

8
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE IMPUREZAS MAGNÉTICAS Y NO
MAGNÉTICAS EN COMPUESTOS SUPERCONDUCTORES
DEL TIPO 1:2:3.

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 ESCAMILLA GUERRERO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LOS SUPERCONDUCTORES CONVENCIONALES

I.1	Propiedades Electrodinámicas.....	1
I.1.1	Teoría Clásica de la Resistividad.....	1
I.1.2	Teoría de London.....	4
I.2	Superconductores Tipo I y Tipo II.....	7
I.3	Elementos y Aleaciones Superconductoras.....	9
I.4	Propiedades Termodinámicas.....	11
I.5	Teoría de Bardeen Cooper y Schrieffer. (BCS).....	15
I.5.1	La Interacción de Fröhlich (electrón-fonon).....	15
I.5.2	Pares de Cooper.....	18
I.5.3	Fundamentos de la Teoría BCS.....	20
I.5.4	Predicciones de la Teoría BCS.....	21
I.6	Efecto de Impurezas No Magnéticas sobre Superconductores Convencionales.....	23
I.7	Superconductores Convencionales con Impurezas Magnéticas: Aleaciones de Elementos de Transición y Tierras Raras.....	24

CAPITULO II

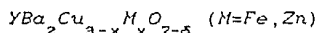
SUPERCONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS CERAMICOS DEL TIPO 1:2:3.

II.1	Estructura Cristalina de Compuestos Superconductores tipo 1:2:3.....	28
II.2	Modelo Estructural de Perovskitas deficientes de oxígeno de valencia mixta.....	35
II.3	Estequiometría del Oxígeno.....	38

II.4	Efecto de Impurezas Magnéticas y No Magnéticas en Compuestos Superconductores 1:2:3.....	42
------	---	----

CAPITULO III

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS



III.1	Preparación de los Compuestos $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta} \quad (M=Fe, Zn)$	49
III.2	Caracterización de los Compuestos $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta} \quad (M=Fe, Zn)$	52
III.2.1	Metodología para la obtención de difractogramas por R-X.....	52
III.2.2	Mediciones de Resistencia Eléctrica.....	54

CAPITULO IV

IV.1	Resultados, Discusión y Conclusiones.....	57
------	---	----

REFERENCIAS

INTRODUCCION

En 1911 H.K. Onnes al medir la resistencia de una muestra de mercurio a bajas temperaturas, observó que la resistencia de la muestra se volvía abruptamente cero cerca de los 4K. Onnes (1) se dio cuenta que por debajo de los 4K el mercurio pasa a un nuevo estado con propiedades eléctricas completamente desconocidas por los científicos de la época, a este nuevo estado lo llamó estado Superconductor, así un nuevo campo de investigación científica y tecnológica era abierto. Desde entonces ha habido un gran avance en el conocimiento de la superconductividad, en 1986 Bednorz y Müller mostraron que el sistema formado por $La Ba Cu O$ presentaba superconductividad alrededor de los 30K, posteriormente otros sistemas formados por óxidos basados en cobre mostraron superconductividad por arriba de la temperatura de nitrógeno líquido ($T_c \approx 80-120K$).

Actualmente se realizan estudios con las más diversas técnicas experimentales sobre estos sistemas superconductores en casi todo el mundo, el objeto de ello es encontrar los mecanismos que generan la superconductividad.

En particular este trabajo de investigación tiene como objetivo investigar el efecto de las impurezas magnéticas (Fe) y no magnéticas (Zn) sobre la temperatura crítica (T_c) y la estructura cristalina de los compuestos superconductores 1:2:3 basados en itrio. Para ello se utilizaron las siguientes técnicas experimentales: difracción de R-X por la técnica de polvos y mediciones de resistencia eléctrica por la técnica de cuatro terminales.

Dentro de los resultados importantes de este trabajo se encontró que los compuestos impurificados con Fe soportan una mayor concentración de impureza que los de Zn, antes de perder su carácter superconductor, así también a partir de

los resultados experimentales se propone que los átomos de Zn ocupan preferentemente los sitios de Cu(2) para todo el intervalo de concentraciones y los átomos de Fe ocupan los sitios de Cu(1) para bajas concentraciones y los de Cu(2) para altas concentraciones.

Respecto a la distribución del presente trabajo este se presenta de la siguiente forma: el capítulo I muestra un breve panorama histórico y fenomenológico sobre los superconductores convencionales así como ciertos trabajos que se han hecho con impurezas magnéticas y no magnéticas, disponiendo el capítulo II para una breve revisión de las propiedades estructurales de los superconductores del tipo 1:2:3 así como su comportamiento con impurezas magnéticas y no magnéticas. En el capítulo III se muestra el método experimental utilizado para el desarrollo de esta investigación y finalmente en el capítulo IV se presentan los resultados, discusión y conclusiones de este trabajo.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LOS SUPERCONDUCTORES CONVENCIONALES

I.1 PROPIEDADES ELECTRODINAMICAS:

En 1911 H.K.Onnes al medir la resistencia de una muestra de mercurio a bajas temperaturas, observó que la resistencia de la muestra se volvía abruptamente cero cerca de los 4K, (Fig. 1).

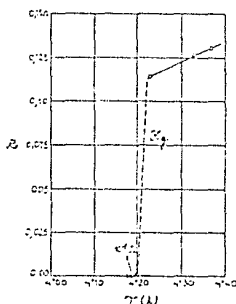


Fig.1 Curva de R(Ohms) vs T(K) obtenida por Onnes. (Ref. 1).

Onnes (1) se dio cuenta que por debajo de los 4K el mercurio pasa a un nuevo estado con propiedades eléctricas completamente desconocidas por los científicos de la época. a este nuevo estado lo llamó estado Superconductor .

La temperatura a la cual un material pierde su resistencia se le llama temperatura de transición o temperatura crítica T_c y es característica de cada material.

I.1.1 TEORIA CLASICA DE LA RESISTIVIDAD

Para enfatizar la diferencia entre un conductor perfecto y un superconductor, es útil bosquejar un tratamiento electromagnético del fenómeno, como el desarrollado por Becker, Heller y Sauter (2) justo antes del descubrimiento del efecto Meissner .

En un conductor perfecto la ecuación de movimiento de un electrón de masa m y carga e en presencia de un campo eléctrico E y libre de la influencia de los iones en el sólido es:

$$F = Ee = mdv/dt \quad (1)$$

donde $v = Eet/m$, con $t =$ tiempo.

La densidad de corriente para n electrones por unidad de volumen es:

$$J = nev = (Ee^2 t/m) \quad (2)$$

La ecuación 2 predice que la densidad de corriente se incrementa linealmente con el tiempo: un comportamiento no observado en los conductores normales. En un conductor normal los electrones son dispersados por impurezas o vibraciones térmicas; esto es tomado en cuenta reemplazando la velocidad del electrón libre (v), por una velocidad de arrastre (v_a). La Ec 1 toma entonces la forma:

$$eE = m(dv_a/dt + v_a/\tau) \quad (3)$$

donde el tiempo de relajamiento τ es una medida de la rapidez de las colisiones entre los electrones. En el estado estacionario $dv_a/dt = 0$ y la Ec 3 queda:

$$v_a = e\tau E/m \quad (4)$$

De la ley de Ohm: $J = E\sigma \quad (5)$

y de las Ecs 2 y 4: $J = E\sigma = nev_a \quad (6)$

Utilizando la Ec 6 calculamos la resistividad:

$$\rho = E/nev_a = E/ne(e\tau E/m) = m/n\tau e^2 \quad (7)$$

Las contribuciones a la resistividad debido a mecanismos de dispersión son aproximadamente lineales, su

relación explícita es:

$$\rho = \rho_o + \rho_d \quad (8)$$

donde ρ_o se debe a imperfecciones (puntuales, bidimensionales y tridimensionales) de la red cristalina, siendo esta una contribución independiente de la temperatura. El término ρ_d proviene de las vibraciones atómicas de la red, causadas por la energía térmica; en este caso los iones se mueven alrededor de su posición de equilibrio e interactúan con los electrones de conducción, esta contribución es dependiente de la temperatura.

Para un metal cristalino perfecto $\rho_o = 0$, y el movimiento de los electrones está sólo impedido por las vibraciones térmicas de la red. Así el caso en que la temperatura se aproxima al cero absoluto ($\rho_d \rightarrow 0$), la resistividad tiende a cero. Debido a que ninguna muestra metálica real puede ser perfectamente pura, siempre existirá a temperatura cero cierta resistividad residual ρ_o . Mientras menos puro sea el material mayor será su resistividad residual, (Fig.2).

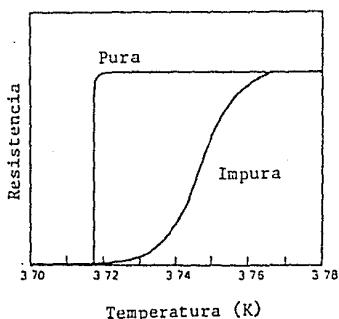


Fig.2 Curvas de resistividad contra temperatura para una muestra metálica dependiente de la pureza. (Ref 5)

Al derivar la ecuación 8 respecto a la temperatura obtenemos:

$$d\rho/dT = d\rho_s(T)/dT \quad (9)$$

La ecuación 9 muestra que la razón de cambio de la resistividad respecto a la temperatura del metal es independiente de las imperfecciones de la red.

I.1.2 TEORIA DE LONDON

Una hipótesis básica en la teoría de London (6) es que los electrones superconductores no son dispersados y obedecen las ecuaciones del electrón libre, en particular:

$$dJ_s/dt = n_s E e^2 / m \quad (10)$$

donde $J = n_s e v$; n_s : número de electrones superconductores.

Para obtener una ecuación que describa el comportamiento electromagnético en un superconductor, utilizamos las ecuaciones de Maxwell que relacionan un campo magnético con un campo eléctrico y una corriente:

$$c \nabla \times E = -dH/dt \quad (11)$$

$$c \nabla \times H = 4\pi J_s + dD/dt \quad (12)$$

Si los campos varían muy rápidamente en el tiempo el desplazamiento de corriente es muy pequeño en comparación con J_s , entonces la Ec 12 queda:

$$\nabla \times H = (J_s 4\pi) / c \quad (13)$$

Sustituyendo la Ec 10 en la Ec 11:

$$cm/n_s e^2 (\nabla \times dJ_s/dt) = -dH/dt \quad (14)$$

Obteniendo el rotacional de la Ec 12:

$$\nabla \times (\nabla \times H) = \nabla \times J_s 4\pi / c \quad (15)$$

La derivada temporal de la Ec 15 será:

$$\nabla_x(\nabla_x dH/dt) = \nabla_x dJ_g/dt (4\pi/c) \quad (16)$$

Sustituyendo la Ec 14 en 16:

$$(c^2 m / 4\pi n_g e^2) \nabla_x(\nabla_x dH/dt) = -dH/dt \quad (17)$$

Si $\nabla_x(\nabla_x H) = \nabla(\nabla \cdot H) - \nabla^2 H$ y con $\nabla \cdot H = 0$ tenemos que:

$$\nabla_x(\nabla_x H) = -\nabla^2 H \quad (18)$$

Obteniendo la derivada temporal de la Ec 18:

$$\nabla_x(\nabla_x dH/dt) = -\nabla^2 (dH/dt) \quad (19)$$

Sustituyendo la Ec 17 en 19 tenemos:

$$-(c^2 m / 4\pi n_g e^2)^{-1} dH/dt = -\nabla^2 dH/dt \quad (20)$$

La solución de la Ec 20 puede ser obtenida considerando el plano frontera de un superconductor bajo un campo magnético uniforme paralelo a esta frontera, (Fig. 3).

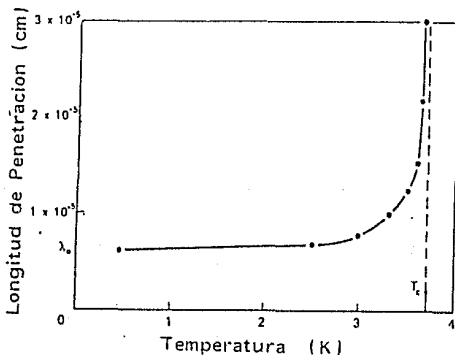


Fig. 3 Variación de la densidad de flujo magnético en la frontera de un superconductor (Ref 6).

La solución será:

$$\partial^2(dH/dt)/\partial x^2 = 1/\alpha(dH/dt) \rightarrow dH/dt(x) = dH_0/dt \exp(-x/\alpha^{\frac{1}{2}}) \quad (21)$$

Para $x \gg \alpha$, $dH/dt \cong 0$, la Ec 21 confirma que en el interior de un conductor perfecto el campo magnético no puede cambiar de valor en el tiempo.

La incompatibilidad de la Ec 21 en el caso de un superconductor fue demostrada por el descubrimiento de Meissner y Ochsenfeld (3) en muestras de plomo y estaño enfriados abajo de su temperatura de transición y en presencia de un campo magnético. En este caso, ellos midieron la distribución de flujo externo y encontraron que la muestra se convertía en un diamagnético perfecto (el flujo magnético interno se cancelaba), (Fig. 4). Este experimento demostró que los superconductores son algo más que conductores perfectos. Ellos son conductores perfectos que poseen una propiedad adicional:

$$H=0, \text{ dentro del material} \quad (22)$$

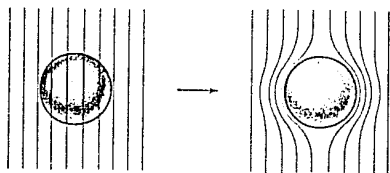


Fig. 4 Comportamiento de un material diamagnético perfecto. (Ref 3).

F. y H. London (4) propusieron las siguientes dos relaciones para tratar las propiedades electromagnéticas de un superconductor:

$$d\mathbf{J}_s/dt = n_s e^2 \mathbf{E} / m \quad (23)$$

$$cm/n_s e^2 (\nabla \times \mathbf{J}_s) = -H \quad (24)$$

Comparando las ecuaciones que rigen el comportamiento de un conductor perfecto y un superconductor, notamos que la Ec 23 es idéntica a la Ec 10 que describe la propiedad de conductividad perfecta. Pero la diferencia entre la Ec 14 y la Ec 24 es una importante aplicación de las ecuaciones de Maxwell que permiten llegar a:

$$\nabla^2 H = (1/\alpha)H \quad (25)$$

La solución de esta ecuación para cualquier geometría muestra ahora que H y no solamente dH/dt decae exponencialmente al penetrar un superconductor.

Utilizando las mismas condiciones en que se desarrolló la Ec 21 obtenemos la solución:

$$H(x) = H_0 \exp(-x/\alpha); \quad \alpha = m^2 / n_s e^2 = \lambda^2 \quad (26)$$

Esta ecuación muestra que para $x \gg \alpha$, $H(x) \cong 0$ de acuerdo al efecto Meissner.

I.2 SUPERCONDUCTORES TIPO I Y TIPO II

Consideremos muestras en forma cilíndrica bajo un campo magnético H paralelo al eje del cilindro. Para valores menores del campo crítico $H_c(T)$ (5), se presentan solamente corrientes de superficie y flujo magnético que no penetra la muestra. Cuando se aplica un campo mayor que H_c , la muestra se convierte en normal; el campo penetra completamente la muestra y la resistencia se hace finita, (Fig. 5a).

Estos materiales son llamados superconductores tipo I. En ellos podemos observar un estado intermedio, debido a la geometría de la muestra. Por ejemplo la (Fig. 6a) muestra el campo H aplicado perpendicularmente al eje del cilindro de una muestra superconductora; las líneas de flujo se presentan apretadas arriba y abajo de la muestra. Para estas

posiciones el campo es $2H$ y en su interior el campo es cero. Cuando H tiende a $H_c/2$, esta parte de la muestra se convierte en normal mientras que el resto es superconductor.

