

11
2EJ



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio del sistema superconductor



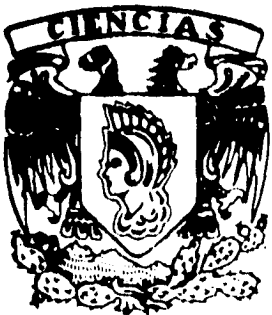
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

ELIEL CARVAJAL QUIROZ



MEXICO, D. F.

1995



FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZADA DE
MEXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) ELIEL CARVAJAL QUIROZ

con número de cuenta 8105483-7 con el Título: _____

" ESTUDIO DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR $La_{2-x}(Ba_xCa_x)CuO_{4+d}$ "

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT		
Director de Tesis	DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE		
	FIS. MARIA LUISA MARQUINA FABREGA		
	M. EN C. GUSTAVO TAVIZON ALVARADO		
Suplente	M. EN C. FRANCISCO MORALES LEAL		
Suplente			

A Raquel Quiroz, mi madre, por el cariño
y apoyo infinitos de toda la vida.

A Gilberto y Atahualpa,
mis "hermanitos".

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por las sugerencias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que he tenido en ella y todo lo que ha estado alrededor.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades prestadas y el apoyo económico (Beca PEMEX-PUSCAT).

A la M por todo lo que se aprende, porque nunca niega el tiempo para contestar a las preguntas.

A mis compañeros del Instituto, especialmente a J. Becerra.

A Abraham, Lea, Evila y Samuel por todo lo que significan para mi.

A los Flores Estrella por ser una segunda familia.

A mis amigos, aunque pocos, por todos los excesos; especialmente los que faltan.

Finalmente, aunque en primer lugar, al Dr. Roberto Escudero por la dirección, la honestidad, el apoyo y el ejemplo.

Indice

Introducción	3
1 El sistema superconductor $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{CuO}_{4\pm\delta}$	7
1.1 La estructura cristalina	9
1.1.1 La estructura de las perovskitas	10
1.1.2 El compuesto La_2CuO_4	12
1.2 Propiedades eléctricas	15
1.2.1 La resistencia eléctrica de los materiales	16
1.2.2 Las propiedades de transporte y el oxígeno no-estequiométrico.	17
1.3 Propiedades magnéticas	20
1.3.1 Superconductividad y campos magnéticos	23
1.3.2 Temperatura y susceptibilidad magnética	25
2 El trabajo experimental	29
2.1 Preparación y caracterización estructural	29
2.1.1 Elaboración	30
2.1.2 Caracterización estructural	32
2.2 Resistividad eléctrica	36

2	<i>Indice</i>
2.3	Susceptibilidad magnética 39
3	Resultados y discusión 43
3.1	Estructura 44
3.2	Propiedades eléctricas 56
3.3	Propiedades magnéticas 67
	Conclusiones 77
	Bibliografía 81

Introducción

El descubrimiento de propiedades superconductoras en el sistema La-Ba-Cu-O —hecho por J.G. Bednorz y K.A. Müller— dió inicio a una carrera vertiginosa por obtener materiales cerámicos en los que se presentara una transición al estado superconductor a temperaturas cada vez más elevadas. Paralelamente, pero con avances menos espectaculares, se ha tratado de dar significado físico a los innumerables resultados experimentales obtenidos; en última instancia, se desea tener una visión global y clara de los procesos que permiten que se presente el fenómeno. El sistema cerámico superconductor $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba},\text{Ca},\text{Sr}$) presenta varios aspectos físicos para los que no se tiene una respuesta definitiva; uno de ellos es la evolución de las propiedades electrónicas al modificar el contenido del contaminante M en la estructura del compuesto. Si la superconductividad se presenta en diferentes estequiometrías de una solución sólida, o la responsable del comportamiento superconductor es únicamente una estequiometría específica, también es un punto de discusión. Tampoco está del todo claro si el compuesto seguirá siendo superconductor siempre que la cantidad (x) de átomos de lantano sustituidos por bario, calcio o estroncio permanezca dentro de un intervalo determinado; más aún, el comportamiento del

material dependerá del átomo suplente.

La idea central de este trabajo es determinar la evolución del sistema y sus propiedades como una función de la cantidad de bario o calcio que se introduce en la estructura para sustituir átomos de lantano. Para tal efecto se sintetizaron diversas composiciones del cerámico $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba},\text{Ca}$) utilizando el método de reacción al estado sólido. Se tuvo especial cuidado en los tiempos de elaboración, pues normalmente se reportan períodos de sinterización muy cortos, a pesar de que las reacciones en estado sólido requieren de tiempos mayores a los empleados por los métodos químicos.

En el primer capítulo se hace una revisión de la información con que se cuenta acerca de la estructura cristalina de la cerámica superconductor tipo perovskita La_2CuO_4 . También se discuten las propiedades magnéticas, la relación entre los campos magnéticos y el estado superconductor, la dependencia de la susceptibilidad y la temperatura a la que se encuentra el material, la modificación de las propiedades físicas por la estequiometría del oxígeno y las propiedades eléctricas—en función de la temperatura— de los materiales en general, no solamente del sistema estudiado.

El trabajo de laboratorio es discutido en el segundo capítulo. Es ahí donde se describe el proceso de elaboración y caracterización estructural de las muestras preparadas, cuál fue el control durante el desarrollo del trabajo, la forma y equipo con que se midieron la resistencia eléctrica y

la susceptibilidad magnética, ambas en función de la temperatura, del material preparado.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados de las pruebas descritas en el capítulo anterior: aparecen los patrones de difracción de Rayos X, las curvas de resistividad vs temperatura y de susceptibilidad magnética vs temperatura. Finalmente se tienen las conclusiones del trabajo y las referencias bibliográficas.

Capítulo 1

El sistema superconductor $\text{La}_{2-x} (\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{Cu O}_{4\pm\delta}$

En el verano de 1986 J.G. Bednorz y K.A. Müller trabajaban con el compuesto La-Ba-Cu-O para el que habían reportado, en abril del mismo año, una posible transición al estado superconductor a una temperatura de 30 K [1].

Fue entonces cuando, midiendo la susceptibilidad magnética del compuesto, obtuvieron el segundo indicio formal de la existencia de superconductividad a alta temperatura que habían detectado con las medidas de resistividad [2, 3]; la presencia del efecto Meissner-Ochsenfeld fue la prueba final, pues las propiedades magnéticas son las que distinguen a un superconductor de un conductor perfecto, mostrando que se trata de un estado de la materia cualitativamente distinto a los demás.

La superconductividad no era un fenómeno novedoso, fue obser-

vada en elementos aislados inicialmente y había comenzado a observarse en cuerpos compuestos desde los años 1930; sin embargo, desde 1973 la máxima temperatura crítica de transición (T_c) no había podido ser elevada sustancialmente y los compuestos intermetálicos no habían sido estudiados. Fue hasta que Bednorz y Müller descubrieron los primeros indicios de superconductividad a alta temperatura, en la familia de compuestos de óxido de cobre y bario que contenían lantano ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$), que resurgió un interés especial en el hecho de que la superconductividad pudiera ser observada en muchos compuestos de óxidos complejos.

La línea de investigación de Bednorz y Müller dio inicio con las aleaciones cúbicas que contienen niobio y llegó a los compuestos laminados que contienen óxido de cobre y estructura tipo perovskita — SrTiO_3 , LaAlO_3 y LaNiO_3 —, utilizando esta estructura como cristales modelo (en solución sólida) para estudiar las transiciones de fase estructural y ferroeléctrica [2]. La búsqueda de superconductividad en el sistema La-Ni-O, y la hipótesis que tenían sobre las causas del fenómeno, los dirigieron hacia los compuestos de La-Ba-Cu-O —que habían sido sintetizados años antes por el grupo de Raveau [4]— y encontraron que la resistencia eléctrica de uno de estos materiales disminuía abruptamente si el valor de su temperatura era lo suficientemente pequeño. Todo esto les proporcionó la clave para desarrollar una nueva clase de superconductores de alta temperatura de transición para los que parecía ser importante la estructura cristalina [5].

1.1 La estructura cristalina

Aparentemente, en la red cristalina de los superconductores de alta temperatura crítica que contienen óxido de cobre, aparecen planos de átomos de cobre y oxígeno ubicados entre capas de otros elementos que, en principio, podrían ser elegidos y arreglados para incrementar o disminuir la T_c . Cuando los superconductores de alta temperatura son enfriados por debajo de su temperatura de transición, la superconductividad parece tener lugar dentro del arreglo bidimensional de átomos de cobre y oxígeno, cual si estos proporcionaran a los electrones los caminos perfectos para viajar mientras que las capas que separan a estos "planos superconductores" funcionaran, mediante la transferencia de electrones o huecos, como controladores de la carga que se mueve en aquellos planos. Pero la geometría cristalina no es el factor decisivo para que se presente el fenómeno, esta dependerá de las interacciones electrónicas de los diferentes elementos del compuesto que, además, determinarán las propiedades magnéticas del material.

