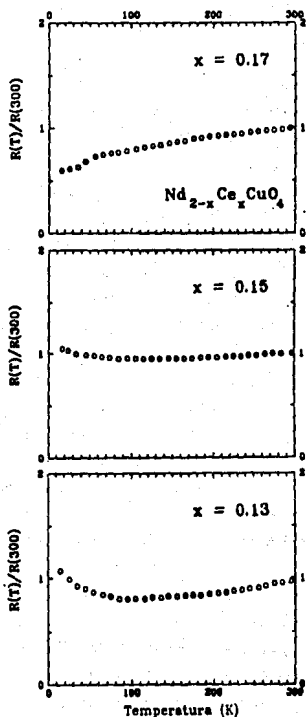


FIG. 9. Resistencia como función de la temperatura, para muestras de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. El comportamiento "metálico" se mejora con el aumento de x .

Se preparó un segundo grupo de muestras, de dos tipos: muestras templadas y muestras enfriadas lentamente, para cada concentración de Ce. El calcinado se hizo en aire a 1000°C por 40, 20 y 9h y a 1050°C por 72h, y el recocido en flujo de Ar a 900°C por 20h. Todas las muestras exhibieron un comportamiento semiconductor, excepto la muestra con $x = 0.13$ templada, la que mostró un comportamiento metálico hasta una temperatura de alrededor de 130 K, a partir de la cual su resistencia empezó a incrementarse. Un pedazo de cada muestra con $x = 0.15$ se metió en atmósfera de oxígeno a 450°C por 1h y se templaron a temperatura ambiente. El pedazo de la muestra que originalmente era enfriada lentamente adquirió la característica semi-metálica. Estos dos pedazos con $x = 0.15$, junto con todas las muestras preparadas con diferentes concentraciones de cerio, se procesaron en flujo de Ar/O_2 (940°C por 8h y 930°C por 4h) y se templaron a temperatura ambiente. Sólo las muestras con $x = 0.17$ presentaron indicios de superconductividad (la temperatura a la que empieza la caída en la resistencia eléctrica, T_{inicio} es de 16 K), y el pedazo de la muestra con $x = 0.15$, que siempre ha sido templada, mostró comportamiento semimetálico.

Podemos observar que las muestras con comportamiento metálico o semimetálico tienen en común que fueron templadas (aunque algunas en un proceso anterior fueron enfriadas lentamente). Con el propósito de encontrar las condiciones adecuadas para obtener el comportamiento metálico, se preparó un tercer grupo de muestras, en el que los enfriamientos, desde la temperatura de calcinado hasta la temperatura ambiente, fueron lentos. Las muestras se calcinaron en O_2 (1030°C por 22, 46 y 64 h). Luego las mitades de cada muestra se metieron en flujo de Ar (900°C por 17h). Se encontró que todos los pedazos, tanto las tratadas en O_2 como las tratadas además en Ar, son semiconductores. Como paso final, todos los pedazos de las muestras estuvieron juntos en aire a una temperatura de 1030°C por 1.5 semanas. El resultado fue que todos los pedazos que estuvieron anteriormente en atmósfera de argón siguieron siendo semiconductores, mientras que de entre los

que estuvieron anteriormente sólo en O_2 , las muestras con $x = 0.10$ y 0.15 fueron semi-metálicas, y la muestra con $x = 0.17$ tuvo comportamiento metálico.

Es interesante observar que únicamente las muestras con $x = 0.17$ lograron ser totalmente metálicas. La muestra del primer grupo fue enfriada lentamente durante el calcinado, pero se templó cuando estuvo en aire a 1000°C y 1050°C por un tiempo total de 140 horas. La del tercer grupo se enfrió siempre lentamente, y también estuvo en aire a 1030°C por 250 horas.

INDICIOS DE SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL SISTEMA Nd-Ce-Cu-O.

Las mejores muestras en cuanto a los indicios de superconductividad son las del primer grupo. En este grupo, la superconductividad se logró no sólo en muestras templadas, sino también en las enfriadas lentamente, con una T_{inicio} (temperatura donde comienza la caída de resistencia) entre 21 y 22 K. No se pudo observar resistencia totalmente nula porque el refrigerador utilizado no alcanza una temperatura menor que 15 K.

Las muestras del segundo grupo no presentan superconductividad porque fueron recocidas en Ar puro. Sin embargo, cuando después se meten en flujo de Ar/O_2 a $930\text{--}940^\circ\text{C}$ por 12 horas y son templadas, las muestras con $x = 0.17$ tienen una T_{inicio} de 16 K.