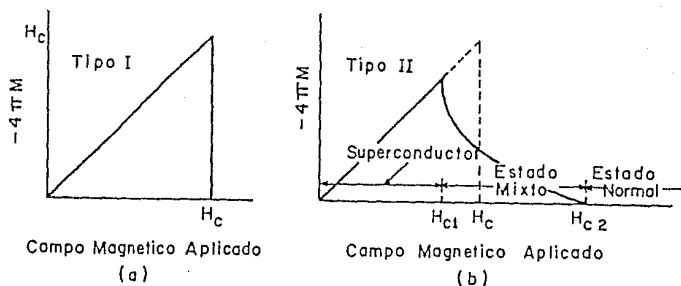


Fig. 5 (a) Comportamiento de un material superconductor cilíndrico tipo I al ser colocado en un campo magnético axial. (b) Comportamiento para un material superconductor tipo II bajo el mismo campo magnético (Ref 11).

El estado intermedio ocurre en materiales tipo I y es caracterizado por regiones de dimensiones (10^{-2} cm) que tienden a ser normales; esas regiones dependen de la forma de las muestras y de la dirección de H .

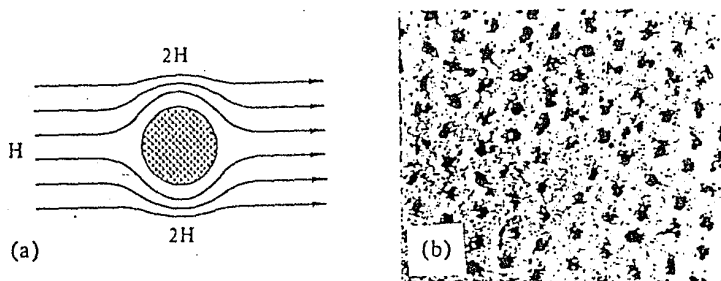


Fig. 6 (a) El diagrama esquemático muestra un campo magnético aplicado perpendicularmente a un cilindro superconductor (sección transversal). (b) Se observa un arreglo de líneas de vórtices sobre la superficie de un superconductor. (Ref 11).

Superconductores tipo II: Los materiales de este tipo son más complejos que los del tipo I. En los materiales del tipo II no hay penetración de flujo abajo de su campo crítico H_{c1} , (Fig. 5b). Arriba y abajo del campo crítico H_{c2} hay una completa penetración de flujo y el material es totalmente normal, igual que los del tipo I abajo de H_c . Sin embargo, entre H_{c1} y H_{c2} el material presenta un estado mixto (o de vórtice). Este estado es caracterizado por una penetración de flujo parcial y una resistencia cero, el flujo penetra en forma de filamentos delgados, en su interior el campo es alto y el material es normal, pero fuera de ellos el material es superconductor. Alrededor de cada filamento, una corriente de apantallamiento decae en una distancia $\propto \frac{1}{2}$ dada por la ecuación de London.

La (Fig. 6b) muestra un arreglo de las líneas de vórtice observadas en un estado mixto de un superconductor tipo II.

I.3 ELEMENTOS Y ALEACIONES SUPERCONDUCTORAS

La presencia de superconductores en el sistema periódico es mostrado en la Tabla I, los datos fueron recolectados por Roberts (5). En ella se nota que Sn y Bi pueden existir en formas no metálicas y no superconductoras y que la forma metálica superconductoras de Bi es solamente estable a presiones altas. En particular el Be, Bi y Ga pueden existir en forma superconductoras cuando se depositan como películas a temperaturas por debajo de 10K.

Matthias enfatizó una serie de regularidades empíricas en la aparición de la superconductividad en el sistema periódico.

Esas regularidades parecían ser dependientes solamente del número promedio de electrones de valencia (Z) y de la densidad electrónica en el sólido. Algunas de las

características más importantes eran:

- 1.- La superconductividad es observada solamente en metales.
- 2.- La superconductividad se encuentra solamente en elementos para los cuales $2 \leq Z \leq 8$.
- 3.- Elementos no ferromagnéticos o antiferromagnéticos son superconductores.
- 4.- Para una Z donde $2 < Z < 8$, la temperatura de transición (T_c) se incrementa.
- 5.- Para elementos superconductores no de transición, la T_c se incrementa con Z como se muestra en la Fig. 3. Para elementos de transición superconductores la dependencia de T_c con Z es casi periódica.

H																	He
Li	Be 6.44											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	← ELEMENTOS DE TRANSICIÓN →										Al 1.20	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0.39	V 3.30	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.88	Ga 1.09	Ge 1.4	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr 0.15	Nb 9.13	Mo 6.52	Tc 2.23	Ru 6.49	Rh	Pd	Ag	Cd 0.56	In 3.40	Sn 3.32	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La (1)3.0 (2)4.3	Hf 4.48	Ta	W	Re 1.70	Os 0.66	Ir 0.14	Pt	Au	Hg (1)4.13 (2)3.52	Tl 2.39	Pb 7.19	Bi -6	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
TIERRAS RARAS	Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																
ACTINIDOS	Th Pa U (1)0.68 (2)1.4 Np Pu Am Cm Bk Cf E Fm Mv 102 Lw																

Tabla I (Ref 5)

Recientemente A. W. Sleight (7). discutió esas regularidades a la luz de nuevos descubrimientos, ese nuevo conjunto de reglas son:

- 1.- Proximidad en la frontera metal-aislante.
- 2.- Los superconductores de alta T_c , en el estado normal son metales de alta resistencia.
3. Compuestos de valencia mixta con tres estados de oxidación consecutiva son posibles.

- 4.- En compuestos basados en elementos de transición, la capa d está semillena.
- 5.- Para compuestos no basados en elementos de transición la superconductividad puede ocurrir para bandas s parcialmente llenas.
- 6.- El grado de covalencia es alto.
- 7.- Los superconductores de alta T_c son termodinámicamente inestables.

I.4 PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Keesom y Laer (8) demostraron experimentalmente que la transición entre el estado normal y superconductor es termodinámicamente reversible.

Posteriormente, el descubrimiento del efecto Meissner permitió a Gorter y Casimir (9) desarrollar un tratamiento completo de la transición de fase superconductor, de manera análoga al de otras transiciones de fase.

La mejor aproximación fue tratar al metal en estado superconductor como una sustancia magnética, y el estado normal como una sustancia no magnética (10).

Si la función de Gibbs por unidad de masa para el sistema esta dada por:

$$G=U-TS+PV-H_c M_s \quad (27)$$

donde M_s es la magnetización por unidad de masa, definida como:

$$M_s = \mu_0 \chi V H_c \quad (28)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío, y en el caso superconductor $\chi=-1$.

La ec 26 queda:

$$M = -\mu_0 V H_c \text{ para el estado normal } M_s=0.$$

Tomando una variación en G que no perturbe el estado de equilibrio entre las dos fases, tenemos:

$$dG_s = dG_n \quad (29)$$

lo que implica:

$$dU_s - TdS_s - S_s dT + PdV_s - H_c dM_s - M_s dH_c = dU_n - TdS_n - S_n dT + PdV_n \quad (30)$$

como:

$$U_s = TdS_s - PdV_s + H_c dM_s \text{ y } dU_n = TdS_n - PdV_n,$$

sustituyendo en la Ec 28 tenemos:

$$S_s dT + M_s dH_c = S_n dT \quad (31)$$

derivando respecto a T la Ec 31:

$$dH_c/dT = S_n - S_s/M_s \quad (32)$$

Sustituyendo la Ec 28 en 30:

$$-\mu_0 V H_c dH_c/dT = S_n - S_s \quad (33)$$

De los resultados experimentales, sabemos que el campo crítico siempre decrece con el aumento de la temperatura (Fig. 7); es decir dH_c/dT es negativo, por lo que el lado izquierdo de la Ec 33 siempre deberá ser positivo. Entonces la entropía del estado normal siempre será mayor que la del estado superconductor $S_n > S_s$.

En este punto es conveniente resaltar que con argumentos termodinámicos aplicados a la variación del campo magnético crítico con la temperatura, podemos inferir que la entropía del estado superconductor es menor que la del estado normal; dicho en otras palabras, el estado superconductor es más ordenado que el estado normal, en el espacio de los momentos.

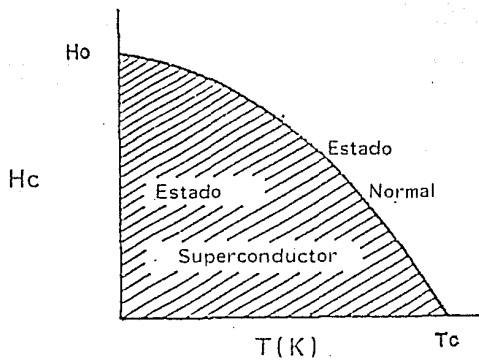


Fig. 7 Variación del campo magnético con la temperatura. (Ref 10).

Debido a que la entropía de los estados normal y superconductor debe ser la misma a cero absoluto, de la Ec 6 podemos deducir que como H_c es diferente de cero, dH_c/dT debe ser cero, (Fig. 8).

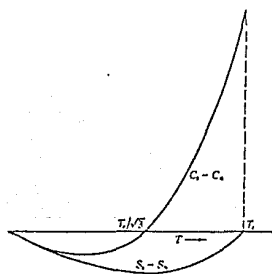


Fig. 8 Entropía y Calor específico del estado normal y superconductor. (Ref 6).

Otra variable de importancia termodinámica es el calor específico, que se define como:

$$C_p = VT(\partial S/\partial T)_p, V = \text{volumen de la muestra} \quad (34)$$

En un metal a bajas temperaturas, el calor específico contiene dos términos, uno proveniente de la red cristalina (bT^3) y otro de los electrones libres del metal (aT). Para un metal en su fase normal se tiene una ley del tipo:

$$C_{p_n} = aT + bT^3 \quad (35)$$

donde a y b son constantes. Sin embargo, si un superconductor es enfriado abajo de su temperatura crítica en ausencia de un campo crítico, se presenta un salto muy significativo en el valor del calor específico sin que haya aparición de calor latente, lo que muestra que la transición es de segundo orden, así la expresión para el estado superconductor es:

$$C_{p_s} = BT^3 \quad B = \text{constante} \quad (36)$$

De las variaciones del calor específico respecto a la temperatura se pueden obtener interesantes consecuencias termodinámicas (10), (Fig.8).

Utilizando la Ec 33 y la Ec 34, tenemos:

$$T_c (\partial S_n / \partial T) - T_c (\partial S_s / \partial T) = C_{p_n} - C_{p_s} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} &= -\mu_0 V_s T_c \partial (H_c dH_c / dT) / \partial T \\ &= -\frac{1}{2} \mu_0 V_s T_c \left[\frac{\partial^2 H_c^2}{\partial T^2} \right] \quad (38) \end{aligned}$$

Sustituyendo las Ecs 35 y 36 en la Ec 38:

$$-\frac{\partial^2 H_c^2}{\partial T^2} = [aT + (b-B)T^3] 2 / \mu_0 V_s T = 2 / \mu_0 V_s [a + (b-B)T^2] \quad (39)$$

integrando y considerando que para $T=0$ K, $dH_c/dT=0$:

$$-dH_c/dT = [aT + \frac{1}{3}(b-B)T^3]^2 / [\mu_0 V_s]^2 \quad (40)$$

Utilizando la Ec 33:

$$-\mu_0 V H_c dH_c / dT = S_n - S_s = -\mu_0 V_s \left[\frac{1}{2} dH_c^2 / dT \right] \quad (41)$$

Para $T=T_c$, $S_n - S_s = 0$, en la Ec 40 y Ec 39:

$$aT_c + 1/3(b-B)T_c^3 = 0 \rightarrow a = 1/3(B-b)T_c^2 \quad (42)$$

Sustituyendo la Ec 42 en la Ec 39:

$$-dH_c^2/dT = 2a/\mu_0 V_s [(T^3/T_c^2) - T] \quad (43)$$

Integrando igual que en la Ec 40:

$$H_c^2 - H_0^2 = (a/2\mu_0 V_s)(T^4/T_c^2) - aT^2/\mu_0 V_s \quad (44)$$

donde H_0 es el campo crítico a $T=0$ K y para $T=T_c$, $H_c=0$, por lo tanto:

$$a = 2\mu_0 V_s H_0^2/T_c^2 \quad (45)$$

Sustituyendo en la Ec 43:

$$\begin{aligned} H_c^2 - H_0^2 &= (T^4/T_c^2) H_0^2/T_c^2 - (2H_0^2/T_c^2) T^2 \\ H_c &= H_0 [1 - (T/T_c)^2] \end{aligned} \quad (46)$$

De las Ecs 35 y 46, concluimos que:

a) La forma de la curva de transición entre el estado normal y el estado superconductor es parabólica, lo que está de acuerdo con el experimento, ver (Fig. 7).

b) El coeficiente del término lineal en T de C_p puede deducirse de datos del estado superconductor.

1.5 TEORIA DE BARDEEN COOPER Y SCHRIEFFER (BCS).

1.5.1 LA INTERACCION DE FRÖHLICH (ELECTRON-FONON)

Un electrón libre (11) en una estructura cristalina periódica perfecta debería propagarse libremente sin ninguna atenuación; sin embargo, la perfecta periodicidad es destruida por vibraciones térmicas de los átomos. Esta desviación parcial de la periodicidad causa que

la función de onda tenga cierta probabilidad de ser dispersada. Así el electrón interactúa con la vibración de los átomos, a esta interacción se le llama interacción electrón-fonón.

En 1950 Fröhlich (12) puntualizó que la interacción electrón-fonón ofrecía un mecanismo para la atracción débil entre dos electrones. La (Fig. 9) muestra como un electrón atrae los iones positivos a su alrededor, esto incrementa ligeramente la densidad de iones positivos en la región intermedia del electrón. Otros electrones en su vecindad son atraídos hacia esa región por la alta densidad de carga positiva. Entonces los electrones son atraídos uno a otro vía el movimiento de los iones.

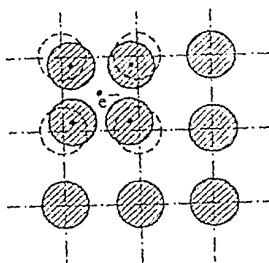


Fig. 9 Atracción de iones positivos por un electrón.
(Ref 11).

La (Fig. 10) muestra cómo se representa esta interacción, un electrón de vector de onda k_1 emite un fonón de vector de onda q y es dispersado a un estado con vector de onda k_1' tal que $k_1 = k_1' + q$. De la misma manera el fonón es absorbido por un segundo electrón que cambia su vector de onda de k_2 a k_2' . Ambos procesos conservan el momento entre los estados inicial y final del electrón.

$$k_1 = k_1' + q \quad k_2' = k_2 + q \quad \Rightarrow \quad k_1' + k_2' = k_1 + k_2 = K \quad (47)$$

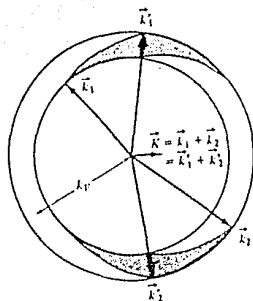


Fig. 10 El momento total K se conserva cuando los pares pueden dispersar solamente bajo otro estado de pares k dentro de la región sombreada. (Ref 11).

Notamos que mientras la energía se conserva entre los estados inicial y final, no es necesario que se conserve entre el estado inicial e intermedio (por ejemplo k_1 y k'_1+q) esto es porque hay una relación de incertidumbre entre la energía y el tiempo que toma la forma $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Si la vida media del estado intermedio es muy corta, entonces habrá una gran incertidumbre en su energía; la energía no necesitará ser conservada en el proceso de emisión (o absorción). La energía del primer electrón antes y después de dispersarse es \mathcal{E}_1 y \mathcal{E}'_1 respectivamente, otros cálculos muestran que esta interacción electrón-fonón produce una atracción entre los dos electrones solamente cuando $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}'_1 < \hbar \omega_q$ (energía del fonón).

La repulsión de Coulomb existe, pero la interacción electrón-fonón permite la posibilidad de una interacción atractiva neta entre electrones arriba del mar de Fermi.