La aparición de la superconductividad en direcciones preferenciales es un reflejo del comportamiento anisotrópico del material en cuestión, que está ligado a la complejidad química tanto como a la interacción entre sus diferentes átomos. Estas interacciones atómicas modificarán las propiedades estructurales de cada material, sin embargo existen estructuras básicas comunes entre las diferentes cerámicas superconductoras conocidas que permiten agruparlas en familias [6].

1.1.1 La estructura de las perovskitas

La estructura de perovskita es un tipo común a una gran variedad de compuestos. En su forma idealizada, pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [7] y tiene la fórmula general ABX_3 ; donde A y B son cationes metálicos que tienen coordinación cubo-octaédrica y octaédrica respectivamente —tales que el radio iónico de A es mayor que el correspondiente de B — y X representa a un anión no metálico (Fig. 1.1). Un arreglo de átomos tan simétrico como el descrito impone severas restricciones al tamaño de los iones que pueden estar presentes en la estructura. Esto hace parecer que el tamaño de los iones es un factor más importante que la valencia de los átomos para determinar el arreglo atómico del material, pero ninguno de estos factores es determinante por sí solo.

Muchas perovskitas presentan cierta distorsión debido a que el catión central A es demasiado pequeño en relación a los cationes B que hay en los vértices del cubo; cuando esto ocurre, los octaedros que tienen sus ejes alineados en una perovskita ideal se inclinan y giran, dándole la posibilidad al catión B de permanecer o no en el centro de sus octaedros. Si los cationes B no permanecen en el centro puede producirse polaridad eléctrica en el cristal, cargándose dos de sus extremos opuestos; además, la dirección del descentrado puede modificarse como respuesta a la presencia de un campo eléctrico. Los ferroeléctricos son un ejemplo de materiales a los que les ocurren ambas cosas [8].

Los lugares A ó B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes

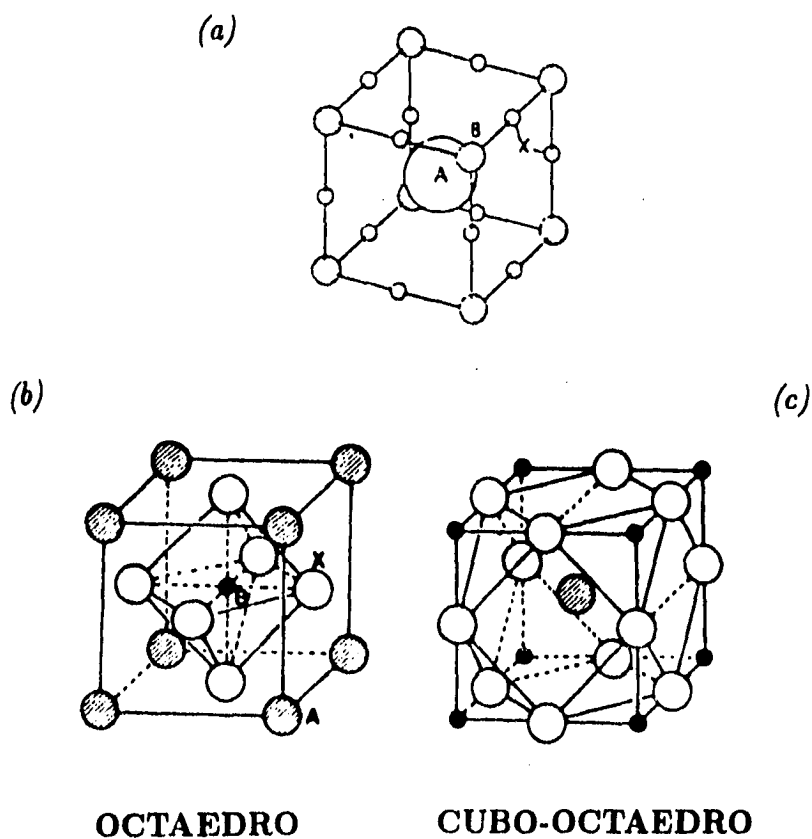


Figura 1.1: Unidad estructural básica de las perovskitas. (a) En el centro del cubo hay un átomo metálico (A), ocho átomos metálicos más pequeños (B) ocupan los vértices y doce átomos no metálicos (X) están en los puntos medios de las aristas. (b) Celda unitaria con origen en el centro del átomo A, mostrando la coordinación octaédrica del átomo B. (c) Celda unitaria con origen en el centro del átomo B, mostrando el cubo-octaedro de átomos X que rodea al átomo A.

y los centros de los octaedros pueden estar ocupados no sólo por dos elementos diferentes, sino también por iones del mismo elemento, con cargas diferentes. Así, sin importar la magnitud de la distorsión ni la composición variable, se pueden tener perovskitas perfectamente estequiométricas; esto significa que tendrán un total de dos cationes por cada tres aniones. Hay otras perovskitas o estructuras relacionadas con éstas que no son estequiométricas: se apartan de la fórmula ideal ABX_3 , ya que poseen sitios vacíos donde normalmente estarían los átomos. Esta es parte de la complejidad química originada por la necesidad de satisfacer los requisitos estructurales, generados por las interacciones electrónicas de los elementos, para cada uno de los miembros de la familia.

1.1.2 El compuesto La_2CuO_4

Muchos de los superconductores de óxido de cobre conocidos actualmente pueden construirse apilando diferentes cantidades y secuencias de capas de sal de roca y materiales tipo perovskita compuestos por metales y oxígeno. Para los materiales basados en cobre, lo mejor es considerar a la estructura tipo perovskita como una construcción ideal obtenida al alternar capas de CuO_2 y capas de (AO) , donde A representa al mayor de los iones de la perovskita.

Pensando en un conjunto de capas de perovskitas conductoras (ABX_3), alternadas con unidades (AX) de sal de roca aislante, obtenemos un nuevo tipo estructural. La composición resultante A_2BX_4

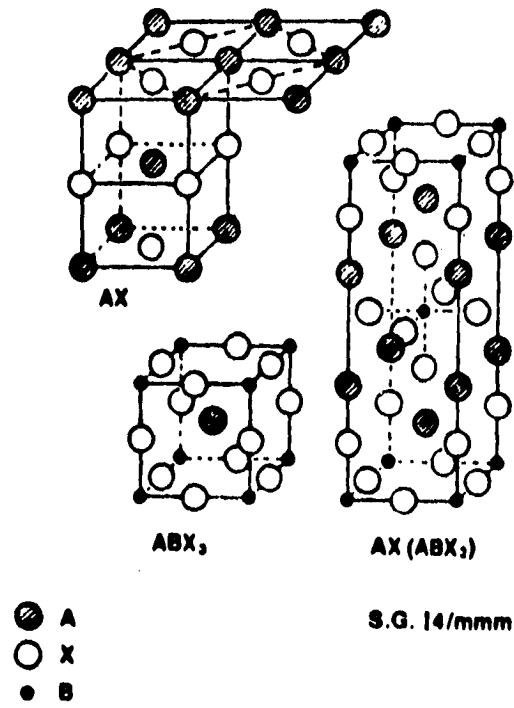


Figura 1.2: La estructura tipo K_2NiF_4 puede construirse apilando láminas de perovskitas alternadas con unidades de sal de roca.

puede ser considerada como un miembro de las fases estructuralmente relacionadas $AX(ABX_3)_N$, de las que forma parte (cuando $N=1$) el compuesto K_2NiF_4 , cuyo arreglo atómico es el que generalmente exhiben los materiales con composición A_2BX_4 (Fig. 1.2).

El compuesto La_2CuO_4 cristaliza en una estructura ortorrómbica que es una distorsión de la estructura tetragonal K_2NiF_4 —formando una perovskita en capas que contiene dos unidades de fórmula por celda unitaria—. Es el único entre los cupratos de lantano que se constituye formando esta estructura, con los átomos de oxígeno alrededor del cobre construyendo octaedros elongados. La razón $La:Cu$ puede desviarse del 2:1 estequiométrico dependiendo del método de preparación; esto determinará a su vez la estequiometría del oxígeno y las propiedades de transporte y estructurales del compuesto. Diversos reportes sobre el comportamiento del La_2CuO_4 coinciden en señalar que el compuesto aparece como una mezcla de dos fases ortorrómbicas similares, tales que una de ellas tiene comportamiento antiferromagnético, con una estequiometría muy cercana a la ideal, mientras que la segunda fase es superconductora y rica en oxígeno [9, 10, 11]; pero esto bien podría deberse a los cortos períodos de síntesis (que es algo en lo que también coinciden los trabajos reportados) y a la cantidad de oxígeno que logre incorporarse a la estructura cristalina del material.