El empleo de una atmósfera rica en oxígeno en la preparación de muestras lleva a reacciones más completas de los reactivos, por lo que preparamos otros dos grupos en donde se usó el flujo de oxígeno. En el primero de éstos las muestras siempre se templaron, y se calcinaron en O_2 a 1000°C por 12 h, 985°C por 12 h y a 1000°C por 9 h. Luego se metieron en aire a 1035°C por 18 h, y finalmente en flujo de Ar/O_2 a 910°C por 18h. La T_{inicio} resultó de 15.1 K para $x = 0.10$ y de 21.5 K para $x = 0.15$.

En el segundo grupo, las muestras se calcinaron en O_2 a 1010°C por 40 y 14h, 1020°C por 8h y se recocieron en flujo de Ar/O_2 a 910°C por 18h. La T_{inicio} tomó valores entre 23 y 24.5 K.

En la Fig.10. se presentan las mejores curvas de resistencia contra temperatura de las muestras con indicios superconductores.

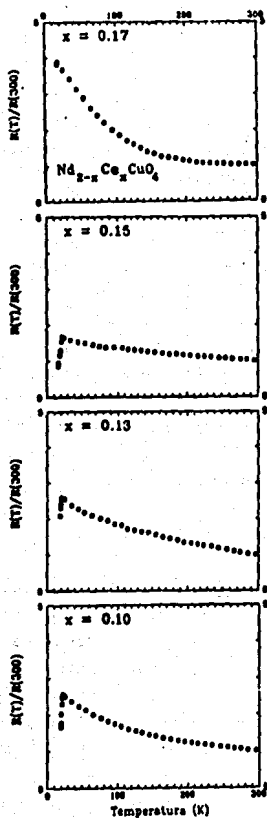


FIG.10. Resistividad normalizada como función de la temperatura para muestras reducidas de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$.

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SISTEMA Nd-Ce-Cu-O

Las mejores muestras superconductoras que obtuvimos son, sin embargo, las que presentan más inhomogeneidades estructurales.

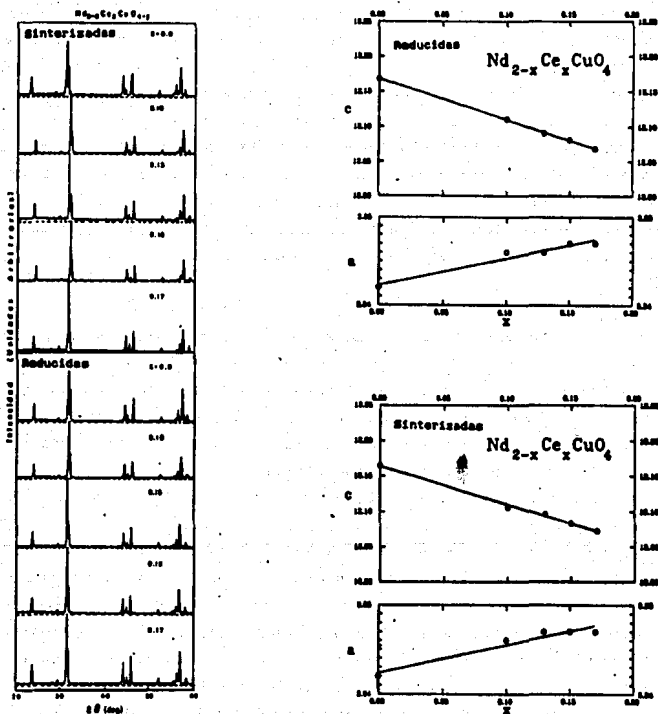


FIG. 11. Patrón de difracción de rayos-X (izquierda) y variación de los parámetros de red con la concentración de cerio (derecha), para el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ antes y después del paso de reducción en atmósfera de argón.

Esto se revela en las gráficas de difracción de rayos-X, en donde aparecen picos débiles producidos por $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}$, Cu_2O y algunas veces Nd_2O_3 .