Fröhlich sugiere que esta fuerza atractiva neta produce un estado base para los electrones que tienen una energía más baja que la fijada por el mar de Fermi. Este nuevo estado puede ser separado del estado normal por una brecha

de energía. Sin embargo, considerando un potencial atractivo, Fröhlich pudo explicar porque los mejores superconductores convencionales de alta T_c son los metales que presentan alta resistencia en el estado normal mientras que aquellos metales que presentan baja resistencia, tales como Cu, Ag y Au son los peores superconductores, es decir, mientras que la interacción electrón-fonón se espera permita una alta T_c , también permite una alta resistencia en el estado normal debido a la gran dispersión electrón-fonón. Más aún, si la interacción atractiva electrón-fonón involucra vibraciones de los átomos de la red, puede esperarse que la T_c dependa de la masa de los átomos. En el año de 1950 experimentos sobre isótopos de mercurio mostraron que $T_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$.

Esos experimentos mostraron que de algún modo, las vibraciones de la red juegan un importante papel para establecer el estado superconductor. Fröhlich mostró que la interacción electrón-fonón ofrece una energía potencial atractiva que puede ser más grande que la energía repulsiva de Coulomb y que algunos aspectos importantes de la superconductividad pueden ser comprendidos.

I.5.2 PARES DE COOPER

El siguiente paso crítico hacia la teoría microscópica de la superconductividad, fue publicado por Cooper en 1956 (13). Considerando $T=0$ K y el mar de Fermi fijo a una energía \mathcal{E}_F y un momento k_F , discutió que al ser dos electrones agregados a un metal, estos son forzados a ocupar estados con $k > k_F$ y asumiendo una interacción atractiva entre ellos, mostraba que pueden formar un estado enlazado con una energía total (cinética más potencial) menor que $2\mathcal{E}_F$.

Para examinar algunos de esos conceptos, consideremos primero el caso de dos electrones que no interactúan, cuyos

momentos son k_1 y k_2 .

La función de onda de dos electrones es:

$$\Theta(x_1, y_1, z_1, k_1, x_2, y_2, z_2, k_2) \quad (48)$$

esta función de onda puede ser expresada como el producto de dos funciones de onda de electrones:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, k_1) \text{ y } \psi(x_2, y_2, z_2, k_2) \quad (49)$$

Tomando la dependencia de momentos y olvidándonos de las complicaciones de la antisimetría de ψ , tenemos:

$$\Theta(k_1, k_2) = \psi(k_1) \psi(k_2) \quad (50)$$

Consideremos una interacción de atracción entre este par de electrones, (Fig. 11), después de un evento de dispersión la función de onda será:

$$\Theta(k'_1, k'_2) = \psi(k'_1) \psi(k'_2) \quad (51)$$

donde el momento total de los electrones se conserva:

$$k'_1 + k'_2 = k_1 + k_2 = K \quad (52)$$

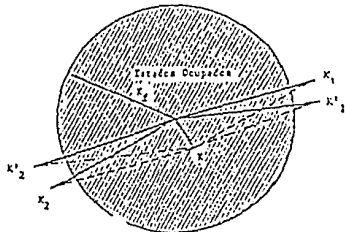


Fig. 11 Interacción de atracción entre un par de electrones.

(Ref 6)

Asumiendo que la interacción atractiva es del tipo electrón-fonón, podemos decir que es importante solamente para $\xi_1 - \xi'_1 < \hbar\omega_D$, donde ξ_1 y ξ'_1 están por arriba de ξ_F .

Considerando la energía calculada para un electrón libre ($\mathcal{E}=\hbar^2 k^2/2m$) y tomando en cuenta que $\Delta\mathcal{E}=\hbar\omega_D$, podemos encontrar que k_1 y k_1' están dentro de un intervalo $\Delta k=m\omega_D/\hbar k_F$. El número de pares de electrones que satisfacen todas esas condiciones, es proporcional al área sombreada (Fig. 12). De la parte espacial de la función de onda, cálculos más detallados muestran que la interacción es mayor para electrones con espines opuestos, físicamente eso surge porque los electrones con espines opuestos tienen mayor probabilidad de permanecer cerca.

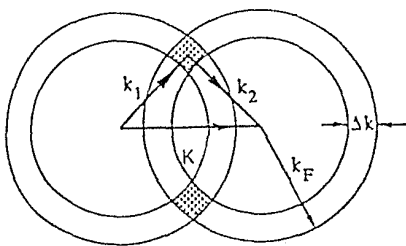


Fig. 12 El intervalo sombreado muestra el número de pares de electrones posibles de formarse. (Ref 11).

I.5.3 FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA BCS.

Las bases de la teoría microscópica de la superconductividad fueron dadas en el año de 1957 con el artículo publicado por Bardeen, Cooper y Schrieffer (14), dicha teoría está basada en la existencia de una interacción atractiva neta V entre electrones en un estrecho intervalo de energía cerca de la superficie de Fermi. Esta produce un estado base separado de los estados superiores de energía por una brecha de energía. La interacción atractiva forma estados enlazados de dos electrones en el espacio de momentos, llamados pares de Cooper. La teoría BCS propone la formación de los pares de Cooper vía un potencial atractivo $V(\omega)$ electrón-electrón. La forma más sencilla es tomar

$V(\omega)=V$, para energías de los electrones dentro de un intervalo de energía $E_F \pm E_D$ de la energía de Fermi y $V=0$ más allá de este intervalo. Entonces E_D es la energía límite que en el caso de un mecanismo de fonón es igual a la energía de Debye $k_B e_D$ característica de las vibraciones de la red, donde e_D es la temperatura de Debye.

I.5.4 PREDICCIONES DE LA TEORIA BCS:

Algunas de las predicciones de la teoría de BCS (15) son:

Temperatura Crítica: BCS calcula T_c , encontrando:

$$k_B T_c = 1.14 \bar{\omega}_q \exp(-1/g(\xi_F)U_0) \quad (53)$$

donde $\bar{\omega}_q$ es la energía promediada a través de todos los fonones importantes para la interacción electrón-fonón. $g(\xi_F)$ es la densidad de estados electrónicos de la energía de Fermi para un metal normal y U_0 es el elemento de matriz de la interacción atractiva electrón-fonón.

Brecha de energía (2Δ): La brecha de energía, dada por 2Δ para 0 K, es denotada por $2\Delta_0$; BCS encuentra:

$$2\Delta_0 = 4 \bar{\omega}_q \exp(-1/g(\xi_F)U_0) \quad (54)$$

Tomando la razón de las ecuaciones (53) y (54) tenemos:

$$2\Delta_0/k_B T_c = 3.5 \quad (55)$$

También calcula la dependencia de la brecha de energía, 2Δ con la temperatura:

$$\Delta/\Delta_0 = \tanh(T_c \Delta/T\Delta_0) = 1.74 (1-T/T_c)^{\frac{1}{2}}, \quad (56)$$

para $T \leq T_c$, ver (Fig. 11).

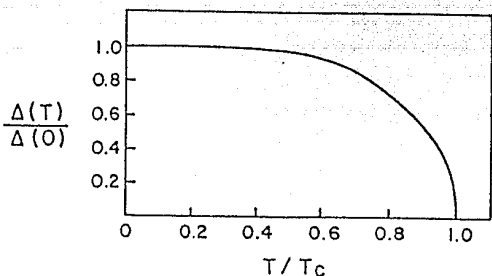


Fig. 11 Gráfica de la variación de la brecha de energía contra la temperatura normalizada a T_c . (Ref 11).

Campo magnético crítico: BCS también calcula la dependencia de H_c con la temperatura, la (Fig. 5) muestra el resultado de BCS comparada con resultados experimentales. Para bajas temperaturas ($T \ll T_c$) donde la brecha tiene poca dependencia con la temperatura, se encuentra:

$$H_c = H_0 [1 - 1.07(T/T_c)^2] \quad (57)$$

Capacidad calorífica: Hay una discontinuidad en la contribución electrónica para el calor específico, (Fig. 12)

$$(C_n - \gamma T_c) / \gamma T_c = 1.43 \quad (58)$$

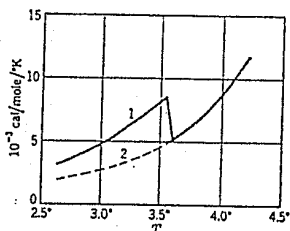


Fig. 12 Gráfica de capacidad calorífica contra temperatura para el estado normal y superconductor. (Ref 11).

Longitud de penetración: BCS calcularon la longitud de penetración magnética y su dependencia con la temperatura, el análisis fue dado por London, (Fig. 3), su valor es:

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = (c^2 m / 4\pi n e^2)^{\frac{1}{2}} = \lambda \quad (57)$$

$\lambda = \lambda_0 / (1-t^4)$; $t=T/T_c$ donde a bajas temperaturas $\lambda \sim \lambda_0$.

1.6 EFECTO DE IMPUREZAS NO MAGNETICAS SOBRE SUPERCONDUCTORES CONVENCIONALES

Serin, Lynton y colaboradores (6) investigaron el efecto de varios solutos sobre las propiedades superconductoras de Sn, In y Al. De ello establecieron que para bajas concentraciones de impureza, la T_c decrece linealmente con el recíproco del trayecto libre medio electrónico l , siendo l una medida de la concentración de impureza, independiente de la naturaleza del soluto; dichos resultados son mostrados en la (Fig. 13). La disminución inicial de T_c con la concentración de impureza, se creía debida al cambio en la densidad de estados y al cambio en la concentración de electrones.

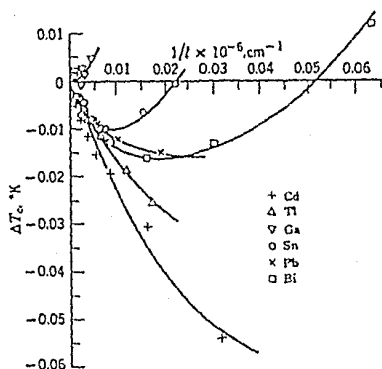


Fig. 13 Efecto de impurezas no magnéticas sobre la temperatura de transición de Indio. (Ref. 6).

Para grandes concentraciones de soluto, las curvas de la temperatura crítica contra concentración se presentan en dos grupos. Para solutos que tienen una valencia negativa más alta que el solvente la T_c empieza a incrementarse. Para solutos que tienden a reducir el número promedio de electrones de valencia la T_c decrece con un incremento en la concentración; resultados que concuerdan con las reglas de Matthias para la dependencia de la temperatura crítica con la valencia para elementos superconductores no de transición.

I.7 SUPERCONDUCTORES CONVENCIONALES CON IMPUREZAS MAGNETICAS: Aleaciones de Elementos de Transición y Tierras Raras.

Matthias y sus colaboradores (Matthias 1960) mostraron la dependencia periódica de T_c con la densidad electrónica, (Fig.14).

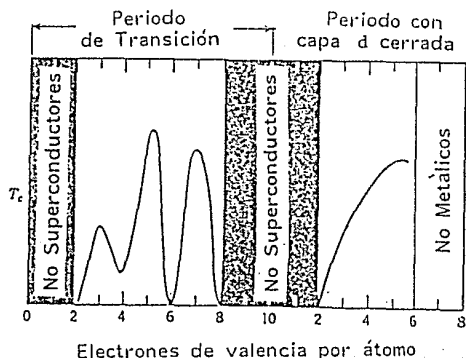


Fig.14 Variación de la temperatura crítica con el número promedio de los electrones de valencia. (Ref 5).

La temperatura crítica de cualquiera de los elementos de la columna IV que tienen una temperatura crítica mínima

de acuerdo a la (Fig.14), puede ser incrementada al formar una aleación con elementos no magnéticos de la columna VIII. Por ejemplo, la temperatura crítica del elemento de la columna IV, Ti , puede ser incrementada en un orden de magnitud por la adición del elemento de la columna VIII Ru . Ese y otros resultados indican una T_c máxima para elementos de transición con electrones de valencia 3, 5 y 7 por átomo y un mínima para 2, 4, 6 y 8.

Además, se encuentra que la adición de Fe en Ti , incrementa la T_c más efectivamente que la adición de Ru (Fig. 15). Sin embargo, el Fe y Ru están en la misma columna VIII y por lo tanto tienen el mismo número de electrones en su capa exterior. Este efecto extra sobre la T_c es presumiblemente debido al momento magnético de sus electrones en la capa d . Para aleaciones de Mo e Ir con Fe , este último tiende a suprimir fuertemente la T_c .

El mismo Matthias y sus colaboradores, encontraron que la adición de pequeñas cantidades de otros elementos de tierras raras en La bajan la T_c . Por otro lado (Fig. 16) muestra el efecto de adición de Gd a La y su transformación a ferromagnético para altas concentraciones de Gd . Este tipo de ferromagnetismo es llamado ferromagnetismo diluido.

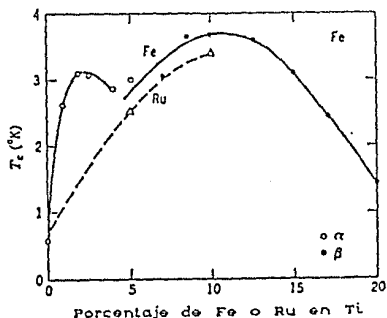


Fig. 15 Temperaturas de transición superconductoras para soluciones sólidas de Fe o Ru en Ti. (Ref 5).

Mientras en el ferromagnetismo ordinario como el exhibido en Fe y Ni, los momentos magnéticos son orientados paralelos uno a otro por interacción directa con sus vecindades, en el ferromagnetismo diluido el acomplamiento entre los espines es debido al efecto de los electrones de conducción. Se cree que para una concentración aproximada del 1% de Gd el La presenta superconductividad y ferromagnetismo para temperaturas abajo de 0.5K, (Fig. 16).

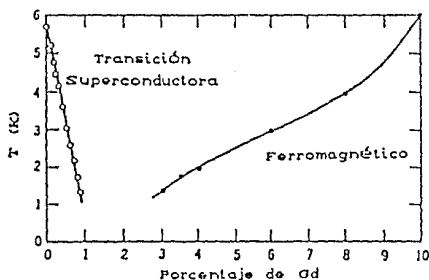


Fig. 16 Temperatura de transición superconductora ferromagnética para soluciones sólidas de Gd en La. (Ref. 6).

Suhl y Matthias (6) trataron el problema general de la disminución de T_c debido a la presencia de impurezas magnéticas por extensión del argumento de Herring (6) que en base a la correlación que existe entre la pendiente de la caída inicialmente lineal de T_c y el tamaño de los momentos localizados de las impurezas, proponía que el hamiltoniano que describía la interacción entre los átomos de impureza y los electrones de conducción es de la forma:

$$U = U_1 \rho_3 + U_2 S \cdot \alpha \quad (58)$$

donde el primer término es el potencial de dispersión de la impureza mientras que el segundo término es la llamada interacción de intercambio y S denota el operador spin del momento magnético localizado. Sin embargo ignoraron pequeños cambios en los elementos de la matriz de interacción (V), y como resultado de su predicción obtuvieron ($\partial T_c / \partial c \rightarrow 0$), que

para muy pequeñas concentraciones es erróneo.

Abrikosov y Gor'kov (19) mostraron que para concentraciones suficientemente altas de impurezas paramagnéticas, la superconductividad es destruida completamente. En particular, ellos puntualizan la existencia de un intervalo de concentración, justo antes de la destrucción de la superconductividad, donde hay una densidad finita de estados con energía de excitación cero aunque el metal posea una conductividad infinita; esto muestra que la brecha de energía no es esencial para la superconductividad.

CAPITULO II

SUPERCONDUCTIVIDAD EN COMPUESTOS CERAMICOS DEL TIPO 1:2:3

II.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

DE COMPUESTOS SUPERCONDUCTORES TIPO 1:2:3

Un buen punto de inicio para discutir la estructura cristalina de los óxidos superconductores, es el estudio de la estructura perovskita. En su forma ideal, las perovskitas se describen por la fórmula generalizada ABX_3 y tienen una estructura cúbica, compuesta de tres elementos químicos diferentes (A, B y X) presentes en una proporción (1:1:3), los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa).