El gran interés en el compuesto La_2CuO_4 radica en los cambios que sufren sus propiedades físicas cuando se modifica el contenido de oxígeno en la estructura o algunos de los átomos de La son sustitui-

dos con metales o tierras alcalinas de valencia menor. El efecto que se espera con estas sustituciones es producir algunos Cu^{+3} [10, 12] que permitirán mantener la electroneutralidad del compuesto, alterada por el elemento introducido, cuando el oxígeno es estequiométrico. La aparición de átomos de cobre con esta valencia será evidenciada por los portadores de carga en el material: estaremos produciendo huecos portadores de carga positiva y haciendo que el comportamiento eléctrico del compuesto se transforme. La resistividad del La_2CuO_4 es similar a la de un aislante pero, una vez que se comienzan a sustituir átomos de lantano, eventualmente se presentará un comportamiento metálico.

1.2 Propiedades eléctricas

El hecho de que un sólido tenga una u otra estructura no es suficiente para poder afirmar que el material en cuestión sea un superconductor; ciertamente la estructura jugará un papel importante en la determinación de las propiedades de transporte, pero hace falta caracterizar cuidadosamente al material para poder emitir cualquier afirmación respecto a su comportamiento físico. Si bien la relación entre la resistencia eléctrica y la temperatura no será determinante por si misma, si nos dará información sobre las propiedades de transporte del material: sabremos si tenemos un aislante o un conductor. El caso del La_2CuO_4

es particularmente interesante debido a la modificación que sufren sus propiedades eléctricas frente a cambios de la estequiometría del oxígeno y/o la sustitución parcial de los átomos de lantano.

1.2.1 La resistencia eléctrica de los materiales

Tratándose de metales o aleaciones, los “electrones de conducción” son los portadores de carga responsables de mantener la corriente y, en principio, tienen la posibilidad de moverse libremente a través del material, aunque las vibraciones térmicas, las fronteras de grano, las impurezas o imperfecciones del material pueden dispersar a los electrones de conducción en movimiento dando origen a un incremento en la resistencia eléctrica. Pensando en lo anterior podemos dividir la resistencia total (regla de Matthiessen) como la suma de una resistencia intrínseca —que depende de la temperatura— y una resistencia extrínseca que dependerá de la calidad de la muestra:

$$\rho(T) = \rho_{\text{INTRINSECA}} + \rho_{\text{DEFECTOS}}$$

Cuando un metal es enfriado, las vibraciones térmicas de sus átomos disminuyen y los electrones de conducción son dispersados con menor frecuencia; esto ocasiona una reducción aproximadamente lineal de la resistencia eléctrica, hasta una temperatura cercana a un tercio de la temperatura de Debye característica del material, para entonces tener que $\rho_{\text{INTRINSECA}}$ es proporcional a T^5 . Para un metal puro, la resistencia se aproximará a cero conforme la temperatura vaya disminuyendo, pues el movimiento de los electrones solamente es impedido por las

vibraciones térmicas de la red; en cambio, para un metal impuro la resistencia tendrá un valor residual ρ_0 cuando la temperatura tienda a cero (Fig. 1.3.a), a pesar de que mostrará el mismo comportamiento cualitativo —dependencia aproximadamente lineal entre la resistencia y la temperatura— que la resistencia para un metal puro [13, 14, 15].

La resistencia disminuirá casi linealmente, conforme la temperatura se reduzca, cuando el material en cuestión sea un superconductor puro; pero habrá una temperatura —la temperatura crítica de transición T_c — en la que la resistencia eléctrica caerá abruptamente hasta un valor tan cercano a cero que no será medible (Fig. 1.3.b). Aún así, la medida del comportamiento resistivo de un material, en función de la temperatura, es una de las principales técnicas para determinar el momento en el que los materiales se vuelven superconductores; sin olvidar que son las propiedades magnéticas las que diferenciarán a un superconductor de un conductor perfecto.

1.2.2 Las propiedades de transporte y el oxígeno no-estequiométrico.

Las propiedades eléctricas de los óxidos de cobre no solamente son modificadas por los defectos en la estructura cristalina, en buena medida son responsabilidad de la valencia mixta que exhibe el cobre, y la valencia del cobre depende de su localización en las perovskitas de la estructura. Estas propiedades se modifican con el contenido de oxígeno, que gobierna la valencia mixta del cobre, y dependen del

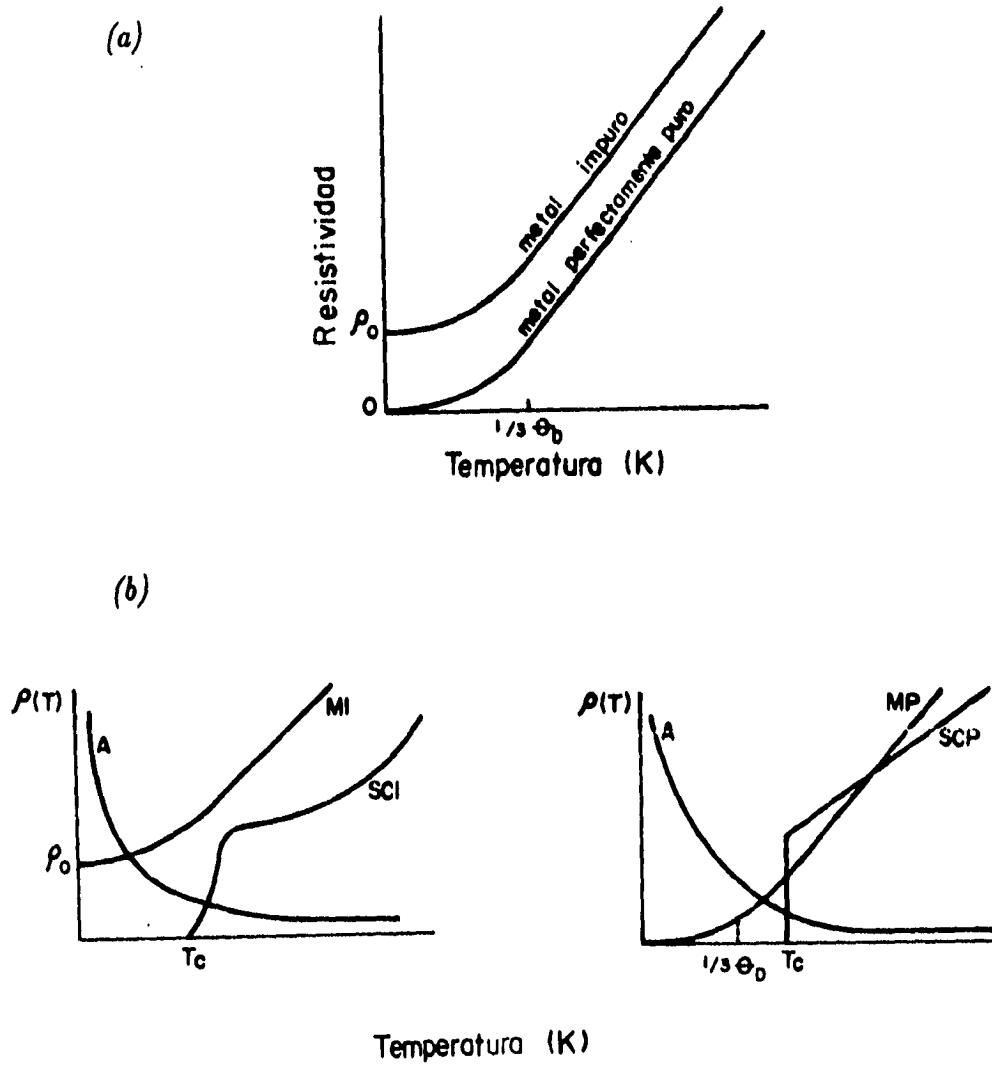


Figura 1.3: (a) Dependencia de la resistividad de un metal respecto de la temperatura. (b) Dependencia de la resistividad, respecto de la temperatura, para: un aislante (A), un metal impuro (MI), un superconductor impuro (SCI), un metal puro (MP) y un superconductor puro (SCP).

tratamiento térmico tanto como de la composición.