A pesar de esto, los parámetros de red concuerdan para todos los grupos de muestras investigados, y son independientes de los tratamientos aplicados (dentro del error experimental, que es de ± 0.005 Å). En la Fig.11 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de una sola fase. La disminución en el eje c conforme aumenta la concentración de Ce (Fig.11), revela que la mayoría de los iones de Ce se encuentran en un estado tetravalente, porque el radio iónico del Ce trivalente es mayor que el del Nd^{3+} , mientras que el del Ce^{4+} es menor. Entonces, desde el punto de vista químico, se puede especular que la corriente eléctrica en estos materiales debe ser transportada por electrones introducidos por el dopado con Ce.

MEDIDAS DE TERNOPOTENCIA ELECTRICA⁸.

Para verificar la presencia de electrones móviles en el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, se realizaron medidas de termopotencia eléctrica sobre este sistema. Para esto preparamos nuevas muestras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, en donde no empleamos la oxigenación porque la experiencia nos indicaba que el flujo de oxígeno es desfavorable para las propiedades superconductoras.

Las muestras ($x = 0.10, 0.13, 0.15$ y 0.17) fueron calcinadas a $1000^\circ C$ en aire (12 horas) y templadas hasta temperatura ambiente, molidas, empastilladas y vueltas a tratar a $1000^\circ C$. Este procedimiento se hizo varias veces. Por último, se sinterizaron a $950^\circ C$ en flujo de Ar/O_2 por 24 horas y se templaron hasta temperatura ambiente en presencia del flujo de Ar/O_2 . Los datos de difracción de rayos-X indican que las muestras tienen la estructura Γ' , pero de las medidas de resistividad contra temperatura se deduce que hay mezclas de fases o contenidos diferentes de oxígeno.

Aunque en estas muestras el inicio de la superconductividad aparece arriba de 20 K, se encontró resistividad nula sólo en las

muestras con $x = 0.13$ y 0.17 (Fig.12). Las medidas de termopotencia en estas dos muestras, se hicieron en un intervalo de temperaturas de 300 K hasta 100 K; los resultados indican que la termopotencia es negativa (Fig.12). Este hecho está de acuerdo con la interpretación de que el material es de tipo n.

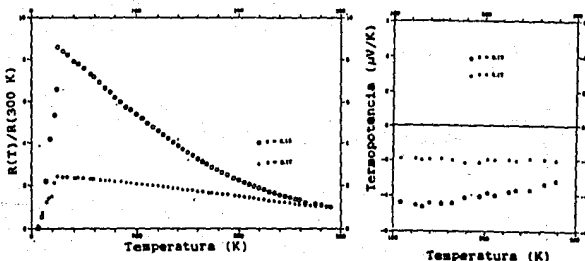


FIG.12. (Izquierda) Curva de resistencia contra temperatura de las muestras superconductoras del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-y}Fe_yO_4$, con $x = 0.13$ y 0.15 . (Derecha) Medidas de termopotencia eléctrica de las anteriores muestras.

SUSTITUCION Fe POR Cu EN EL SISTEMA Nd-Ce-Cu-O.

El Fe es un elemento que tiende a suprimir la superconductividad cuando se sustituye en el lugar del Cu. Se hizo una muestra de $Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-y}Fe_yO_4$ ($x = 0.15$, $y = 0.05$), la cual se mantuvo durante tres meses en una atmósfera de aire, entre 1020°C y 1050°C . En todo ese tiempo la muestra sufrió varias moliendas. Los enfriamientos a temperatura ambiente fueron lentos. La difracción de rayos-X revela que la muestra es isoestructural a la fase T' , y las medidas de resistividad en función de la temperatura presentan sorprendentemente un comportamiento metálico en todo el intervalo de temperatura medido, pero no hay indicios de superconductividad (Fig.13). La mínima temperatura alcanzada fue de 15 K.

Para explicar el comportamiento metálico inesperado, procedimos a fabricar una serie de muestras con $x = 0.15$ y $y =$

0.005, 0.01, 0.0125, 0.015, 0.02, 0.05 y 0.10, tratadas a temperatura de 1010°C por 2 semanas con sucesivas moliendas y templado a temperatura ambiente. En el último paso, se empleó el enfriamiento lento. Nuevamente se obtuvieron fases completamente puras, pero las medidas de resistividad indican comportamiento semimetálicos. Por lo tanto, el comportamiento metálico descrito en el párrafo anterior se debe más bien al tiempo prolongado de recocido que tuvo la muestra.