El catión A -el mayor de las dos clases de metales-está en el centro del cubo, los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios. (Fig.1).

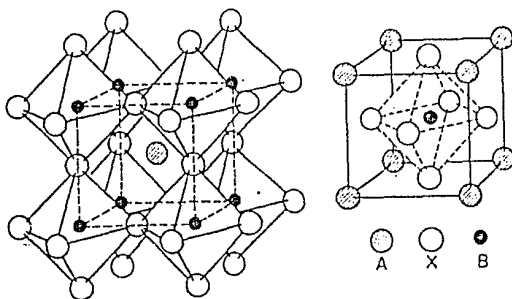
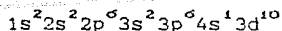


Fig. 1 Perovskita ABX_3 Ref(21)

Como es de nuestro interés conocer la química de los óxidos superconductores basados en cobre, iniciaremos por mencionar algunas características químicas del cobre (22,23).

La configuración electrónica del cobre es:



Presenta tres estados de oxidación +1, +2, +3; para Cu^{I} la configuración electrónica externa es $3d^{10}$. Forma complejos con coordinación dos y tres representados por una geometría lineal y plano trigonal respectivamente. El Cu^{II} con su configuración electrónica externa $3d^9$, tiene coordinación cuatro, cinco y seis; su geometría es plana cuadrada, pirámide cuadrangular y octaédrica. Esta última puede estar distorsionada debido al efecto Jahn-Teller, en el cual cuatro ligandos del plano cuadrado se localizan a igual distancia del átomo metálico y los otros dos se encuentran a una mayor distancia arriba y abajo de ese plano cuadrado. El Cu^{III} cuya configuración externa es $3d^0$ presenta una coordinación seis y una geometría octaédrica, (Fig. 2).

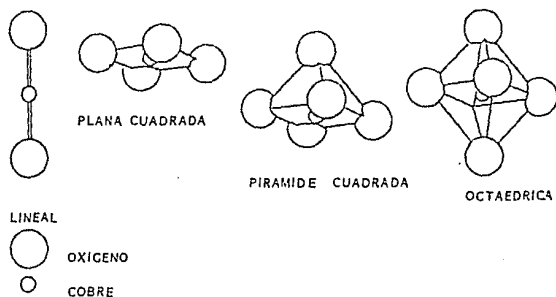


Fig. 2 Geometría de coordinación para los diferentes estados de oxidación del cobre (Ref 22).

Para materiales basados en cobre, la estructura perovskita puede ser considerada como un apilamiento de capas alternas de CuO_2 y AO , donde A representa el ion más grande (24).

Las capas CuO_2 tienen la geometría básica de un arreglo de octaédros de Cu y O: CuO_4 . Dichas unidades de CuO_4 pueden estar aisladas como en Bi_2CuO_4 , o compartir esquinas o ejes para formar estructuras infinitas, las cuales tienden a ser de cadenas o capas (o ambas). La capa AO presenta la misma coordinación que CuO_2 , donde cada oxígeno está enlazado a cuatro átomos del tipo A, resultando una estequiometría AO. La longitud del enlace A-O es aproximadamente $2^{\frac{1}{2}}$ veces la de Cu-O. Para apilamientos sucesivos de arreglos AO- CuO_2 , en la cual el oxígeno de la capa AO está arriba del cobre de la capa CuO_2 , la secuencia de apilamientos es $\text{CuO}_2\text{-AO-CuO}_2\text{-AO-...}$, (Fig. 3).

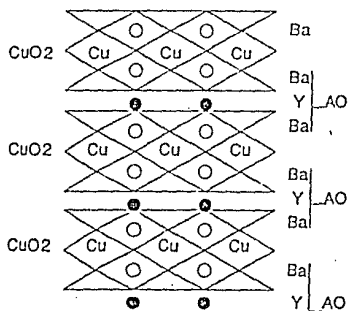


Fig. 3 Apilamientos de arreglos AO- CuO_2 .

Este apilamiento está presente en los diversos compuestos superconductores basados en cobre, aunque con diferencias en la secuencia de apilamientos y en la presencia de vacancias ordenadas de oxígeno en las capas de AO o CuO_2 .

La descripción estructural de las fases $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R= Tierras raras e Y) es mejor comprendida examinando el caso más cercano a la estructura perovskita ideal, esto es: $\delta=1$ (25). Este compuesto es aislante, sus estados de

oxidación pueden ser expresados como $R^{III}Ba_2^{II}Cu_3^{II}Cu^I O_6$ y su estructura ser vista como una infinidad de capas CuO_2 conectadas por columnas $O-Cu^I-O$ con Cu^I en coordinación lineal. El oxígeno (O_4) de esas columnas inducen una coordinación cinco a las capas de $Cu(2)$, siendo la distancia $Cu(2)-O_4$ para esta coordinación más grande que para una coordinación cuatro. (Fig. 4).

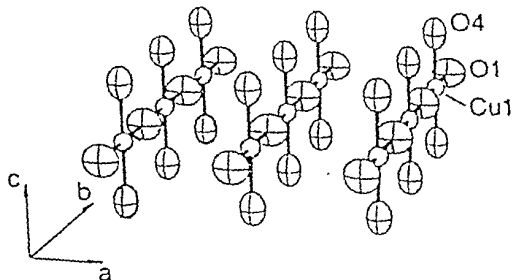


Fig. 4 Plano basal de la estructura tetragonal ($\delta=1$).

Cuando oxígeno adicional se difunde en la fase $RBa_2Cu_3O_6$, se presenta un ordenamiento en el eje b, con menos del 15 % de ocupación en los sitios de oxígeno cercanos a $Cu(1)$ (26), (Fig. 5).

Dos factores contribuyen a dicho ordenamiento, la repulsión electrostática entre iones de oxígeno y la preferencia de Cu^{II} para formar una coordinación cuatro.

Dos tipos de ordenamiento de oxígeno adicional son posibles; ordenamiento intracadenas de vacancias de oxígeno y ordenamiento intercadenas de cadenas completamente oxidadas.

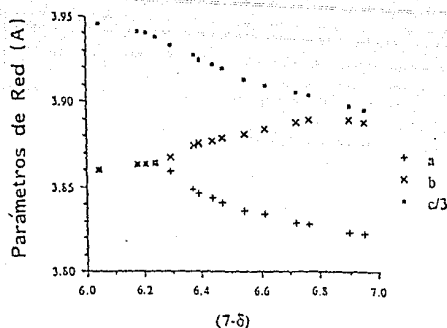


Fig. 5 Variación de los parámetros de red contra concentración de oxígeno (Ref 26).

Para una composición de $\delta=0.5$ el ordenamiento intracadena sobre el eje b se ilustra en la (Fig. 6).



Fig. 6 Ordenamiento intracadena para $\delta=0.5$ sobre el eje b. (Ref 26)

Esta doble periodicidad en el ordenamiento a través de eje b también es probable a través del eje a; los átomos de Cu^{I} pueden ser uniformemente oxidados a Cu^{II} y estar enlazados únicamente a tres átomos de oxígeno (26), ver (Fig. 7).

El ordenamiento intercadenas para $\delta=0.5$ es ilustrado en la (Fig. 8) donde se evidencia una periodicidad solamente a través del eje a. Esto involucra una desproporción de los iones de Cu^{I} a Cu^{III} con coordinación dos y cuatro respectivamente dentro de la cadena.

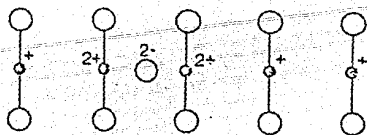


Fig. 7 Oxidación de los átomos de $\text{Cu}(1)$ a $\text{Cu}(2)$ en el plano basal (Ref 26).

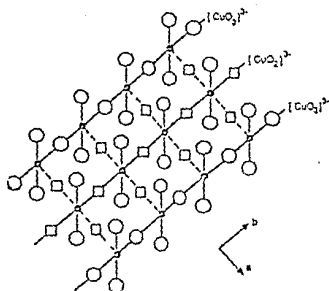


Fig. 8 Ordenamiento intercadenas para $\delta=0.5$ sobre el eje a . (Ref 26)

Esos resultados demuestran que las composiciones intermedias entre $\delta=0$ y $\delta=1$ no pueden ser caracterizadas solamente por dos estados de oxidación del cobre $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{III}}$ ó $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$ (para $0 < \delta < 0.5$ y $0.5 < \delta < 1$ respectivamente). Esta aparente desproporción de Cu^{II} bajo Cu^{III} y Cu^{I} puede ser explicada por el método de preparación: las regiones cercanas a la superficie de las partículas pueden ser más fácilmente oxidadas a $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{III}}$ durante el templeado, que aquellas localizadas en el centro de los cristales $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$. Tal distribución de las diferentes regiones puede ser también aplicada a la fase ortorrómbica superconductor, y especialmente a aquella observada por Cava et al (29) de contenidos de oxígeno más bajos que $\delta=0.5$, tal que la formulación $\text{RBa}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-\delta}$ puede ser mejor entendida en la forma $\text{RBa}_2[\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{III}}\text{O}_7]_{1-\delta}[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}_8]_{\delta}$.

Los estados de oxidación para $\delta=0$ pueden ser escritos como $\text{RBa}_2\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}_7$. Así, como aproximación, podemos decir que el cobre en las capas permanece como Cu^{II} y en las cadenas como Cu^{III} .

Como anteriormente se había mencionado, la adición de oxígeno en la fase $\delta=1$ induce una transición a $\delta=0$, como lo confirman análisis de difracción de neutrones (27). Así también, la reducción de oxígeno en la fase $\delta=0$ induce la transición inversa que es acompañada por un desplazamiento gradual de la posición de oxígeno O_4 hacia las cadenas de $\text{Cu}(1)$, (Fig.9). Esto induce cierta reducción en la corrugación de la capa de CuO_2 , ya que la posición vertical de Cu^{II} se incrementa mientras que las posiciones de O_2 y O_3 permanecen invariables y la posición del Ba se desplaza hacia la capa de CuO_2 .

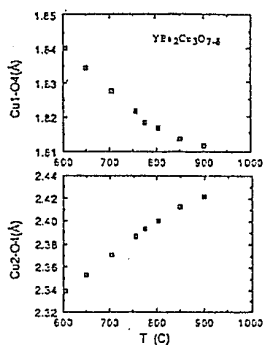


Fig. 9 Gráfica de la variación de la posición del átomo O_4 respecto a $\text{Cu}(1)$ y $\text{Cu}(2)$ con la temperatura (Ref 29).

Debido a este desplazamiento gradual en la posición del oxígeno O_4 , la longitud de enlace $\text{Cu}(1)-\text{O}_4$ tiende sistemáticamente a ser más corta. Cualitativamente este acortamiento de enlace puede ser entendido como una compensación a la reducción en las coordinación de $\text{Cu}(1)$,

así como a la disminución de la ocupación de sitios de O_1 . Esta reducción de la longitud de enlace $Cu(1)-O_4$ es acompañada por una expansión de la distancia $Cu(1)-Cu(2)$. El efecto de estas variaciones en los enlaces de $Cu(1)$ con O_4 y $Cu(2)$, es reducir el acoplamiento entre cadenas y capas de CuO_2 .

Entonces podemos decir que el enlace que involucra el átomo O_4 en la estructura, implica una conexión electrónica entre cadenas y capas de CuO_2 ; esta conexión es manifestada en la evolución observada de la resistividad cuando el contenido de oxígeno es reducido, (Fig. 10).

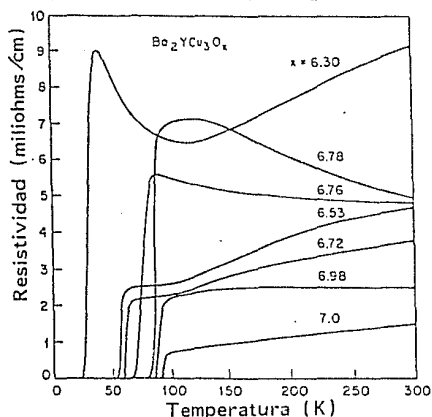


Fig. 10 Gráfica de resistividad contra temperatura para diferentes concentraciones de oxígeno (Ref 29).

II.2 MODELO ESTRUCTURAL DE PEROVSKITAS DEFICIENTES DE OXIGENO CON VALENCIA MIXTA

Si se asume que en el compuesto $YBa_2Cu_2^{II}Cu^{III}O_7$ todos los átomos de oxígeno están en el estado de oxidación -II y el Ba e Y en sus usuales estados +II y +III, tenemos que el estado medio de oxidación de los átomos del cobre es 2.33; equivalente a dos átomos de Cu^{II} por un átomo de Cu^{III} .

Las posiciones a ocupar por Cu^{II} y Cu^{III} en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presenta tres posibilidades: la primera es que Cu^{II} ocupe los sitios plano cuadrado y que Cu^{II} y Cu^{III} ocupen los sitios de coordinación cinco, el segundo es que Cu^{III} ocupe los sitios plano cuadrado y Cu^{II} los sitios cuadrados piramidales, mientras que el tercero es que ambos sitios sean ocupados azarosamente por Cu^{II} y Cu^{III} .

Se sabe que Cu^{III} posee una configuración electrónica $3d^8$ idéntica a la del Ni^{II} , cuya coordinación es conocida porque forma muchos complejos de coordinación plana cuadrada. Sin embargo, si la valencia mixta $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{III}}$ es concebida como una deslocalización de huecos a través de una red de cobre-oxígeno, las observaciones hechas por Bianconi y Baudalet (27) a través de espectroscopía de absorción de R-X, indicando una configuración $3d^{\text{p}}\text{L}$ (L=hueco ligando), que corresponde al desplazamiento del hueco de oxígeno en lugar de $3d^8$ asociado a Cu^{III} , están de acuerdo con la química cristalina. Así Cu^{III} puede ser denotado como $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}^{-1}$ (equivalente a $3d^{\text{p}}\text{L}$).

La habilidad de los óxidos superconductores de cobre para intercalar y desintercalar oxígeno implica que el contenido de Cu^{III} depende del método de preparación, especialmente de la temperatura y la presión. El compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es un ejemplo de la influencia del contenido de oxígeno sobre la temperatura crítica de la fase ortorrómbica: la mayoría de los resultados al respecto no coinciden debido al método de sinterización.

Está bien establecido que la T_c decrece drásticamente desde 90K para $\delta=0$ hasta 22K para $\delta=0.6$. Mediante un tratamiento térmico en presencia de una atmósfera de Ar, el compuesto $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presenta una estructura tetragonal, para la cual $\delta=0.93$; tal muestra no es superconductora pero

si semiconductor.

Santoro et al (30) proponen dos modelos para la estructura $YBa_2Cu_3O_6$, que contiene dos átomos de Cu^{II} y un átomo de Cu^I para mantener la neutralidad.

En el primer modelo, (Fig. 11a) no se presentan los oxígenos de O_4 reduciendo así el número de coordinación alrededor de Ba ; los átomos de cobre ahora están rodeados por cuatro átomos de oxígeno.

En el segundo modelo, (Fig. 11b) los sitios de O_1 se encuentran vacantes reduciendo la coordinación de Cu^I a 2 mientras y permitiendo a los átomos de Cu^{II} una coordinación cinco. Los resultados de Santoro favorecen este segundo modelo.

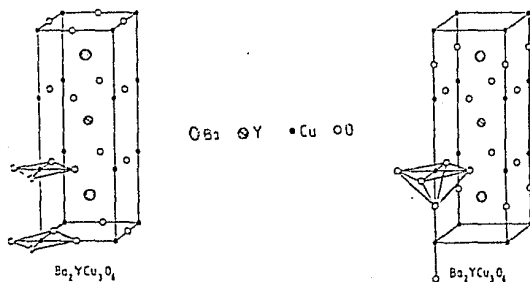


Fig. 11 (a) Primer modelo estructural para el compuesto $YBa_2Cu_3O_6$. (b) Segundo modelo (Ref 30).

En vista de ello se puede proponer un modelo para el comportamiento redox en el compuesto $RBa_2Cu_3O_{7-s}$ para $0 < s < 1$.