Para explicar la presencia de cobre trivalente en el La_2CuO_4 se supone la existencia de dos formas del compuesto, tal que una de ellas tiene un exceso de oxígeno en las capas tipo sal de roca y la fórmula se transforma en $La_2CuO_{4\pm\delta}$; por otra parte, la sustitución de una cantidad de La^{+3} por un catión divalente en el La_2CuO_4 induce vacancias de oxígeno favorables para la aparición de cobres formalmente trivalentes. El transporte eléctrico de las fases obtenidas dependerá de la fracción de lantano sustituida x y del valor de δ , ligado al número de vacancias de oxígeno. La localización de los portadores de carga puede estar relacionada con la disminución de δ , el incremento del número de vacancias de oxígeno e inclusive con su ordenamiento. La influencia de los oxígenos faltantes sobre la conductividad es particularmente evidente para las muestras calcinadas en oxígeno puro. Para un valor x dado, el incremento de δ con respecto a una muestra templada lleva a un aumento de la conductividad, de la misma forma que calcinar bajo presión logra un incremento en la T_c [11, 16, 17, 18].

La conductividad eléctrica del La_2CuO_4 es prácticamente independiente de la temperatura sobre los 200 K y ρ tiene un valor del orden de $10^{-1}\Omega\text{-cm}$ alrededor de la temperatura ambiente, pero cuando $T \approx 30$ K la resistencia sufre una caída abrupta, después de haber estado aumentando como lo habría hecho para un aislante. De las medidas de susceptibilidad magnética, uno podría suponer que la causa de esto es una pequeña fracción de la muestra, que se vuelve su-

perconductora y permite que la corriente percole a través del material.

En general, parece ser que la superconductividad en los sistemas de óxido de cobre se da cuando el material está cerca de una inestabilidad estructural o de una transición metal-aislante que puede ser controlada variando la estequiometría del oxígeno. Pero hacer modificaciones en la estequiometría del oxígeno parece tener repercusiones en las propiedades magnéticas del material [16].

1.3 Propiedades magnéticas

Cuando un material está inmerso en un campo magnético y no permite densidad de flujo neto en su interior se dice que el material en cuestión exhibe diamagnetismo perfecto. Si el material es un superconductor, volverá a su condición desmagnetizada inicial cuando el campo magnético aplicado se reduzca a cero, pero quedará magnetizado si se trata de un conductor perfecto solamente.

El estado de magnetización de un conductor perfecto depende de las condiciones externas y del camino seguido para conseguirlos; es esto lo que hace la diferencia entre los materiales que solamente son conductores perfectos y aquellos que son superconductores pues, para el estado de magnetización de estos últimos, no es determinante la forma en que se llegue a los valores de campo magnético y temperatura. De hecho, las propiedades magnéticas de un superconductor no se desprenden de

la simple suposición de que es un conductor normal con resistencia eléctrica nula. Un material que se encuentra en el estado superconductor no permite que exista densidad de flujo magnético neto en su interior, espontáneamente se vuelve diamagnético cuando se le enfría hasta la temperatura de transición (Fig. 1.4), a menos que la magnitud del campo magnético en que está inmerso sea lo suficientemente grande para destruir la superconductividad.

Normalmente, la temperatura a la que cae abruptamente la resistencia de un material coincide con aquella a la cual se da el diamagnetismo en la muestra; algunas veces, la temperatura a la que inicia la transición al estado superconductor, en la curva de resistencia, es mayor que la correspondiente a la curva de susceptibilidad y en otras ocasiones son diferentes pero muy cercanas. Esta diferencia en las temperaturas medidas se origina por el efecto inhibitorio, que tiene el campo magnético aplicado a un material, sobre la transición al estado superconductor: la temperatura de transición se va reduciendo conforme aumenta la magnitud del campo aplicado. Si el campo magnético aplicado sobrepasa un valor crítico (H_C) quedará anulada la posibilidad de que el material se vuelva superconductor. Por otra parte, las medidas de resistividad muestran el momento en el cual aparecen caminos superconductores continuos en el material, sin que todo él se encuentre en el estado superconductor. Si solamente existen trazas de material en el estado superconductor, habrá que medir la susceptibilidad magnética de la muestra, pues las medidas de resistencia eléctrica podrían no detectar esa pequeña fracción de material; por lo tanto, las medidas de

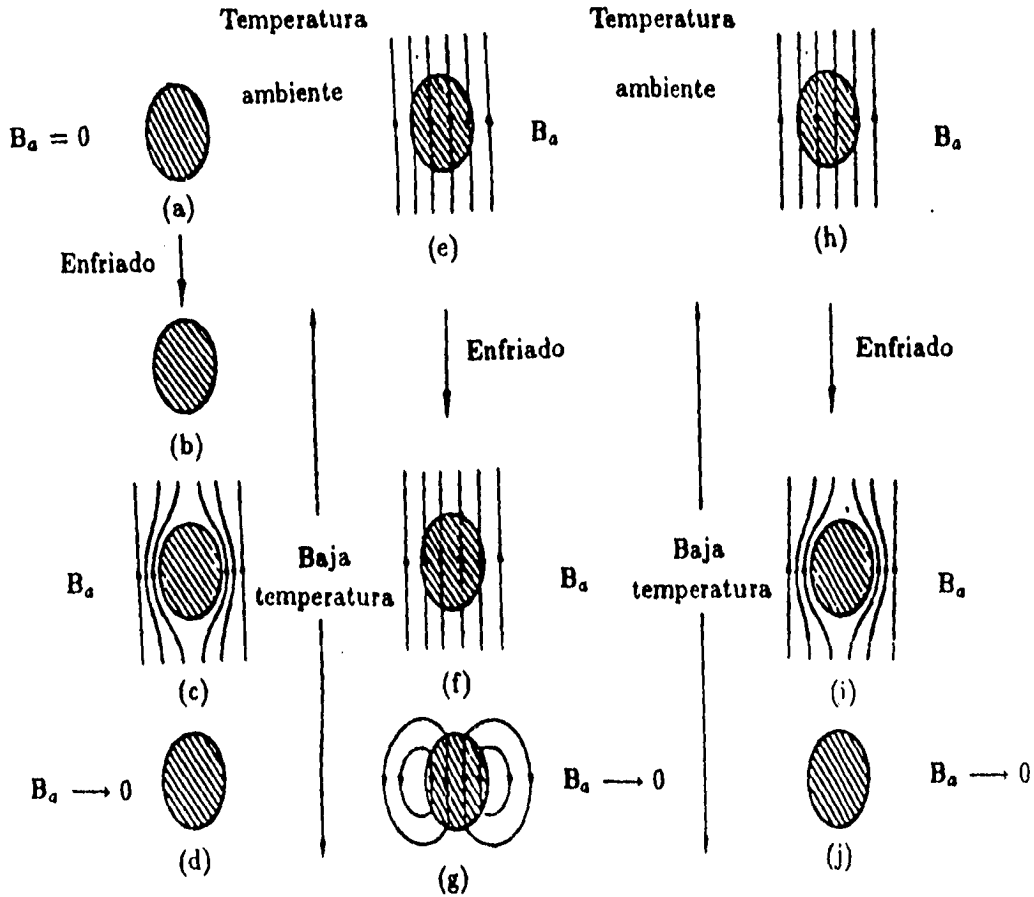


Figura 1.4: Comportamiento magnético de un conductor "perfecto" y un superconductor: (a)-(b) al ser enfriado el material, sin campo presente, desaparece su resistencia eléctrica, (c) se aplica un campo magnético a la muestra y (d) se retira el campo magnético antes aplicado. (e)-(f) La resistencia eléctrica de un conductor "perfecto" desaparece mientras se encuentra inmerso en un campo magnético, (g) el material queda magnetizado cuando se remueve el campo. (h)-(i) Si el material es un superconductor y llega a ese estado encontrándose inmerso en un campo magnético, expulsa a las líneas de campo y (j) no queda magnetizado.

susceptibilidad son un indicador mucho más confiable que las medidas de resistencia para saber en que momento el material se ha vuelto superconductor.

1.3.1 Superconductividad y campos magnéticos

Un material que se encuentra en el estado superconductor no puede ser colocado en un campo magnético sin correr el riesgo de que la superconductividad sea destruída; si el valor del campo es lo suficientemente intenso el material volverá al estado normal. El valor crítico que deberá tener el campo magnético aplicado para la destrucción de la superconductividad se denota por $H_C(T)$ y es una función de la temperatura.