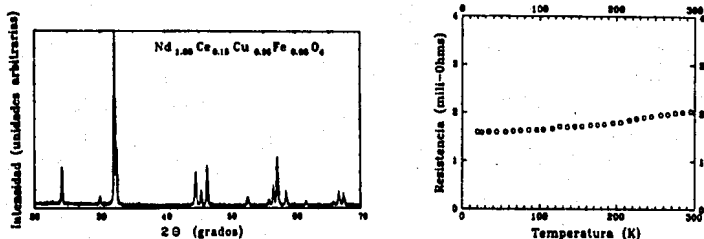


FIG. 13. Patrón de difracción de rayos-X y resistencia en función de la temperatura, para el sistema $\text{Nd}_{1.05}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$.

Motivados por esta observación, se procedió a preparar nuevamente el compuesto $\text{Nd}_{1.05}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, en la forma usual descrita anteriormente. Una vez obtenida la fase pura, la muestra se introdujo a una mufla a una temperatura de 1040°C en atmósfera de aire durante dos meses y se templó sobre una placa de cobre. La medida de la dependencia con la temperatura de la resistividad, indica un comportamiento metálico (Fig. 14a), confirmando que los tiempos de recocido son importantes en el comportamiento de la resistencia eléctrica.

Posteriormente, el compuesto se introdujo en atmósfera de Ar puro a 950°C por tres días y se templó sobre una placa de cobre. Como resultado, se inhibió el comportamiento metálico, haciéndose

presente ahora el comportamiento semiconductor. Los intentos siguientes, en donde se procuró mantener al compuesto siempre rodeado de argón al templar, llevaron también a este mismo comportamiento (Fig.14b).

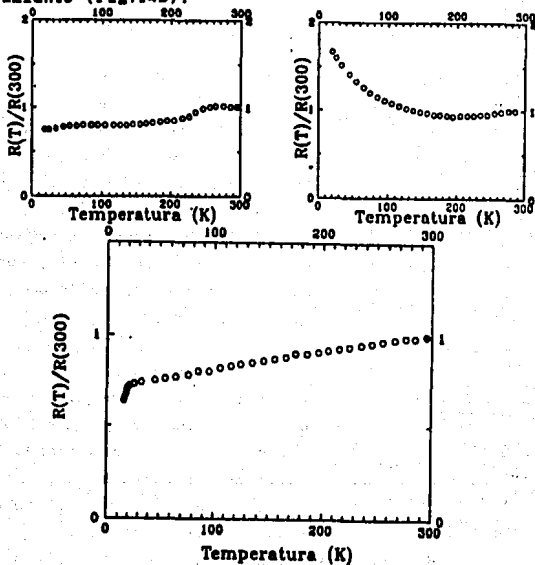


FIG.14. Dependencia en la temperatura de la resistencia eléctrica del compuesto $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, en función de los tratamientos térmicos descritos en el texto.

Nuevamente se puso al compuesto a 950°C en el flujo de Ar puro, pero ahora la placa de cobre usada para templar se introdujo en un cilindro enfriado previamente en nitrógeno líquido y, antes de proceder con el templado, se esperó a que el interior de dicho cilindro se llenara completamente con el vapor del nitrógeno. El resultado final no pudo ser mejor: encontramos que la resistencia recuperó su comportamiento metálico, y no sólo eso,

sino que además a una temperatura de 20.0 K se presenta el inicio de la superconductividad, indicada por una caída abrupta en los valores de la resistencia. Sin embargo, debido a las limitaciones del refrigerador en cuanto a la mínima temperatura alcanzada (16

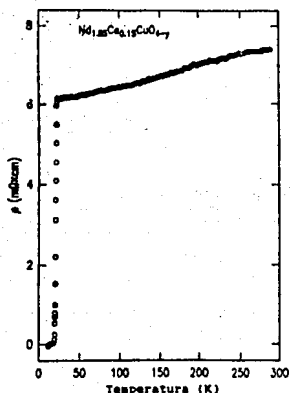


FIG. 15. Resistividad vs temperatura del compuesto $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, en donde éste se obtuvo a partir de $NdCeO_{3.5}$, Nd_2O_3 y CuO (ref. 5).

de los parámetros de red de nuestro compuesto revela que $a = 3.947$ Å y $c = 12.043$ Å, los que corresponden a una concentración de cerio de $x \sim 0.22$, según la Fig. 11. Esto es indicativo de que algo de cobre se evapora de la muestra, llevando a una desproporción de la estequiometría, y por lo tanto, a una modificación de las propiedades superconductoras.