Para $s=0.5$ todos los átomos de cobre están en el estado de oxidación +II, con las dos terceras partes en los sitios de $Cu(2)$ rodeados por cinco átomos de oxígeno y un tercio en los sitios de $Cu(1)$ coordinado a dos átomos en los sitios

de O4 y cuatro átomos en los sitios de O5 y O1.

Con esta estequiometría del oxígeno, una transición estructural de tetragonal-ortorrómbica puede ocurrir, involucrando desplazamientos de oxígeno de los sitios O5 a sitios O1, y una transición de comportamiento semiconductor a superconductor. Más aún, el oxígeno ganado toma un valor máximo de O_7 , la T_c se incrementa a 90K y gran proporción de átomos de cobre en los sitios Cu(1) son oxidados de estados de oxidación +II a +III; la coordinación plana cuadrada tiende entonces a generarse conforme se incrementan los sitios O1, dejando los sitios O5 vacantes, (Fig. 12a) y (Fig.12b).

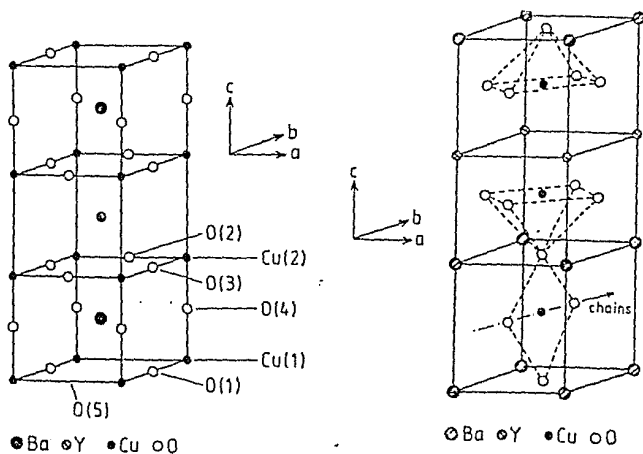


Fig. 12 (a) Estructura ortorrómbica ($\delta=0$) para el compuesto superconductor $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. (b) Misma estructura con átomos de Ba en las esquinas de la celda unidad (Ref 30).

II.3 ESTEQUIOMETRIA DEL OXIGENO

La fase $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es llamada perovskita deficiente de oxígeno porque solamente presenta siete unidades de oxígeno por fórmula de los nueve requeridos para

una perovskita ideal. El sistema para $0.04 \leq \delta \leq 1.00$ presenta una estructura tetragonal en el límite $\delta=1$ y una estructura ortorrómbica en el límite ideal $\delta=0$, (Fig. 13).

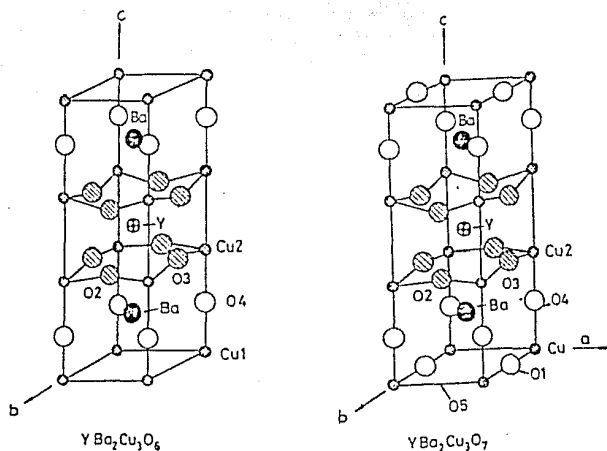


Fig. 13 Estructura tetragonal ($\delta=1$) y ortorrómbica ($\delta=0$) para el compuesto superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Ref 26).

Variando la temperatura en el intervalo de $350-950^\circ\text{C}$ y la presión parcial de oxígeno entre 0-1 atm, es posible fijar la concentración de oxígeno en composiciones dentro del intervalo $\delta=0.04$ a $\delta=1$. Para estas concentraciones el oxígeno es rápidamente insertado o removido de los sitios de Cu(1) para temperaturas por arriba de 350°C , a temperatura ambiente el contenido de oxígeno permanece prácticamente constante (26).

El intervalo de composiciones de oxígeno $0.04 \leq \delta \leq 1$ se ha monitoreado a temperatura ambiente, la estructura que se encuentra cambia lentamente con la concentración de oxígeno a través de una transición ortorrómbica a tetragonal. Por difracción de R-X se ha demostrado que dicha transición ocurre alrededor de una temperatura de 740°C y 1 atm de

presión de oxígeno, ver (Fig. 14).

Para bajas concentraciones de oxígeno ($\delta=1$ a $\delta=0.73$), el oxígeno insertado ocupa posiciones sobre el eje b en la estructura tetragonal; para altas concentraciones ($\delta=0.73$ a $\delta=0$) el oxígeno está ordenado sobre el eje b en la estructura ortorrómbica (26).

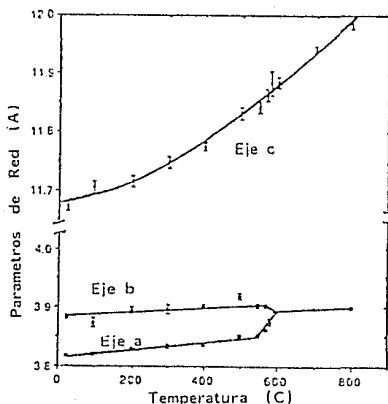


Fig. 14 Gráfica de la variación de los parámetros de red contra temperatura (Ref 26).

Al elevar la temperatura a la composición $\delta=0.04$ en atmósfera de aire u oxígeno, ésta pierde oxígeno, sin embargo la composición $\delta=1$ absorbe inicialmente oxígeno. El enfriamiento lento de la muestra $\delta=1$ desde 920°C permite recuperar oxígeno; sin embargo, no es el suficiente para lograr una concentración ideal de $\delta=0.04$. La (Fig. 15) ilustra el cambio de peso debido a la absorción de oxígeno o calentamiento de una muestra con $\delta=0.82$ bajo presión de 1 atm de oxígeno.

Por otro lado, la T_c no varía lentamente con la concentración de oxígeno. Cava et al (29), muestran que la T_c varía escalonadamente desde los 90 K para $\delta=0.04$ hasta 60 K en la vecindad de $\delta=0.33$ y para bajas temperaturas 20 K

abajo de $\delta=0.5$.

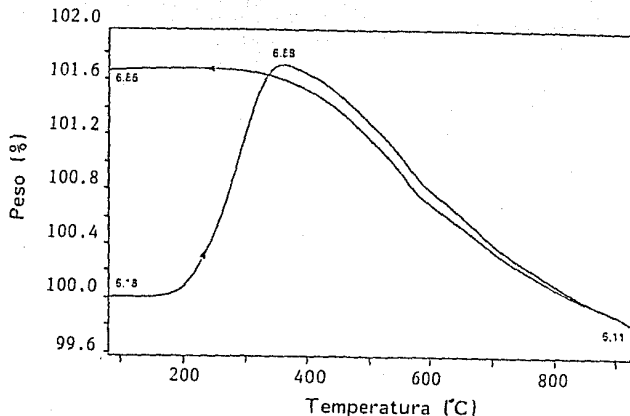


Fig. 15 Gráfica de TGA para la composición $\delta=0.82$. (Ref 20)

Las transiciones son claras y amplias para composiciones intermedias, la resistividad a temperatura ambiente es baja en el centro de la meseta, (Fig. 16). Esos datos indican claramente la presencia de un ordenamiento adicional no detectable con difracción de neutrones o R-X.

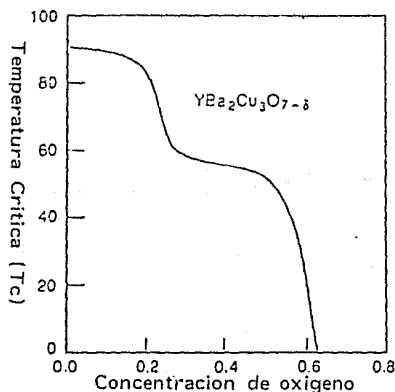


Fig. 16 Variación de la temperatura crítica contra la concentración de oxígeno. (Ref 20).

II.4 EFECTO DE IMPUREZAS MAGNETICAS Y NO MAGNETICAS EN COMPUESTOS SUPERCONDUCTORES 1:2:3.

Históricamente, el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es importante porque fue el primer material con una T_c más alta que 77K (el punto de ebullición del nitrógeno líquido). Recientemente se ha obtenido la T_c más alta para este compuesto ($T_c \sim 107K$) a presiones muy altas. Para compuestos superconductores basados en Bi , la máxima T_c alcanzada es de 110K y para basados en Tl una máxima de 125K.

La característica común de esos compuestos de alta T_c es la valencia del Cu , que está centrada alrededor de 2 y puede ser monitoreada químicamente. Por lo que el Cu puede ser oxidado (la valencia tiende a ser más grande que 2) o reducido (la valencia es menor que 2) por inclusión o removimiento de oxígeno respectivamente o a través de sustituciones catiónicas (31).

El compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ contiene planos de CuO_2 y cadenas de CuO presentes en dos sitios cristalográficamente diferentes, el cobre situado en los planos, es denotado Cu^{II} y el de las cadenas Cu^I , (Fig. 17).

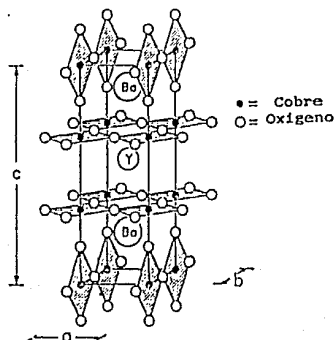


Fig.17 presentación de los planos y cadenas de cobre-oxígeno en el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. (Ref 31).

Basados en la observación de que el cobre en superconductores de alta T_c presentan una valencia promedio mayor que dos, es de pensar que tal valor es importante para la superconductividad. Así, estudios con sustituciones catiónicas pueden permitirnos entender el comportamiento electrónico de esos nuevos materiales.

Las sustituciones catiónicas en el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ las podemos dividir en dos clases: aquellas que se llevan fuera de las capas de CuO_2 y las que se presentan dentro de ellas (32).

a) SUSTITUCIONES CATIONICAS FUERA DE LAS CAPAS DE CuO_2 :

Se ha encontrado que sustituciones de Y por lantánidos, excepto *Ce, Pr* y *Tb* producen materiales superconductores con características muy similares al compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. También se ha observado que cuando el radio iónico del sustituyente tierra rara se incrementa, hay un ligero incremento en la temperatura de transición (34), (Fig. 18).

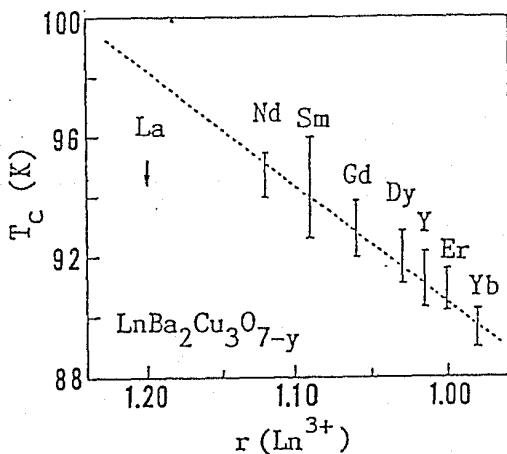


Fig. 18 Gráfica de radios iónicos de tierras raras contra temperatura de transición. (Ref 39).

Page et al (35) notan que el efecto principal de la sustitución por tierras raras es el cambio en la longitud de enlace que involucra el ion de tierra rara y el Cu^{II} , ver (Fig. 19). Al comparar esa longitud con la de Ba-Cu^{I} , vemos que esta última permanece constante para la serie de sustituciones con elementos de tierras raras. Esto sugiere que esas sustituciones tienen poco efecto sobre la subestructura formada por las cadenas y planos de cobre-oxígeno que rodean a los iones Ba. El hecho de que compuestos $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R =tierras raras) tengan temperaturas similares de transición, independientemente del comportamiento magnético, indica que el papel de las tierras raras es solamente formar el soporte de la estructura cristalina. Por otro lado, la anterior dependencia de la T_c con el radio iónico puede ser relacionado con la forma en que la oxigenación o desoxigenación toman parte en los sitios de Cu^{I} .

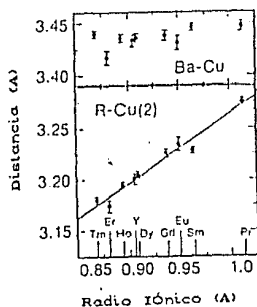


Fig. 19 Gráfica de longitud de enlace entre ion de tierra rara y $\text{Cu}(2)$ contra radio iónico de esos elementos. (Ref 31).

b) SUSTITUCIONES CATIONICAS DENTRO DE LAS CAPAS DE CuO_2

Se creía que las cadenas de Cu-O sobre la capa de Cu^{I} eran esenciales para la superconductividad ya que era fuertemente suprimida por la deficiencia de oxígeno en las

capas de Cu^{I} . Sin embargo, sustituciones de Fe y Co en las capas de CuO_2 muestran, a través de estudios por difracción de R-X, una transición ortorrómbica-tetragonal (36) dentro de un intervalo de composiciones $0.05 < x < 0.1$, (Fig. 20a), siendo la estructura tetragonal superconductora. Sustituciones con Ni y Zn por otra parte mantienen la estructura ortorrómbica, sugerida por la sustitución de los iones de cobre con estado de oxidación 2+, (Fig. 20b). Sin embargo estudios por difracción de neutrones muestran que el Zn y el Ni ocupan preferentemente los sitios de Cu(1) y Cu(2). La existencia de esta fase tetragonal superconductora permite argumentar que las capas de CuO_2 son las más importantes para la superconductividad. Los sistemas de Tl y Bi confirman este punto de vista, ya que ambos sistemas presentan superconductividad y capas de CuO_2 más no cadenas de Cu-O.

Análisis de Iodometría y Termogravimetría en muestras impurificadas con Ni y Zn muestran que el contenido de oxígeno no cambia mucho respecto al compuesto sin impurificar. En muestras impurificadas con Co y Fe el contenido de oxígeno se incrementa ligeramente conforme aumenta la concentración de impureza. Mediciones de Termopotencia y efecto Hall sobre compuestos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-5}$ con $x = \text{Co}, \text{Ni}$ muestran una gran diferencia en las propiedades de transporte. Mientras que el número de Hall (densidad de portadores): $n = V/R_H$ (V es el volumen de la celda unidad y R_H la resistividad Hall) se ve poco afectado por la sustitución de Ni, para sustituciones con Co ese decrece en forma exponencial.

La transición O-T presentada en compuestos impurificados con Fe ha tratado de ser explicada por varios investigadores, por ejemplo Takayama-Muromachi et al (37) proponen que esta es causada por la preferencia de los iones de Fe a ocupar los sitios de Cu(1). Para ser coordinado

octaedralmente el ion Fe en el sitio Cu(1) requiere dos iones de oxígeno extra, tales iones de oxígeno extra de acuerdo a esos autores distorsionan las cadenas de Cu O y causan una simetría tetragonal promedio, sin embargo se necesitan alrededor del 20% de los sitios de Cu(1) ocupados arbitrariamente por iones de impureza para explicar la transición, en contradicción a las concentraciones críticas encontradas experimentalmente de 2-3% para el caso de Fe.

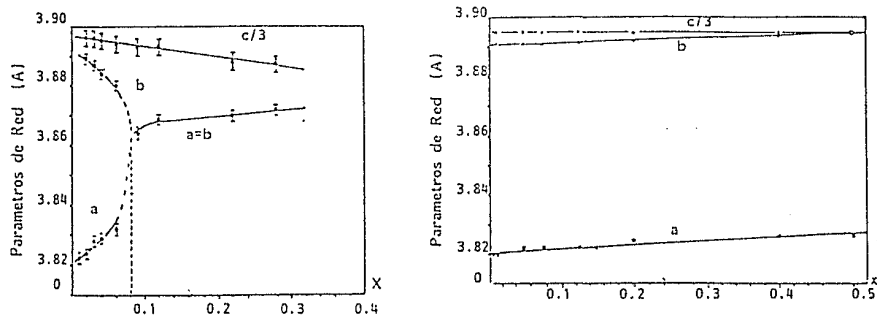


Fig. 20 (a) Transición Ortorrómica-Tetragonal presente en compuestos superconductores $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ con $M=Fe$. (b) $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ con $M=Zn$ (Ref 30).