Si una muestra de material, larga y delgada (i.e. cilíndrica), se coloca en un campo magnético de forma que el eje longitudinal de la muestra y las líneas de campo magnético sean paralelos, la magnetización inducida estará dada por :

$$B = B_a + 4\pi M$$

y sabemos que el efecto Meissner muestra que un superconductor se comporta como si en su interior $B = 0$. Así, tendremos que :

$$\frac{M}{B_a} = -\frac{1}{4\pi} = \chi$$

resultando que la susceptibilidad es negativa; el material es un diamagneto perfecto, puesto que la magnetización inducida cancela completamente al campo aplicado. La curva de magnetización esperada para

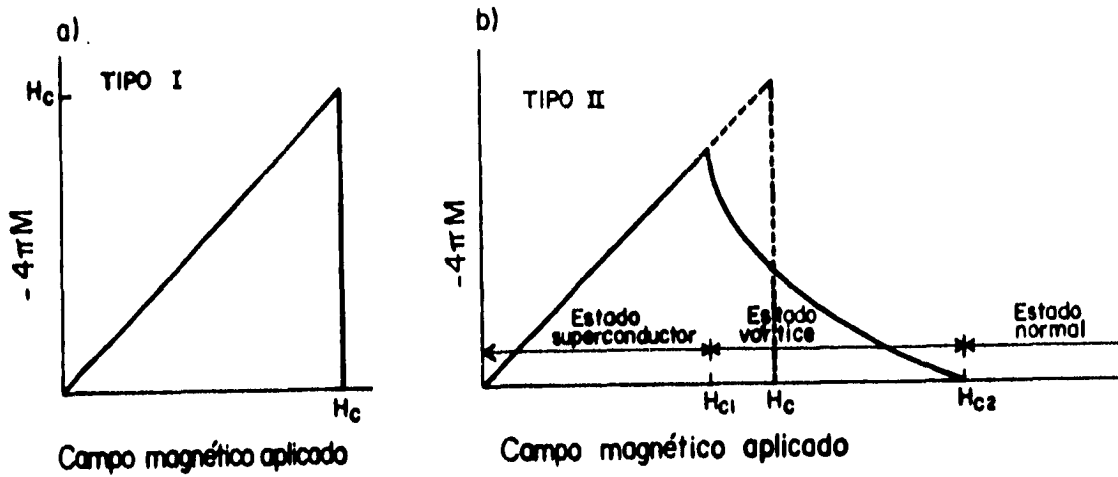


Figura 1.5: (a) Magnetización, contra campo magnético aplicado, para una muestra superconductor Tipo I que exhibe diamagnetismo perfecto. (b) Magnetización contra campo aplicado para un superconductor Tipo II. La muestra se encuentra en el estado de vórtice entre H_{C1} y H_{C2} y H_C es el campo crítico termodinámico.

un superconductor, bajo las condiciones experimentales antes descritas, indica que el material expulsará súbitamente a las líneas de campo si se trata de un superconductor Tipo I. Cuando el material en cuestión es un superconductor Tipo II, existirá un intervalo de valores para el campo aplicado en el que las líneas de campo serán expulsadas paulatinamente (Fig. 1.5): se trata del estado mixto.

Los superconductores de Tipo I (superconductores suaves) se caracterizan por tener valores de H_C muy pequeños. En cambio, los superconductores de Tipo II tienen propiedades eléctricas supercon-

ductoras hasta el campo denominado H_{C2} y, aunque el efecto Meissner es incompleto entre H_{C1} y H_{C2} , el valor de H_{C2} puede ser mucho mayor que el campo crítico H_C calculado de la termodinámica de la transición.

1.3.2 Temperatura y susceptibilidad magnética

El momento magnético de un átomo libre tiene tres fuentes principales: el espín de los electrones, su momento angular orbital en torno al núcleo y el cambio de momento orbital inducido por un campo magnético aplicado. Las primeras dos fuentes tienen contribuciones paramagnéticas a la magnetización, en tanto que la tercera tiene una contribución diamagnética. Los materiales que tienen una susceptibilidad magnética ($\chi = \frac{M}{B}$) negativa son llamados diamagnéticos, mientras que las sustancias con una susceptibilidad positiva son llamadas paramagnéticas. Cuando una sustancia se coloca en un campo magnético, la cantidad de líneas de fuerza que la cruzarán será mayor a las que pasarían a través del espacio vacío si el material es paramagnético, pero será ligeramente menor si la sustancia es diamagnética.

La dependencia de la temperatura, y la magnitud absoluta, diferenciarán las susceptibilidades de los diversos tipos de materiales magnéticos. Para muchas sustancias paramagnéticas la ley de Curie ($\chi = \frac{C}{T}$ donde C es la constante de Curie) representa una buena descripción del comportamiento de χ , especialmente para temperaturas altas; pero para los materiales ferro- y antiferromagnéticos la dependencia temperatura-susceptibilidad no se ajusta del todo a la ley de Curie pero sí a la de

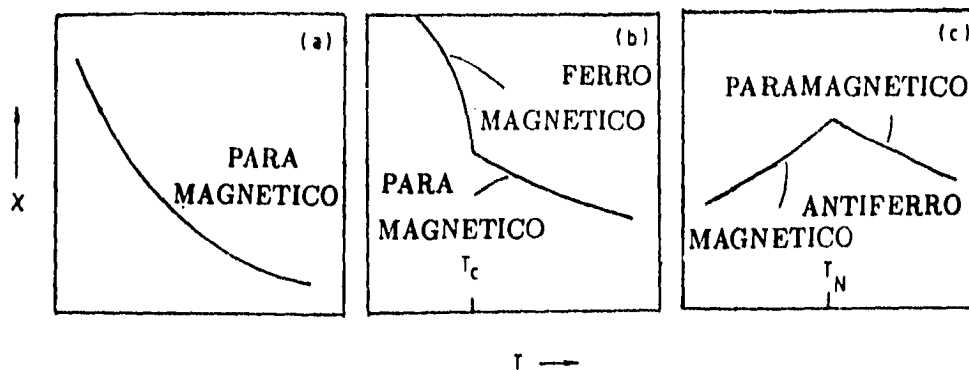


Figura 1.6: Dependencia susceptibilidad magnética-temperatura para un material (a) paramagnético, (b) ferromagnético y, (c) antiferromagnético.

Curie-Weiss: $\chi = \frac{C}{T+\Theta}$, donde C es la constante de Curie y Θ la temperatura de Weiss (Fig. 1.6).

Cuando el material en cuestión es un superconductor puro Tipo I, se espera que el valor de la susceptibilidad magnética sea igual a $-\frac{1}{4\pi}$ (utilizando las unidades apropiadas) si la temperatura de la muestra es bastante menor a su temperatura de transición, ya que es entonces cuando se comportará como un diamagneto perfecto. En cambio, para un superconductor Tipo II, la relación entre la susceptibilidad magnética y la temperatura dependerá fuertemente del valor del campo magnético en el que se encuentre inmerso el material; si el valor del campo (H_C) se encuentra entre H_{C1} y H_{C2} tendremos una mezcla de estados en el material, por lo que el valor de χ no llegará a ser igual a $-\frac{1}{4\pi}$ a pesar de que el compuesto muestre un comportamiento diamagnético.

El compuesto $La_{2-x}M_xCuO_{4\pm\delta}$ ($M=Ba,Ca,Sr$) es un superconductor Tipo II y, como tal, se espera que los valores para la susceptibilidad magnética sean negativos y varíen con la cantidad x del elemento M introducido en la estructura del La_2CuO_4 ; la transición al estado superconductor tiene lugar, al parecer, cuando los elementos intercalados a los planos de cobre-oxígeno ocasionan que un aislante, originalmente antiferromagnético, modifique el acoplamiento de sus momentos y se vuelva metálico [12, 19, 20].

Tenemos entonces que las propiedades magnéticas del $La_{2-x}M_xCuO_{4\pm\delta}$ ($M=Ba,Ca$) nos permitirán calcular la cantidad de material superconductor presente en la muestra, para cada M y x , además de la temperatura a la que se da la transición superconductora en él. Para conocer el valor de la temperatura de transición, en ausencia de campo, es necesario medir el valor de la resistencia eléctrica en función de la temperatura; esto no solamente nos indicará el momento en el que la corriente logra percolar, también será un indicador de las propiedades de transporte del compuesto. Así se hace necesario estudiar las propiedades magnéticas del compuesto tanto como sus propiedades eléctricas, pues se encuentran estrechamente relacionadas, entre ellas y con la estructura del material.

Capítulo 2

El trabajo experimental

Las propiedades superconductoras de los compuestos de óxido de cobre son sensibles al método de preparación y calcinación. Esto hace necesario que se tenga un cuidado especial tanto con el uso de los reactivos con que se preparan como con la magnitud y la variación de las temperaturas a las que se someten. Sin embargo, partiendo de compuestos de los elementos deseados —óxidos, nitratos o carbonatos— que sean ricos en oxígeno, no es difícil sintetizar superconductores de óxido de cobre con la fase y pureza necesarias para que presenten resistividad cero y efecto Meissner.