Sistema Pr-Ce

Al igual que el sistema Nd-Ce, las muestras de $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ se prepararon para valores de $x = 0.10, 0.13, 0.15$ y 0.17 . Se hicieron dos grupos y en ningún caso se observó el comportamiento

(16 K), no fue posible observar resistencia nula (Fig. 14b). Por lo tanto, el ancho de la transición superconductoras es mayor de 4 K. El comportamiento metálico en $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, acompañado de superconductividad a partir de 21 K con un ancho de transición ~ 1 K (Fig. 15), ha sido reportado por M.E. López-Morales et al., en donde se parte de la formación de $NdCeO_{3.5}$ para luego mezclarlo con Nd_2O_3 y CuO .

La comparación de nuestro resultado con el de López-Morales et al. trae la interrogante de porqué la superconductividad comienza a manifestarse a distintas temperaturas, y porqué difieren los anchos de la transición. La medida

metálico o semimetálico, aunque se aplicaron las condiciones que llevaron a estos comportamientos en el sistema Nd-Ce. Nuevamente se hace notable que el uso de un flujo de argón puro no favorece a la superconductividad. Todas las muestras investigadas son de fase pura (Fig. 16).

INDICIOS DE SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL SISTEMA Pr-Ce-Cu-O.

Las muestras del primer grupo fueron calcinadas en aire a 1050°C por 45 h; 1030°C por 130 h y recocidas en flujo de Ar/O_2 a 940°C por 12 h. La resistencia a temperatura ambiente (medida a dos puntas) resultó ser mayor cuando se aplica el flujo de Ar/O_2 . En un intento por disminuirla, las muestras se introdujeron en O_2 a 1010° por 12h, en flujo de Ar a 950°C por 12h y finalmente en flujo de Ar/O_2 a 910° por 26 h. En todos los pasos descritos, los enfriamientos fueron rápidos. Los indicios de superconductividad se presentaron para todas las muestras excepto para la muestra con $x = 0.13$. La máxima T_{inicio} es de 18.9 K. La resistencia de la muestra con $x = 0.17$ comienza a aumentar por debajo de T_{inicio} . Estas muestras contienen impurezas de $\text{PrO}_{1.88}$ en muy pequeñas cantidades.

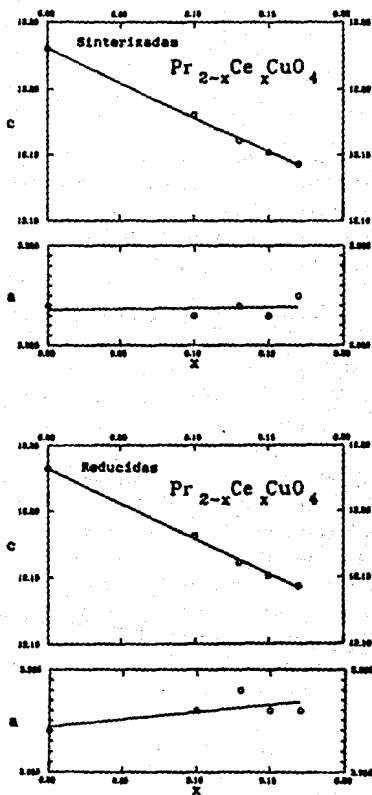
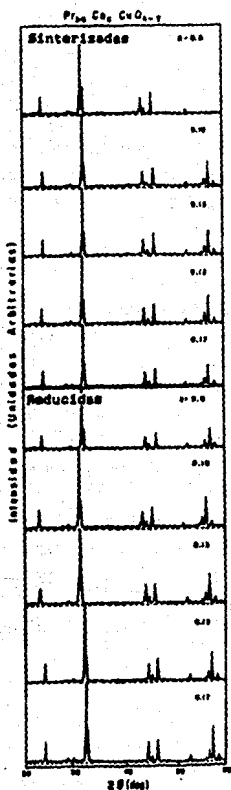


FIG. 16. Patrón de difracción de rayos-X, y variación de los parámetros de red con la concentración de Ce para el sistema $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$.

CONCLUSIONES.

•La conductividad eléctrica en los cupratos superconductores se realiza principalmente en los planos de $Cu-O$. La naturaleza de los portadores de carga divide en dos clases a los superconductores cerámicos: aquellos en los que los portadores son electrones (superconductores de tipo n), y aquellos en los que los portadores son hoyos (superconductores de tipo p).