Por otra parte Hiroi-Takano et al (38) proponen un modelo teórico para explicar la transición O-T. dicho modelo se hace llamar 'ordenamiento corto de cadenas' este discute el proceso de formación microscópica de las cadenas Cu-O con el incremento de la cantidad de oxígeno, proceso que es acompañado por la formación de maclas: las cadenas cortas son $Cu-(O-Cu)_n$ con $n=1$ (dímero), 2 (trímero), y 3 (tétramer) cuyo papel se cree está subordinado al control de concentración de huecos (reservorios de carga).

El efecto de sustitución del Fe en los sitios de Cu(1) también es explicado por el modelo como sigue. El Fe favorece una coordinación octaedral, y es razonable asumir

que los iones de Fe sustituyen en los sitios Cu(1) tendiendo a atraer iones de oxígeno extra para formar octaedros $[FeO_6]$, que inducen la formación de pequeñas cadenas ortogonales a través de los iones de Fe. Luego los iones de oxígeno atraídos al cristal por la disminución de la temperatura tiende a crear nuevas cadenas a través de las ya existentes, ambas cadenas alineadas a lo largo de los ejes a y b pueden crecer en pequeñas áreas. Consecuentemente la red es dividida en pequeños dominios de 20- 30 Å de diámetro y las mediciones de difracción de R-X sólo indicarán una simetría tetragonal promedio, (Fig. 21).

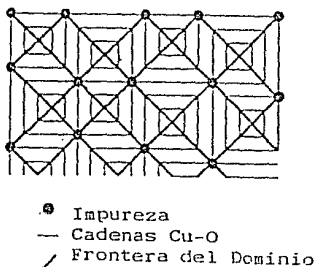


Fig. 21 Microdominios ortorrómbicos observados por HREM (Microscopía de Ultra Alta Resolución) en compuestos de $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-5}$, M=Fe. (Ref 39).

Otro punto importante es saber cual es el sitio ocupado principalmente por los iones de impureza de Fe. Muchas sugerencias se han hecho al respecto, pero hay ciertas discrepancias. Boyce et al (40) propusieron basandose en estudios de XAFS (Absorción de rayos X por Estructura Fina) que los iones Fe ocupan los sitios de Cu(2) coordinado por cinco iones de oxígeno: cuatro a una distancia de 1.8 Å y uno a una distancia de 2.3 Å. Bordet et al (41) por el contrario concluyen de difracción de neutrones que los iones de Fe reemplazan selectivamente a los iones del Cu en los sitios de Cu(1), Dunlap et al (42) puntualizan otra posibilidad: sustitución en los sitios de Ba. Por otro lado espectroscopía por Mössbauer de muestras impurificadas con

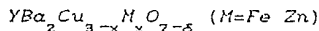
Fe han sido reportadas por muchos grupos, algunos de ellos apoyan la sustitución selectiva para los sitios de Cu(1), mientras otros insisten que ambos sitios Cu(1) y Cu(2) son más o menos ocupados por los iones de Fe (43).

En resumen, la Tc de un óxido superconductor tipo 1:2:3 con sustituciones en la capa de CuO_2 es sensible a cualquier tipo de sustituciones, independientemente de la naturaleza magnética del sustituyente; característica que permite distinguir a los nuevos superconductores de alta Tc de los superconductores convencionales tipo BCS.

CAPITULO III

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Zn$)

III.1 PREPARACION DE LOS COMPUESTOS



El compuesto $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Zn$) se preparó a partir de los siguientes reactivos en polvos: Carbonato de Bario ($BaCO_3$), Oxido de Itrio (Y_2O_3), Oxido de Cobre (CuO), Oxido de Hierro (Fe_2O_3) y Oxido de Zinc (ZnO). Las referencias de los reactivos son:

Y_2O_3	Oxido de Itrio, pureza 99.99% Baker
$BaCO_3$	Carbonato de Bario, pureza 99.9% Baker
CuO	Oxido Cúprico, pureza 99% Baker
Fe_2O_3	Oxido de Hierro, pureza 99% Baker
ZnO	Oxido de Zinc, pureza 99% Baker

Nota: El $BaCO_3$ se seca antes de pesarlo a temperaturas entre 400 y 450 °C por varias horas ya que este reactivo es higroscópico.

Para la preparación de los compuestos $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Zn$) se utilizó el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ como reactivo inicial, su preparación fue la siguiente:

1) Se determinaron las cantidades específicas de reactivos por medio del siguiente análisis estequiométrico

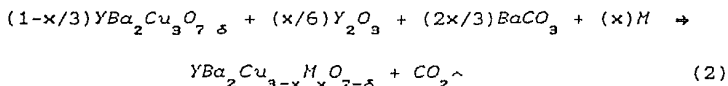


2) Posteriormente dichas cantidades específicas de reactivos se mezclaron con acetona en un mortero de ágata para lograr una mayor homogeneidad; luego se enpastillaron, haciéndolos reaccionar a una temperatura de 900°C en aire durante un tiempo de 12 hrs para posteriormente enfriar lentamente hasta temperatura ambiente (T_A) dentro de la

mufla. Las pastillas se molieron y compactaron con una presión de 8 ton; el peso y diámetro de las pastillas son: 1.5 gr y 10 mm respectivamente.

- 3) Este último tratamiento se realizó dos veces, procediendo a sinterizar por 6 hrs a una temperatura de 930°C , enfriando lentamente a temperatura ambiente (T_A). Las muestras se oxigenaron a 450°C por 6 hrs.

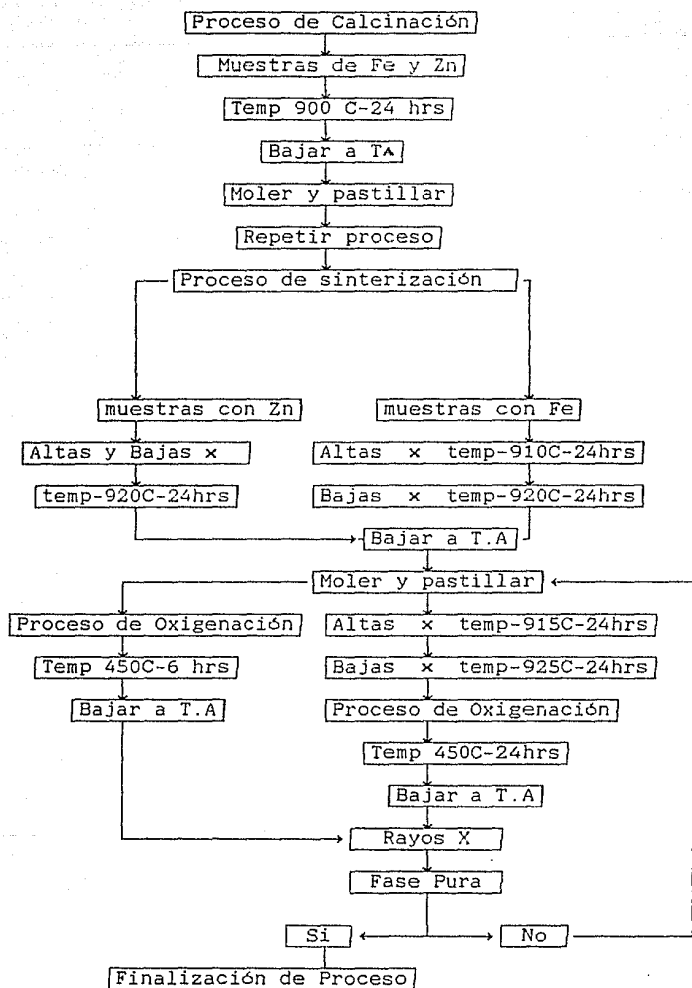
Posteriormente utilizando el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ como reactivo se procedió a calcular las cantidades necesarias para formar el compuesto de interés: $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Zn$); el balance de ecuaciones fue el siguiente:



Donde M es la impureza (Fe o Zn) y x la concentración.

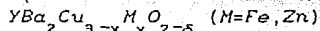
Las concentraciones de Fe y Zn utilizadas fueron: $x = 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.06, 0.07, 0.075, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.27, 0.30, 0.33$ donde se considera sólo para propósitos de clasificación como bajas concentraciones las contenidas en el intervalo $0.0 \leq (x) \leq 0.15$ y las altas concentraciones en $0.20 \leq (x) \leq 0.33$.

El proceso de preparación de las muestras $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ fue el mismo que el llevado para preparar las muestras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a excepción del tratamiento térmico, que se ilustra en el siguiente diagrama de flujo.



1.) Diagrama de flujo para la obtención de fases puras en compuestos $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ (M=Fe,Zn).

III.2 CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS



La caracterización de los compuestos $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Zn$) primeramente fue llevada a cabo por la técnica de difracción de R-X por polvos para identificar su estructura, así como cambios en ella; posteriormente se hicieron mediciones de resistencia eléctrica a través de la técnica de cuatro terminales para determinar la temperatura crítica (T_c).

III.2.1. METODOLOGIA PARA LA OBTENCIÓN DE DIFRACTOGRAMAS POR R-X.

Las características esenciales de un difractómetro de polvos son mostradas en la (Fig.1).

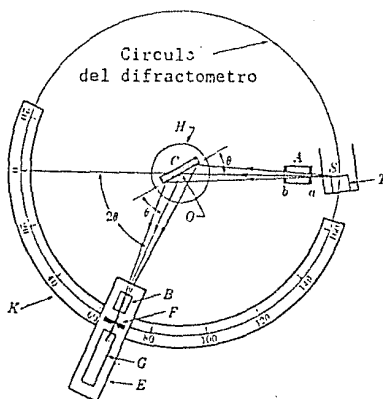


Fig. 1 Difractómetro de R-X

Un espécimen de polvo C es colocado en un portamuestras circular que a su vez es colocado en un porta-portamuestras, que es sujetado a través de un imán a una base H que es girada sobre un eje O perpendicular al plano del dibujo. La fuente de R-X es S, S también es normal al plano del dibujo.

Los R-X divergen de esta fuente, pasan a través de un filtro que elimina la radiación $K\beta$ y son difractados por el espécimen para formar un haz difractado convergente que es enfocado por la rejilla F y penetra al contador G. A y B son rejillas especiales que definen y coliman los haces incidentes y difractados. El monocromador es usualmente colocado entre el haz difractado y el detector para disminuir la radiación de fondo originada en el espécimen. Las rejillas receptoras y el contador son soportados por una base que gira alrededor del eje O y cuya posición angular 2θ es leída en una escala graduada K.

El difractómetro de polvos utilizado para la realización de este trabajo fue un Siemens D-500 cuya precisión en los valores de las distancias interplanares es de 0.01 \AA ; el monitoreo se llevó bajo las siguientes condiciones de exposición: longitud de onda utilizada fue $\text{CuK}\alpha$, intervalo recorrido $2\theta^\circ = 2^\circ - 70^\circ$ con paso angular de 0.01° en un tiempo de 0.2 seg.

Para calcular parámetros de red las condiciones de exposición se modificaron, además de que se utilizó un estándar interno (NaCl) para calibrar las distancias interplanares (d). La preparación y condiciones de exposición de la muestra fueron:

- a.) Se mezclaron 70% de la muestra de interés y 30% de estándar interno.
- b.) Se siguió utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$, el intervalo monitoreado fue $2\theta^\circ = 46^\circ - 48^\circ$ ya que en éste se presentan los picos de interés cuyos índices de Miller son: (200), (020), (006) y con los cuales calcularemos los parámetros de red utilizando las ecuaciones 1 y 2. El paso angular fue de 0.005° en un tiempo de 1 seg.

$$1/d^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2 \text{ ortorrómbica (1)}$$

$$1/d^2 = [(h + k)/a]^2 + (l/c)^2 \text{ tetragonal (2)}$$

III.2.2 MEDICIONES DE RESISTENCIA ELECTRICA

Para medir la resistividad hacemos uso de la ley de Ohm; consideremos un cubo homogéneo de material conductor con electrodos de alta conductividad colocados en las caras opuestas del cubo para generar un flujo de corriente cuando un potencial V es aplicado a través de sus caras (Fig.2).

La magnitud de flujo de corriente es:

$$I = V/R \quad (3)$$

R es la resistencia del cubo y V es el potencial aplicado, la resistividad ρ del material la podemos calcular y es:

$$R = \rho L/A \quad (4)$$

donde L es la longitud del cubo y A es el área de una cara del cubo; si consideramos un cubo con $A=L^2$ tenemos:

$$R_{\text{cubo}} = \rho/L \quad (5)$$

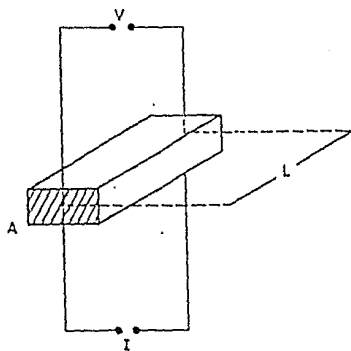


Fig. 2 Dispositivo para la medición de resistencia eléctrica por dos terminales.

Una desventaja de esta técnica a dos terminales es que ρ contiene un término de resistencia de contacto, lo que

origina mediciones de resistividad erróneas.

Para lograr mediciones precisas de resistencia, utilizamos la técnica de cuatro terminales, con la que se detecta la temperatura de transición (T_c) que se define como la temperatura para la cual la resistencia es cero $R(T_c)=0$.

La geometría usual de la técnica de las cuatro terminales, es colocar éstas en línea y bajo un mismo espaciamiento. La corriente (AC) pasará a través de las dos terminales exteriores y el potencial generado a través de las dos terminales interiores, donde este último será medido por un multímetro HP3456A, (Fig.3).

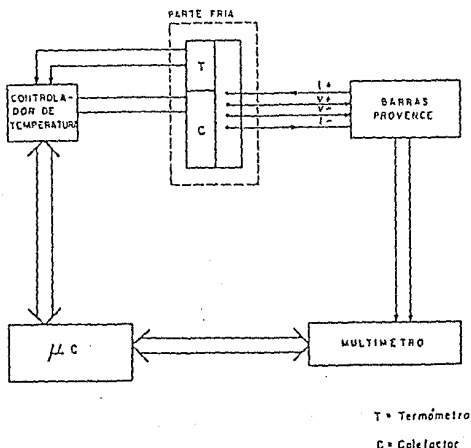


Fig. 3 Dispositivo para la medición de resistencia eléctrica por la técnica de las cuatro terminales.

Para preparar las muestras se utilizaron cables de Cu (No. 38) que sirvieron de conexiones debido a su baja resistividad ($1.7 \mu\text{ohms/cm}$) y alta conductividad térmica a bajas temperaturas; posteriormente se pulen las puntas del

cable para ser fijadas a la muestra con pintura de plata (Demetron), el tiempo de secado es de 5-10 minutos para asegurar un buen contacto, ya que durante el enfriamiento, el material se contrae y los contactos se pueden despegar. Posteriormente la muestra preparada se fija con pasta (Air products) en la punta del dedo frío cerca del termopar (Cromel-Au +7% Fe) cuya precisión es de 0.1K.

Hacemos notar que las conexiones llegan hasta un puente de impedancias (Barras Provence) cuya precisión es de 10^{-7} ohms.

Una vez que la muestra se encuentra lista se hace vacío y se comienza a enfriar con ayuda de un refrigerador cuyo intervalo de temperatura es de $300K < T < 16K$. Las mediciones fueron hechas cada 10 seg, los datos obtenidos posteriormente son almacenados en una microcomputadora HP-9845B.