2.1 Preparación y caracterización estructural

Para obtener un material en estado sólido puede recurrirse, casi indistintamente, a reacciones físicas o químicas; el método que se adopte dependerá básicamente de la forma en que se quiere obtener el producto: un monocristal, un monocristal al que se le han introducido impurezas

específicas, polvo compuesto por un gran número de pequeños cristales, un bloque sólido formado por cristales con orientaciones diversas o bien una película delgada. Para obtener un material amorfo recurriremos a un proceso diferente al que se seguiría para obtener un sólido cristalino; más aún, cuando se requiere un material cristalino, hay que precisar si se desea un monocristal o una muestra policristalina, pues esto cambiará el proceso de elaboración. La diversidad de métodos no solamente depende de la forma en que se desea obtener el producto final, surge de la preocupación por maximizar la rapidez de reacción, las áreas de contacto entre los reactivos, las tasas de nucleación de los productos y la pureza de las fases obtenidas o, también, se debe a los esfuerzos por abatir las temperaturas de reacción o los tiempos de preparación.

2.1.1 Elaboración

El método utilizado para sintetizar las muestras del compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ fue el de reacción al estado sólido que es, muy probablemente, el proceso de elaboración de muestras policristalinas más ampliamente utilizado. Siguiendo este método, se esperaba aumentar paulatinamente la uniformidad y pureza de las muestras, a base de moliendas y tratamientos térmicos sucesivos.

Se calcularon y prepararon veinte diferentes estequiometrías para cada una de las dos series del compuesto y se modificó el valor de x desde 0.00 hasta 0.50. Para la serie en la que el lantano fue sustituido por calcio se hicieron pastillas de cuatro gramos, mientras que la serie donde el bario desplazaría al lantano estuvo compuesta por pastillas de

siete gramos. Los reactivos utilizados para la síntesis fueron: La_2O_3 (Anderson 99.99%), CaCO_3 (Anderson 99.99 + %), BaCO_3 (APL 99.99%) y CuO (APL 99.99%).

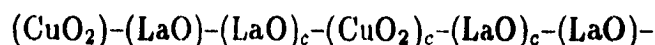
Con las porciones de los reactivos para cada una de las estequiometrías preparadas, se hizo una mezcla uniforme (en mortero de ágata) con la que se elaboraron pastillas cilíndricas. El material se sometió a una presión de tres toneladas sobre centímetro cuadrado para darle forma a las pastillas y aumentar el área de contacto entre los diferentes elementos de la mezcla. Así se dio inicio a una serie de procesos de pulverización y mezcla en mortero, elaboración de pastillas y tratamientos térmicos; esperando lograr una distribución uniforme de los reactivos, en un principio, y de los núcleos con la fase esperada después. Las temperaturas de calcinación, en atmósfera de aire, variaron gradualmente desde 850°C hasta 1075°C ; dando un tratamiento térmico final, en atmósfera de oxígeno, a 950°C .

Aunque la primera etapa del trabajo consistía en obtener la fase del compuesto con la mayor pureza posible, no solamente se hizo el proceso de moliendas y calcinaciones sucesivas, también se fue observando, durante el proceso de sinterización, la evolución de la estructura y pureza del compuesto a través de espectros de difracción de Rayos X y medidas de susceptibilidad magnética.

2.1.2 Caracterización estructural

Sabiendo que el La_2CuO_4 tiene una estructura ortorrómbica que se modifica al sustituir el lantano, se determinó el arreglo atómico de cada una de las estequiometrías a través del método de difracción de Rayos X por polvos. Los patrones de difracción elaborados durante el proceso de síntesis permitieron observar el desarrollo de la estructura cristalina, las diferencias entre los patrones de difracción correspondientes a las distintas estequiometrías y la limpieza progresiva de los difractogramas (pureza de las fases), lograda con la serie de moliendas y tratamientos térmicos. Al aumentar el número de moliendas se van definiendo con mayor claridad los máximos de difracción y, simultáneamente, desaparecen las señales asociadas con los reactivos empleados en la síntesis.

El compuesto La_2CuO_4 tiene una estructura tipo perovskita que puede describirse como el apilamiento de una secuencia



tal que las capas con subíndice c han sido desplazadas $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$ en su propio plano. De esta forma podemos considerar al La_2CuO_4 como una mezcla de estructuras tipo perovskita y sal de roca, donde el Cu estará rodeado por seis oxígenos y el La, de mayor radio iónico, tendrá nueve oxígenos cercanos [6]. El compuesto tiene una estructura ortorrómbica ($a = 5.363\text{Å}$, $b = 5.409\text{Å}$, $c = 13.17\text{Å}$) que genera un patrón de difracción de Rayos X característico (Fig. 2.1) en el que aparecen, entre las líneas de mayor intensidad, las que están asociadas con los planos $(1\ 1\ 3)$, $(0\ 2\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$ y $(2\ 2\ 0)$; pero cuando

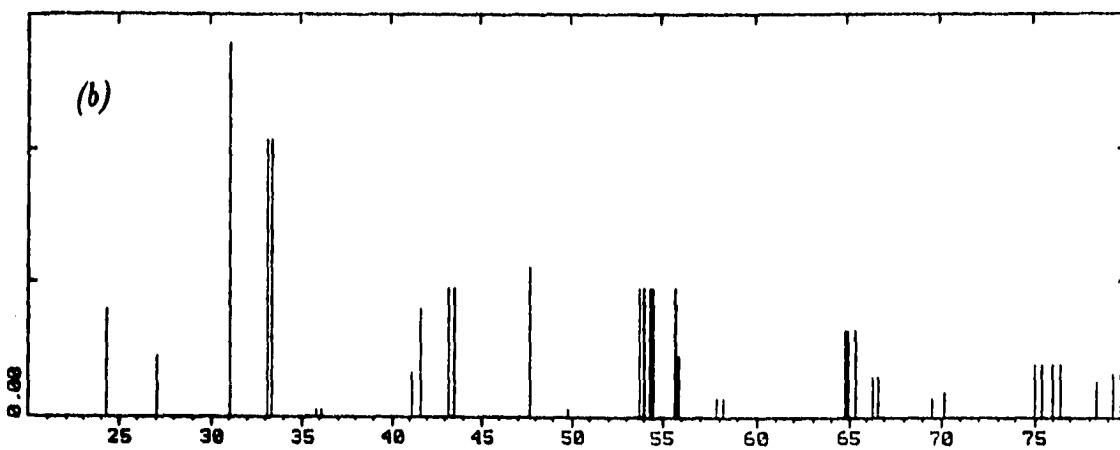
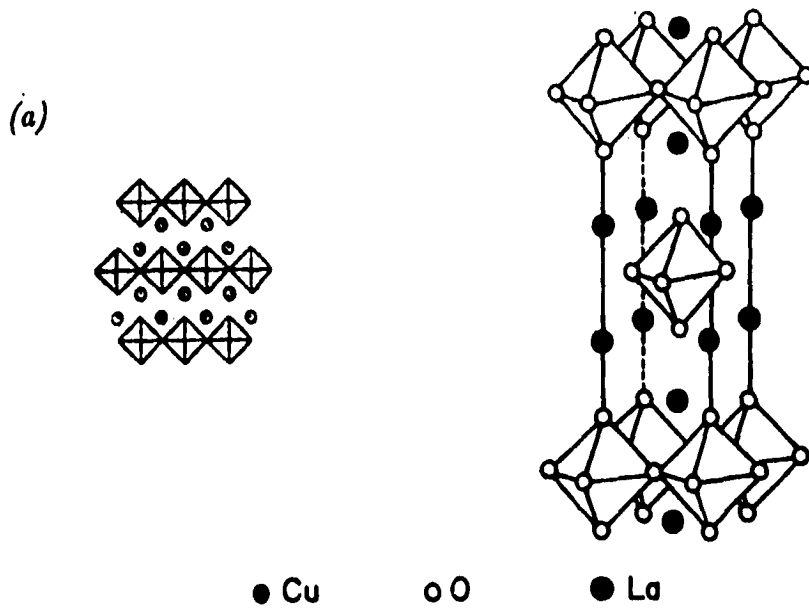


Figura 2.1: (a) Estructura cristalina idealizada del La_2CuO_4 (fase T). Los poliedros de cobre-oxígeno se muestran como octaedros y los sitios del La como círculos sombreados. (b) Patrón de difracción generado por el La_2CuO_4 .

se introducen átomos de Ba ó Ca que reemplacen al lantano, se distorcionará la estructura y se modificarán las líneas del patrón de difracción.