•En los compuestos $Ln_{2-x}RE_xCuO_4$ se obtienen materiales de tipo n si el lantánido Ln se sustituye con una tierra rara RE tetravalente, mientras que si RE es una tierra alcalina (valencia $2+$), se encuentra un material de tipo p .

•El comportamiento tipo semiconductor de los compuestos policristalinos isoestructurales al Nd_2CuO_4 , se debe a inhomogeneidades en la estequiometría de formación del compuesto típico $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, a inhomogeneidades en el contenido de oxígeno, y al número de defectos estructurales que generalmente son característicos de los materiales cerámicos tipo perovskitas deficientes de oxígeno.

•En el presente trabajo hemos encontrado que el comportamiento metálico, en muestras policristalinas del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, se obtiene cuando éstas se mantienen por tiempos prolongados (del orden de semanas) a una temperatura de $1000^\circ C$ bajo una atmósfera de aire.

•La aparición de la superconductividad en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ depende de las condiciones de enfriado de las muestras. Hemos encontrado que la mejor forma de templarlas es que éstas siempre estén bajo una atmósfera de argón, y que las velocidades de enfriamiento deben sean al menos $10^\circ C/minuto$.

Aunque en la literatura aún queda por aclarar el tipo de portadores de carga en el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, así como en los otros superconductores, nuestras medidas de termopotencia apoyan la existencia de electrones como los portadores de carga en este sistema. Este argumento también es fortalecido desde el punto de vista químico, ya que conforme aumenta el valor de x , el parámetro c de la estructura T' disminuye, lo que indica la presencia de Ce^{4+} y por lo tanto la introducción de estados electrónicos al nivel de Fermi.

El estudio de las sustituciones de Ln con los metales Pb y Sn tiene grandes expectativas porque estos últimos suelen trabajar con las valencias mixtas $+4$ y $+2$. Sin embargo, hasta el momento no se han obtenido resultados favorables porque tienen resistividades eléctricas muy altas, y en el caso del Sn , no se han conseguido obtener fases isoestructurales al Nd_2CuO_4 .

CONCLUSIONES.

•La conductividad eléctrica en los cupratos superconductores se realiza principalmente en los planos de $Cu-O$. La naturaleza de los portadores de carga divide en dos clases a los superconductores cerámicos: aquellos en los que los portadores son electrones (superconductores de tipo n), y aquellos en los que los portadores son hoyos (superconductores de tipo p).

•En los compuestos $Ln_{2-x}RE_xCuO_4$ se obtienen materiales de tipo n si el lantánido Ln se sustituye con una tierra rara RE tetravalente, mientras que si RE es una tierra alcalina (valencia $2+$), se encuentra un material de tipo p .

•El comportamiento tipo semiconductor de los compuestos policristalinos isoestructurales al Nd_2CuO_4 , se debe a inhomogeneidades en la estequiometría de formación del compuesto típico $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, a inhomogeneidades en el contenido de oxígeno, y al número de defectos estructurales que generalmente son característicos de los materiales cerámicos tipo perovskitas deficientes de oxígeno.

•En el presente trabajo hemos encontrado que el comportamiento metálico, en muestras policristalinas del sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, se obtiene cuando éstas se mantienen por tiempos prolongados (del orden de semanas) a una temperatura de $1000^\circ C$ bajo una atmósfera de aire.

•La aparición de la superconductividad en $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ depende de las condiciones de enfriado de las muestras. Hemos encontrado que la mejor forma de templarlas es que éstas siempre estén bajo una atmósfera de argón, y que las velocidades de enfriamiento deben sean al menos $10^\circ C/\text{minuto}$.

Aunque en la literatura aún queda por aclarar el tipo de portadores de carga en el sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, así como en los otros superconductores, nuestras medidas de termopotencia apoyan la existencia de electrones como los portadores de carga en este sistema. Este argumento también es fortalecido desde el punto de vista químico, ya que conforme aumenta el valor de x , el parámetro c de la estructura T' disminuye, lo que indica la presencia de Ce^{4+} y por lo tanto la introducción de estados electrónicos al nivel de Fermi.

El estudio de las sustituciones de Ln con los metales Pb y Sn tiene grandes expectativas porque estos últimos suelen trabajar con las valencias mixtas $+4$ y $+2$. Sin embargo, hasta el momento no se han obtenido resultados favorables porque tienen resistividades eléctricas muy altas, y en el caso del Sn , no se han conseguido obtener fases isoestructurales al Nd_2CuO_4 .