CAPITULO IV

IV.1 RESULTADOS, DISCUSION y CONCLUSIONES.

En este trabajo se investigó la influencia de la sustitución de $M=Fe$ y Zn en el compuesto superconductor $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$. Para las diversas concentraciones utilizadas de Zn no se observaron cambios en los parámetros de red, pero sí en la (T_c). Para sustituciones con Fe se presentan cambios en los parámetros de red y en la (T_c).

En base a la información obtenida, se especuló respecto a la importancia que tiene el cobre en el proceso de la superconductividad, así como en el abatimiento de ésta debida a la adición de impurezas magnéticas y no magnéticas en estos compuestos.

Los resultados obtenidos en esta investigación pueden dividirse en dos grupos. En el primero de ellos se estudia el efecto de la sustitución no magnética de $M=Zn$ en compuestos $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$, el segundo se refiere a sustituciones magnéticas con $M=Fe$.

a.) EFECTO DE LA SUSTITUCION DE $M=Zn$

EN COMPUESTOS $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$

Mediciones de difracción de R-X:

Los difractogramas tomados para las concentraciones de Zn en el intervalo $x=0.01-0.25$, (Fig.1) muestran la existencia de una fase ortorrómbica muy semejante a la del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$. Para concentraciones en $x=0.27-0.33$ (Fig.2), los difractogramas correspondientes presentan además de esa fase ortorrómbica indicios del compuesto Y_2BaZnO_{5-y} , que se incrementan al aumentar la concentración de Zn , el patrón de difracción de R-X para este compuesto fue simulado por el programa computacional Lazy-Pulverix.

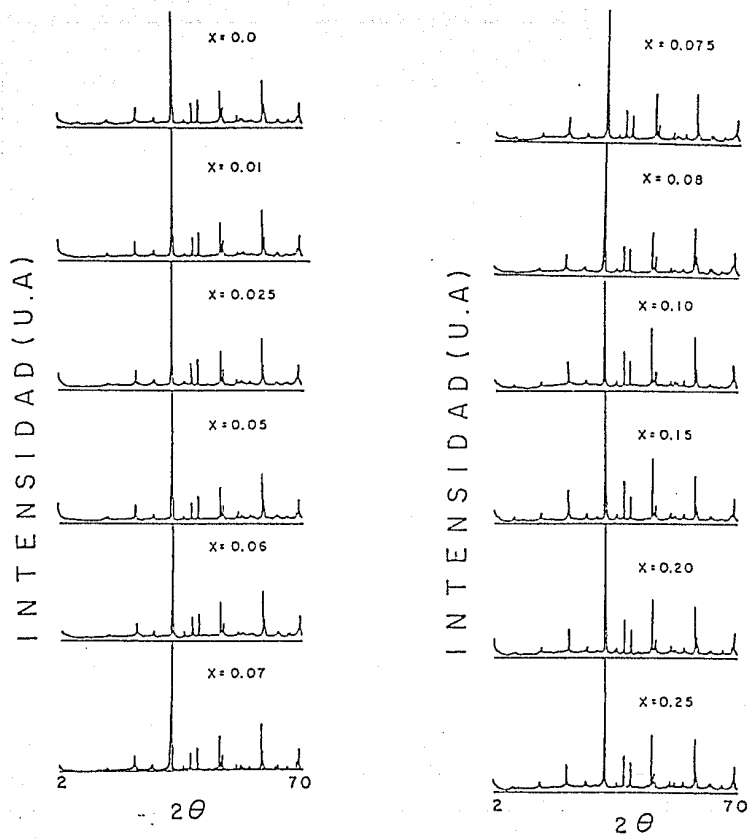


Fig. 1 Difractogramas de superconductores $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ con $0.01 \leq x \leq 0.27$.

I N T E N S I D A D (U . A)

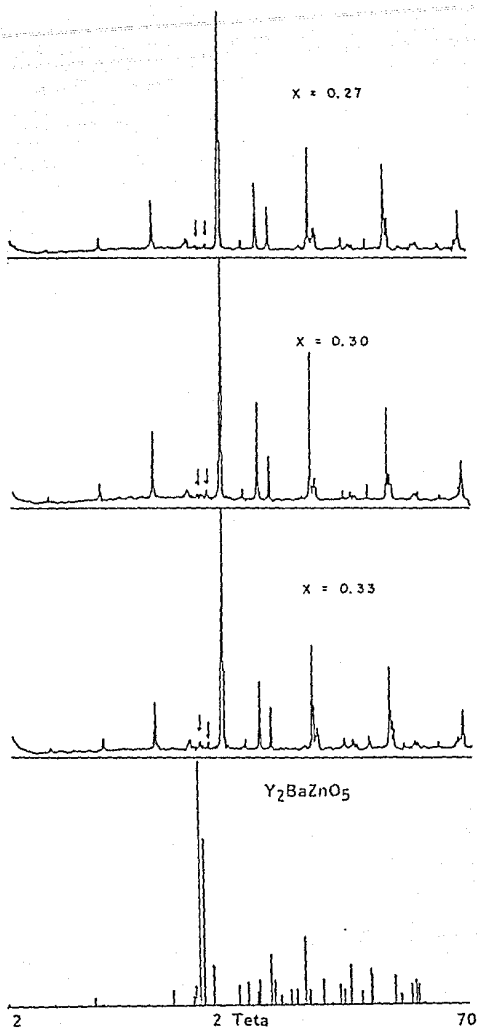


Fig. 2 Difractogramas de superconductores $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ con $0.27 \leq x \leq 0.33$. (Las flechas \downarrow indican presencia de la fase secundaria Y_2BaZnO_5)

La evolución de los parámetros de red en función de la concentración de Zn muestran un parámetro c constante para todas las concentraciones, muy parecido al de la fase ortorrómbica sin impurezas; lo mismo sucede con el parámetro b ; el parámetro a sin embargo tiende a incrementarse ligeramente conforme la concentración de Zn aumenta, ver Tabla I, (Fig.3).

Tabla I

Concentración x	Parámetros de Red $\pm 0.002(\text{Å})$		
	a	b	c/3
0.000	3.8262	3.8668	3.8894
0.010	3.8259	3.8666	3.8890
0.025	3.8266	3.8689	3.8900
0.050	3.8267	3.8669	3.8892
0.060	3.8261	3.8683	3.8905
0.070	3.8277	3.8689	3.8907
0.075	3.8277	3.8672	3.8894
0.080	3.8268	3.8677	3.8902
0.100	3.8261	3.8690	3.8886
0.150	3.8269	3.8708	3.8888
0.200	3.8301	3.8683	3.8904
0.250	3.8295	3.8692	3.8893
0.270	3.8308	3.8693	3.8905
0.300	3.8307	3.8669	3.8906
0.330	3.8306	3.8660	3.8905

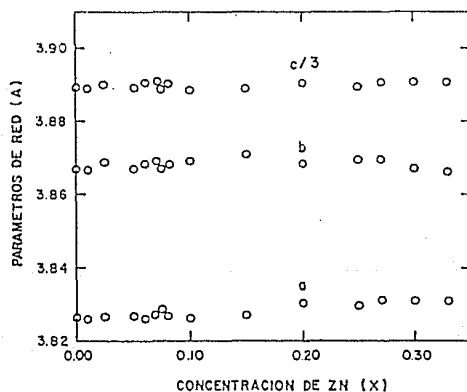


Fig. 3 Parámetros de red contra concentración de impureza de Zn.

Mediciones de Resistencia Eléctrica:

Las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, (Fig.4) muestran el efecto del contenido de Zn en la Tc.

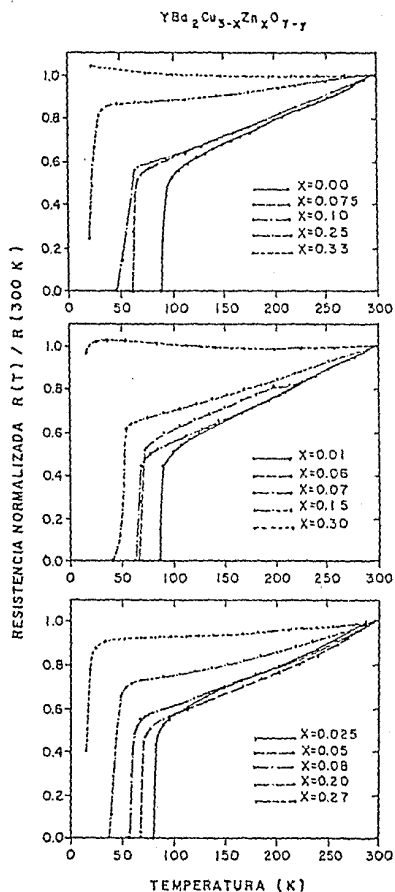


Fig. 4 Gráfica de resistencia eléctrica contra temperatura para compuestos superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-5}$ con $0.01 \leq x \leq 0.33$.

Del comportamiento de los parámetros de red, podemos inferir un ligero aumento en el volumen de la celda unidad debido al incremento de la impureza de Zn, como se esperaría de simples consideraciones de radios iónicos (el radio iónico del cobre es mas pequeño que el de Zn).

La evidencia anterior obliga a pensar en la sustitución de algún átomo de la estructura por los átomos de Zn. La semejanza química hace a los sitios de cobre como los idóneos para esta sustitución., Sin embargo existen dos sitios cristalográficamente diferentes de cobre en la estructura, el primero de ellos está situado entre los planos de Ba , estos sitios se conocen como de Cu(1), el segundo se encuentra entre los planos del Ba y del Y , a estos se les conoce como sitios de Cu(2). Las posibilidades de sustituir el Zn en alguno de esos sitios será discutido al final de esta sección.

La convención para considerar el valor de T_c en las gráficas de resistencia eléctrica contra temperatura fue el siguiente: se considero el valor de la temperatura a la cual el valor de la resistencia es cero [$R(T_c)=0$]. Los valores de T_c contra concentración de Zn se presentan en la (Fig.5) y en la Tabla II.

Tabla II

Concentración x	T_c (K)
0.000	89.7
0.010	87.0
0.025	74.0
0.050	68.0
0.060	65.7
0.070	65.1
0.075	61.0
0.080	59.0
0.100	50.2
0.150	47.9
0.200	36.9
0.250	15.7
0.270	<15.7
0.300	<15.7
0.330	?

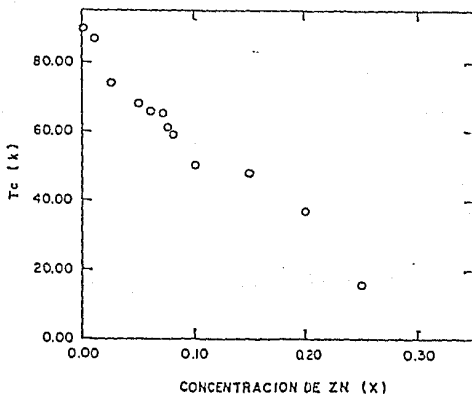


Fig.5 Gráfica de Concentración de impureza de Zn contra T_c .

Las curvas de resistencia eléctrica para las

concentraciones de Zn dentro del intervalo $x = 0.01-0.30$ muestran un comportamiento metálico, para $x=0.33$ el comportamiento de la curva es de semiconductor.

La (Fig.5) muestra una relación lineal entre temperatura crítica y la concentración de impureza

b.) EFECTO DE LA SUSTITUCION DE $M=Fe$
 EN COMPUESTOS $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$

Mediciones de Difracción de R-X:

Los difractogramas tomados para concentraciones de Fe en el intervalo $x = 0.01-0.33$ muestran una transición de una estructura Ortorrómbica (O) a una estructura Tetragonal (T); la estructura (O) se obtiene en el intervalo de concentraciones $x = 0.01-0.10$, (Fig. 6).

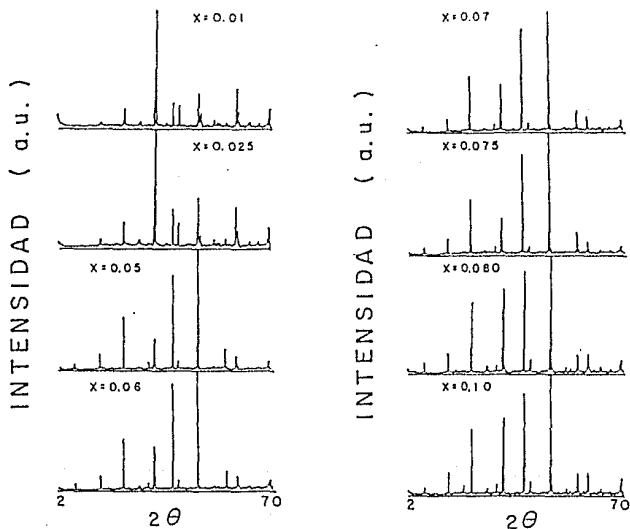


Fig. 6 Difractogramas para compuestos superconductores $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ con $0.01 \leq x \leq 0.10$.

Para concentraciones mayores ($0.10 < x < 0.33$), (Fig. 7), se presenta la estructura (T). En este último intervalo para $x \geq 0.20$ comienza a haber segregación de la fase secundaria Ba_2FeO_{11} .

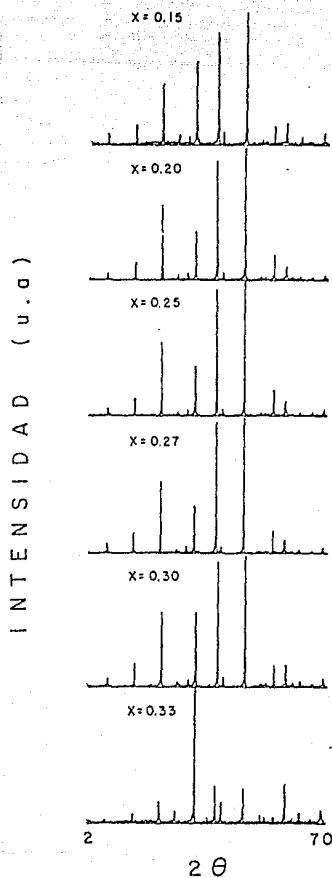


Fig. 7 Difractogramas para compuestos superconductores $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-5}$ con $0.10 \leq x \leq 0.33$.

En la (Fig. 8) se presenta la evolución de las intensidades del triplete [(200),(020),(006)] en el intervalo angular 46° - 48° con el incremento de impurezas de Fe.

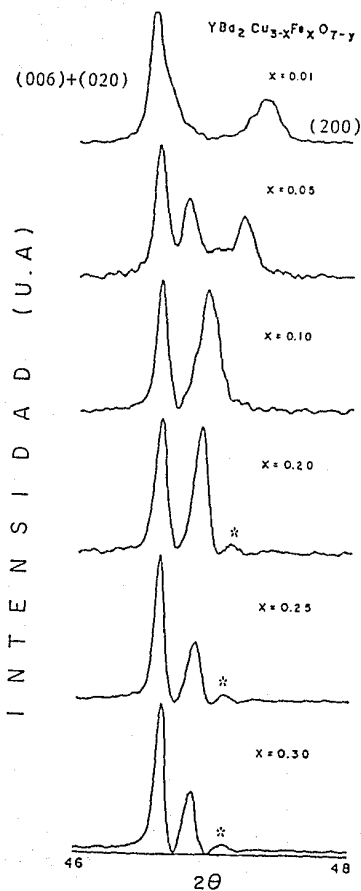


Fig. 8 Evolución de las intensidades del triplete (200,020,006) con el incremento de la concentración de Fe (*=impureza de Ba_2FeO_4).

La variación de los parámetros de red en función de la concentración de Fe muestran el parámetro c constante para todas las concentraciones, mientras que el parámetro a aumenta y el parámetro b disminuye conforme la concentración de Fe aumenta hasta llegar a una concentración $x = 0.15$ para la cual los valores de a y b coinciden, Tabla III y (Fig. 9).