Cuando la cantidad de átomos de lantano sustituidos en el compuesto va aumentando, tiene lugar una transición estructural que incrementa la simetría de la estructura cristalina; esto ocurre cuando los átomos de lantano sustituidos en el La_2CuO_4 son del orden del cinco por ciento y puede notarse por las modificaciones que sufren los patrones de difracción (Fig. 2.2). Este aumento de la simetría cristalina se manifiesta a través de la reducción del número de líneas espectrales: los picos (020) y (200) desaparecen y en su lugar surge el (110), de manera similar, los picos (040) y (400) son sustituidos por el pico (220). Así, para las primeras estequiometrías se tiene una estructura ortorrómbica que se vuelve tetragonal cuando aumenta la cantidad de átomos de lantano sustituidos por átomos de bario o calcio.

Finalmente, para cuantificar los parámetros de celda se elaboraron patrones de difracción en torno a los picos (006), (040) y (400) para las estequiometrías ortorrómbicas, en tanto que para las estructuras tetragonales se hicieron entorno a los picos (006) y (200). La localización de los picos fue ubicada de antemano en los difractogramas donde $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ y se utilizó silicio (Aldrich 99%) como parámetro interno en todos los casos.

Aun conociendo el tipo de estructura y el valor de los parámetros de celda para cada muestra del compuesto, la caracterización estructural

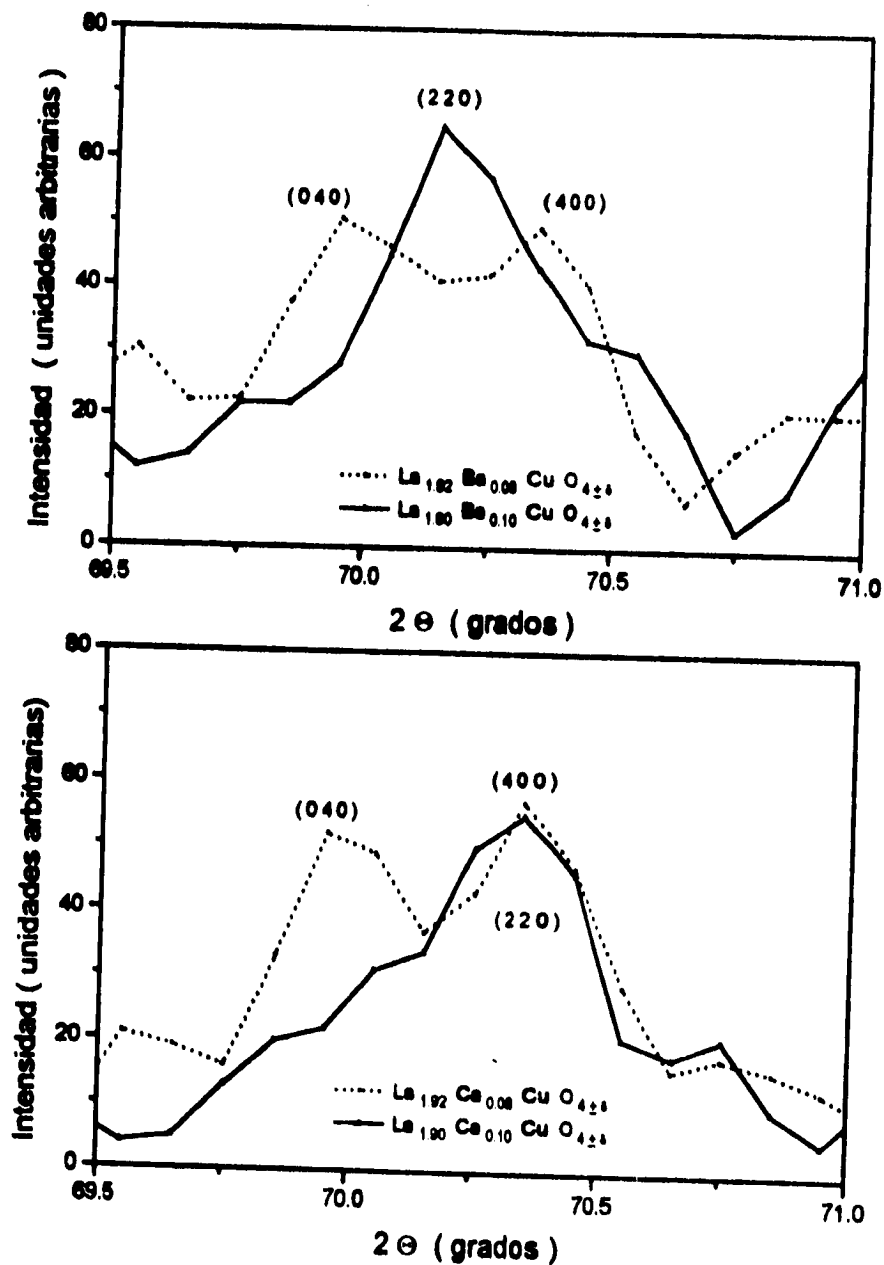


Figura 2.2: Los picos (040) y (400) del diagrama de difracción, cuando la estructura es ortorrómbica, dan origen al pico (220) cuando se obtiene la fase tetragonal.

solamente nos permite elaborar una imagen de la forma en que estarán distribuidos los elementos del material, debido a las interacciones entre los diferentes átomos, pero no nos da información sobre las propiedades físicas de la cerámica.

2.2 Resistividad eléctrica

En los compuestos superconductores de óxido de cobre las propiedades de transporte son notablemente anisotrópicas, e inclusive (Fig. 2.3) dependen de la atmósfera en que se calcinen las muestras [21, 22]; pero la posibilidad de cuantificarlas —a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular a los planos de cobre-oxígeno— queda anulada si no se cuenta con un monocristal del material en cuestión. Cuando se trabaja con cerámicas policristalinas, su condición anisotrópica puede ser omitida debido al gran número de cristales, con diferentes orientaciones, que componen al material. Esta diversidad de cristales y orientaciones ocultarán la existencia de direcciones preferenciales dejándonos, solamente, la posibilidad de medir un comportamiento promedio de las propiedades anisotrópicas.

Las muestras de $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ caracterizadas en este trabajo son policristalinas y, a pesar de que no es posible medir el valor de la resistencia eléctrica a lo largo de los ejes de su celda unitaria, se cortaron en paralelepípedos regulares para poder cuantificar una propiedad del material (ρ) que no dependiera de su forma, ya que la resistencia

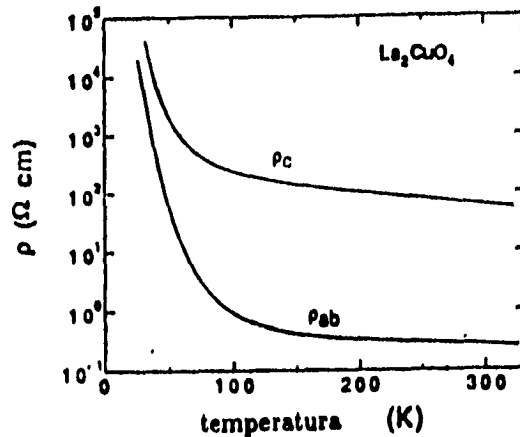


Figura 2.3: Resistividad en el plano (ρ_{ab}) y fuera del plano (ρ_c) para dos monocristales de La_2CuO_4 calcinados en atmósfera de nitrógeno [21].

eléctrica de un material depende de su tamaño, forma macroscópica y conductividad ($\sigma = \rho^{-1}$). Para hacer los cortes sobre las muestras se utilizó una sierra de diamante, por la dureza de las muestras mismas y para evitar contaminar el material al usar algún lubricante.

Las medidas de resistencia eléctrica se hicieron utilizando el método de cuatro puntas. Dos de las cuatro terminales de cobre necesarias se fijaron con pintura de plata a caras opuestas del paralelepípedo en turno; la otra pareja de terminales se pegaron sobre dos anillos —dibujados en la muestra, con la misma pintura de plata— que eran paralelos entre sí y a las caras antes mencionadas (Fig. 2.4). Los valores de la resistencia eléctrica se midieron para diferentes temperaturas en el intervalo de 20 a 300 K; para variar la temperatura se utilizó un refrigerador de helio

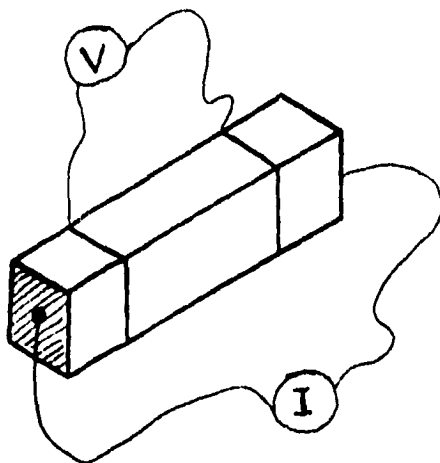


Figura 2.4: Esquema de la conexión de las cuatro puntas, sobre el paralelepípedo de muestra, para medir su resistencia eléctrica.

de ciclo cerrado (Displex), y para medir su valor se empleó un termopar —Au(0.07% Fe)/Chromel— con una resolución de 0.1 K. Para asegurar un buen contacto térmico entre la muestra y la celda de enfriamiento se utilizó una pasta a base de cobre y para medir los valores de la resistencia eléctrica se utilizó un puente de resistencias con una resolución de $10^{-7} \Omega$, la corriente (AC) en el circuito se mantuvo del orden de $30 \mu\text{A}$ y los valores de temperatura y resistencia se midieron y almacenaron cada diez segundos. Una vez que terminaba de medirse la resistencia de cada muestra se medían las dimensiones de cada paralelepípedo para poder calcular los valores de la resistividad.