Tabla III

Concentración x	Parámetros de Red $\pm 0.002(A)$		
	a	b	$c/3$
0.000	3.8262	3.8668	3.8894
0.010	3.8279	3.8669	3.8873
0.025	3.8325	3.8683	3.8895
0.050	3.8397	3.8673	3.8901
0.060	3.8502	3.8676	3.8905
0.070	3.8542	3.8654	3.8893
0.075	3.8582	3.8649	3.8906
0.080	3.8613	3.8647	3.8905
0.100	3.8616	3.8612	3.8894
0.150	3.8633	3.8890	
0.200	3.8632	3.8873	
0.250	3.8650	3.8864	
0.270	3.8661	3.8866	
0.300	3.8663	3.8857	
0.330	3.8670	3.8851	

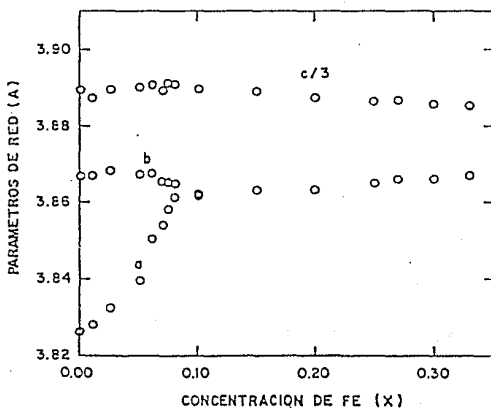


Fig. 9 Parámetros de red contra concentración de impureza de Fe.

El volumen de la celda unidad como función de la concentración de impureza es mostrado en la (Fig. 10). Un resultado importante es obtenido para las series de Fe: se sabe que los iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} tienen un radio iónico semejante al de Cu^{+3} o Cu^{+2} (44), sin embargo el volumen sorpresivamente se incrementa significativamente con el aumento de la concentración de impureza. Durante el reemplazamiento de cobre por iones trivalentes, se presentan dos posibilidades; o bien los iones de cobre son reducidos para mantener el balance de carga promedio, o se incrementa el contenido de oxígeno (32). La reducción de la valencia del cobre y el incremento de oxígeno pueden incrementar el volumen de la celda unidad, como es observado.

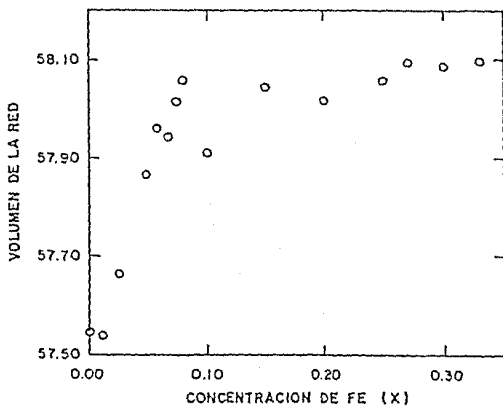


Fig. 10 Volumen de la celda unidad del compuesto $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$ con $0.01 \leq x \leq 0.33$.

Mediciones de Resistencia Eléctrica:

Al igual que en el caso de sustituciones de Zn, el valor de la T_c disminuye con el incremento de impurezas de Fe (Fig. 11).

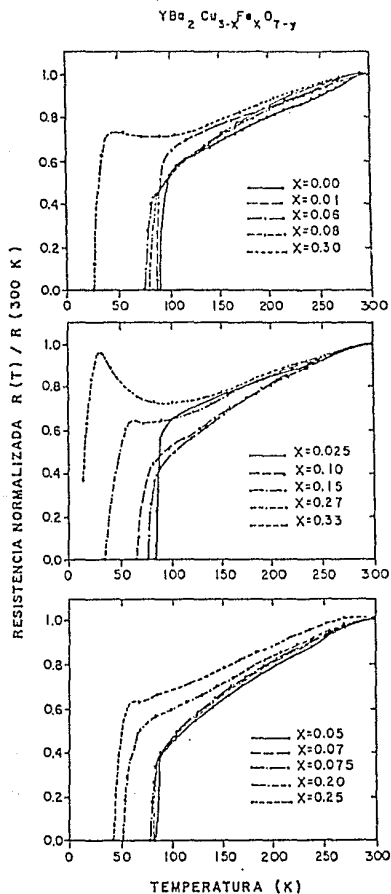


Fig. 11 Gráfica de resistencia eléctrica contra temperatura para compuestos superconductores $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ con $0.01 \leq x \leq 0.33$.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Para $x=0.33$ la curva de resistencia eléctrica contra temperatura presentó una caída brusca en su resistencia, sin embargo la temperatura no disminuyó lo suficiente para conocer el valor de la T_c , por lo que se extrapoló la curva a $R=0$ ohms para calcular esta T_c , ver Tabla IV y (Fig.12).

Tabla IV

Concentración x	T_c (K)
0.000	89.7
0.010	86.3
0.025	83.0
0.050	84.0
0.060	77.0
0.070	76.0
0.075	79.0
0.080	74.2
0.100	76.0
0.150	67.0
0.200	51.0
0.250	40.8
0.270	33.9
0.300	23.4
0.330	12.0

Las curvas de resistencia eléctrica contra temperatura para concentraciones de Fe dentro del intervalo $x=0.01-0.33$ muestran un comportamiento metálico.

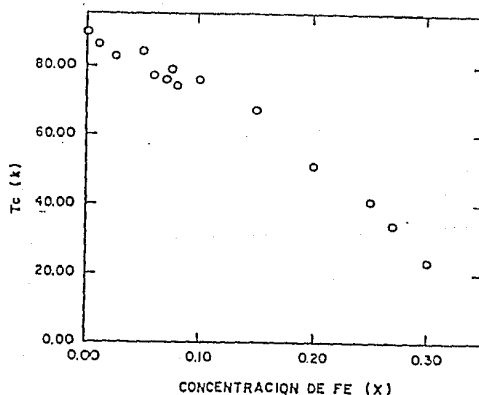


Fig. 12 Gráfica de Concentración de impureza de Fe contra T_c .

En la (Fig. 12) se observa para concentraciones $x \geq 0.25$ una disminución más rápida del valor de T_c con la concentración. Para concentraciones $x \leq 0.25$ la caída en el valor de T_c con la concentración es más suave.

DISCUSION:

Nuestro estudio sobre la dependencia de la (T_c) con la concentración de impureza (x) nos indica la existencia de una transición superconductor para $x < 0.30$ y $x \leq 0.33$ en compuestos impurificados con Zn y Fe respectivamente.

Se obtiene un fuerte abatimiento en la T_c por adición de Zn , aunque las modificaciones estructurales son pequeñas; sin embargo para adiciones de Fe se producen fuertes cambios estructurales que no afectan la T_c tan drásticamente como el Zn .

Como se había mencionado en el Capítulo II, la estructura perovskita presenta dos sitios de cobre cristalográficamente diferentes. El primero de ellos tiene una coordinación plana cuadrada y está situado entre los planos de Ba , estos sitios se conocen como de $Cu(1)$ y forman cadenas con el O . El segundo sitio de cobre tiene una coordinación cuadrada piramidal y se localiza entre los planos del Ba y del Y , a estos se le conoce como sitios de $Cu(2)$ y forman planos con el O .

Para concentraciones de Fe en el intervalo $0.05 \leq x \leq 0.08$ y $x \geq 0.25$ la T_c presenta caídas muy bruscas respecto a la concentración, para el resto de las concentraciones ($0 \leq x \leq 0.05$ y $0.08 \leq x \leq 0.25$) la caída en la T_c es más suave. El primer intervalo es cercano a la concentración a la cual se observa el cambio estructural de ortorrómbica a tetragonal, el cambio en la velocidad de disminución de T_c podría entonces estar asociado a esta transición. En el caso del

intervalo $x \approx 0.25$ el cambio en la pendiente podría corresponder a la ocupación de Fe en el sitio de Cu(2), como ya ha sido mencionado con anterioridad. Esto último estaría en perfecto acuerdo con la idea de que son los planos de Cu^{II} los responsables de la superconductividad, ya que si pensamos que para concentraciones $x \leq 0.25$ el Fe entra en los sitios de Cu(1) y que a partir de $x \approx 0.25$ empieza a ocupar los sitios de Cu(2), entonces la destrucción rápida de la superconductividad por esta impureza magnética es explicable.

En el caso de sustituciones con Zn, la ocupación de los sitios de Cu(2) (aún para concentraciones pequeñas de Zn) puede ser asociada con la brusca caída en la T_c , aunque la ocupación de los sitios de Cu(1) podría también darse desde el principio.

Por otra parte, de acuerdo con nuestros resultados de difracción de R-X, la adición de impurezas de Fe lleva a una transición estructural de una celda ortorrómbica a una tetragonal, con un incremento en el volumen de aproximadamente 1%. Este incremento es debido teóricamente a un incremento en el parámetro a_0 (asociado a la celda ortorrómbica) que resulta mayor que la correspondiente disminución de su parámetro b_0 , ya que el parámetro c_0 permanece casi constante (disminuye ligeramente), como puede observarse en la Fig.14.

El incremento en el parámetro a_0 puede ser asociado a la ocupación de los sitios vacantes de las cadenas de Cu^{I} en la estructura ortorrómbica por átomos de oxígeno, provocado por la sustitución de átomos de Cu por átomos de Fe en ese plano, ya que así los átomos de Fe^{III} lograrían una configuración con el oxígeno de tipo octaedral.

Este esquema general resulta muy difícil de explicar si

pensamos que las impurezas de Fe ocupan inicialmente los sitios de Cu^{II} , ya que los radios iónicos de Fe^{II} y Cu^{II} son muy parecidos y no existen vacancias de oxígeno en ese plano que pudiera explicar el cambio estructural y el aumento en el volumen.

Respecto a las sustituciones de Zn, sabemos que su estado de oxidación y su radio iónico son semejantes al del cobre situado en los planos de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}$, y que por lo tanto, es un buen candidato para sustituir a un ion de cobre en los sitios Cu(2). Esta suposición se refuerza al no haber variación en los parámetros de red para todo el intervalo de concentraciones y al observar una caída importante de Tc aún para bajas concentraciones de esa impureza.

CONCLUSIONES:

Se reportan las propiedades físicas de los compuestos superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ impurificados con Fe y Zn. Se muestra que para la impureza no magnética Zn, la Tc presenta una caída muy brusca con la concentración. Con la impureza magnética Fe la Tc presenta un comportamiento más complejo, se observan dos diferentes caídas bruscas que pueden ser asociadas a la transición estructural ortorrómbica-tetragonal y a la ocupación de los sitios de Cu(2) respectivamente.

Este comportamiento puede estar relacionado con el hecho de que esos compuestos no sean superconductores convencionales tipo BCS, ya que los superconductores de alta Tc presentan una longitud de coherencia más pequeña.

Además se da evidencia de la sustitución de Zn en los sitios de Cu(2), primeramente por la analogía que existe con Cu^{II} en su estado de oxidación y radio iónico, y luego por la brusca caída de la Tc que suponemos está asociada con el

inicio de ocupación de los sitios de Cu(2).

Respecto a los iones de Fe, proponemos que sustituyen a los iones de cobre en los sitios de Cu(1), ya que debido a el aumento en la cantidad de oxígeno que se ve reflejado en un aumento del volumen de la celda unitaria y al estado de oxidación del ion Fe, este tenderá a coordinarse octaedralmente.

REFERENCIAS

- 1) H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 120, 122b, 124c, (1911)
- 2) Becker. R., Heller. G and Sauter. F, Z. Phys, 85, 772 (1933).
- 3) W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933).
- 4) F. London and H. London, Proc. Roy. Soc A149, 71 (1935).
- 5) V. L. Newhouse, "Applied Superconductivity". First edition. John Wiley and Sons Inc., New York (1964).
- 6) E. A. Lynton, "Superconductivity", Third edition. Methuen & Co Ltd., London (1969).
- 7) A. W. Sleight, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 99, 3 (1988).
- 8) Kessom. W. H, 4^o Congr. Phys. Solvay, 288 (1924).
- 9) Gorter. C.J, Casimir.H. B. G, Z. Phys, 35, 963 (1934).
- 10) García Colín Scherer. L, "Introducción a la termodinámica Clásica", Quinta edición, Ed. Trillas, México (1987).
- 11) Burns. G, "Solid State Physics" , First edition. Academic Press, London (1985).
- 12) H. Frölich, Phys. Rev, 79, 845 (1950).
- 13) Cooper. L. N, Phys. Rev, 104, 1189 (1956).
- 14) Barden. J., L. N. Cooper and J. R. Schrieffer. Phys.Rev, 108, 1175 (1957).
- 15) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics". Fourth edition, John Wiley and Sons Inc. Canada (1971).
- 16) R. Eisberg, R. Resnick, Física Cuántica, Edit Limusa. México p 836, 1978.
- 17) B. Matthias, "Superconductivity in the Periodic System", Progress in Low Temperature Physics, Vol.II, ed. C. J. Gorter Amsterdam, North Holland, (1958).
- 18) D. Shoenberg, "Superconductivity", 1960, Cambridge University Press, New York.

- 19) A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, Soviet Physics JETP, 12, No 6, 61243-1253, (1961).
- 20) L. P. Gor'kov and A. I. Rusinov, Soviet Physics JETP, 19, No 4, 922-931, (1964).64).
- 21) R.M. Hazen, Investigación y Ciencia, 143, 46 (1988).
- 22) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Edit. Limusa, México (1976).
- 23) F. Basolo y Jonnson. R, Química de los compuestos de Coordinación, Ed. Revérte., Barcelona (1975).
- 24) R. J. Cava, Science, 247, 656 (1990).
- 25) A. W. Sleight, Science, 242, 1519 (1988).
- 26) J. B. Goodenough and A. Manthiram, Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics, High Temperature Superconductors vol 5, No 18, México (World Scientific Publishing, Co Ltd) (1988).
- 27) B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu and J. Provost, Physica C, 153-155, 3-8 (1988).
- 29) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. S. M. Sahurak and D. Werder, Nature, 329, 423 (1987).
- 30) A. Santoro et al., Mat. Res. Bull, 22, 1007,10013 (1987).
- 31) R. Beyers and T. M. Shaw, Solid State Physics 42, 135 (1988).
- 32) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine, Phys Rev B 37, 7458 (1988).
- 33) S. Uchida, Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics, High Temperature Superconductors vol 5, No 18, México (World Scientific Publishing, Co Ltd) (1988).
- 34) Escudero. R, Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics, High Temperature Superconductors vol 5, No 18, México (World Scientific Publishing, Co Ltd) (1988).
- 35) Y. Le Page, T. Siegrist, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, S. M. Zahurak, J.V. Waszczak,

- W. McKinnon, J. M. Tarascon, G. W. Hull and L. H. Greene, Phys Rev B, 36 No 7, 361721 (1987).
- 36) G. Gonzalez, D. Rios-Jara, T. Akachi, R. A. Barrio, L. Baños and R. Escudero; Proc. of the 1987- MRS Fall Meeting, Boston. Mass., pp. 899- 902 (1988).
- 37) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato. Jpn. J. Appl. Phys., 26, pp L2087 (1987).
- 38) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno and Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys, Vol 27, No 4 pp L580-L583 (1988).
- 39) G. Baumgärtel and K. H. Bennemann, Phys Rev B, 40, No 10 (1989).
- 40) J. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, R. S. Howland, T. H. Geballe and M. Nygren, Physica C, 153-155 (1988).
- 41) P. Bordet, J. L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio and A. Santoro, Solid State Commun, 66, (1988) 435.
- 42) B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, W. K. Kwok, C. W. Kimball, J. L. Matykiewicz, H. Lee and C. U. Segre, Physica C, 153-155 (1988) 1100.
- 43) R. Gomez, S. Aburto, M. L. Marquina, M. Jimenez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R. A. Barrio and David Rios-Jara, Phys. Rev. B, 36, No 13, 7226-7229 (1987).
- 44) Shannon. R. D, Prewitt. C. T, Acta Cryst, B25, 925 (1969).
- 45) Clayhold. J, Hagen. S, Wang. Z. Z, N. P. Ong, J. M. Tarascon and P. Barboux, Phys Rev B, 39, No 1 (1989).