2.3 Susceptibilidad magnética

Si bien es cierto que el método de elaboración es importante cuando se pretende obtener una cerámica superconductora, también es importante que se haga un seguimiento de la evolución del material con que se está trabajando. Una manera de hacer patente la evolución del material es a través del tipo y pureza de la estructura que se va formando pero, si se sabe que el material será superconductor, también puede hacerse un seguimiento de la fracción de material que, en cada muestra, va adquiriendo esta condición.

Paralelamente a la elaboración de patrones de difracción de Rayos X durante el proceso de tratamientos térmicos, se midió la susceptibilidad magnética (en función de la temperatura) de las pastillas de la serie en que se sustituyeron átomos de lantano por átomos de calcio. Con los datos obtenidos se determinó la temperatura de transición y el porcentaje de material superconductor de cada una de las composiciones de la serie, asumiendo que el valor de la susceptibilidad magnética sería igual a $-\frac{1}{4\pi}$ emu/cm³ si la muestra fuera cien por ciento material diamagnético perfecto. La fracción superconductora de cada muestra puede calcularse entonces como el producto de la susceptibilidad, la densidad de masa real y una constante.

Una vez que todas las composiciones de ambas series fueron oxigenadas, y se determinó que las fases obtenidas eran puras, se midió la susceptibilidad magnética de las muestras cortadas en paralelepípedos.

Tabla 2.1:
Fracción superconductora en las muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ antes de ser oxigenadas.

x	% Blindaje	% Meissner	x	% Blindaje	% Meissner
0.00	0.003	0.012			
0.08	1.3	1.4	0.18	4.5	4.8
0.10	3.7	4.4	0.20	5.7	6.0
0.12	7.0	6.6	0.23	5.1	5.6
0.13	6.2	6.2	0.27	3.3	3.4
0.14	5.5	5.4	0.30	4.1	4.6
0.15	7.2	7.0	0.35	2.9	2.8
0.16	6.0	6.0	0.40	2.6	2.8
0.17	5.1	5.8	0.50	1.8	1.8

Las medidas de susceptibilidad se hicieron con un susceptómetro Quantum Design que tiene una resolución de 0.01 K, para la temperatura, y de 10^{-8} emu para la magnetización.

Para determinar la susceptibilidad, el aparato mide la magnetización en función de la temperatura siguiendo dos secuencias. Primero se baja la temperatura de la muestra, se aplica un campo y se empieza a medir la magnetización conforme aumenta la temperatura hasta 300 K (blindaje); alcanzada esta temperatura comienza la segunda secuencia, sin quitar el campo magnético se hace decrecer la temperatura mientras se va midiendo la magnetización (efecto Meissner). La primera de estas dos secuencias nos permitirá calcular una cota máxima para

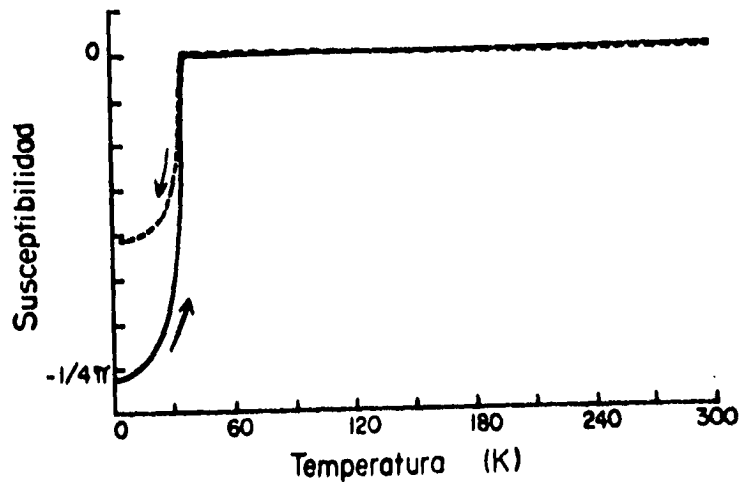


Figura 2.5: Relación entre la susceptibilidad magnética y la temperatura. Se enfría un material, se le aplica un campo magnético y se mide χ conforme aumenta la temperatura; entonces se obtendrá una curva similar a la de un diamagneto perfecto, pero diferente a la obtenida cuando se mide χ , disminuyendo la temperatura del material inmerso en un campo.

el porcentaje de material superconductor presente en la muestra. Este material tendrá la posibilidad de cambiar su estado cuando disminuye la temperatura, pero puede ocurrir que se encuentre rodeando una zona de material no superconductor; si es así, cuando se aplica un campo magnético a la muestra se tendrá la impresión de que es una región mayor a la real la que está evitando tener una densidad de flujo neta en su interior. La segunda secuencia nos permitirá obtener un valor más cercano al porcentaje real de material superconductor presente en la muestra pero, encontrándose inmerso en un campo magnético el material en estado normal, tendremos un valor menor para la temperatura de transición (Fig. 2.5).

Capítulo 3

Resultados y discusión

Aunque la superconductividad es un fenómeno muy bien entendido actualmente, no se tiene una teoría acabada que nos permita decidir con que elementos (y en que proporciones) podemos formar un compuesto que contenga óxido de cobre y sea superconductor a una temperatura seleccionada de antemano. No se tiene certeza absoluta sobre las razones y la forma en que se presenta el fenómeno en las cerámicas que contienen cobre y oxígeno, y la complejidad de las interacciones aumenta junto con el número de elementos que ha de contener el compuesto. Por todo lo anterior se hace importante cuantificar las propiedades físicas de estos materiales; será la información obtenida en el laboratorio la que nos permita hacer propuestas acerca del papel que está jugando en el fenómeno cada uno de los elementos del compuesto.

En el caso particular del $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ encontramos que la estructura cristalográfica dependerá de la cantidad x de átomos de lantano que sean reemplazados y del elemento que los sustituya. Las propiedades de transporte no solamente dependerán del valor de x ,

también serán modificadas por la cantidad de oxígeno presente en la estructura debido a que éste alterará el porcentaje de material superconductor. Toda esta información es la que nos permitirá elaborar una imagen más clara del fenómeno, para allanar el camino hacia compuestos que tengan mayores temperaturas de transición.

3.1 Estructura

La construcción de series homólogas de estructuras cristalográficas ideales, utilizando como idea central la inserción de capas, se describió en el primer capítulo; ahí mismo, se menciona a la estructura K_2NiF_4 como un miembro de las fases $AX(ABX_3)_N$ cuando $N=1$. Entre los compuestos isoestructurales al K_2NiF_4 se encuentra el La_2CuO_4 , que cristaliza formando una celda ortorrómbica y genera un patrón de difracción como el que aparece en el segundo capítulo (Fig. 2.1).

Cuando se calcina al La_2CuO_4 en un flujo de oxígeno, este último se introduce en la estructura del compuesto, ocasionando la aparición de diferentes microfases en las que el Cu modifica su número de coordinación [4]; esta alteración incrementa la cantidad de $Cu(III)$, de tal forma que el material parecerá contaminado con huecos [21] que modificarán sus propiedades de transporte sin cambiar la estructura: tendremos $La_2CuO_{4\pm\delta}$. Si se introduce en el compuesto algún elemento que sustituya a los átomos de lantano, pero que tenga una valencia menor, como el Ba, Ca ó Sr, se logrará un efecto semejante al

ocasionado por el oxígeno: el material parecerá contaminado por huecos de carga, aunque en este último caso la estructura cristalográfica se alterará, debido a la diferencia que existe entre los radios iónicos de los átomos sustitutos y el lantano [23, 24]. El cambio estructural del compuesto $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) dependerá del porcentaje de átomos de lantano sustituidos y se verá reflejado en un aumento de la simetría de la celda: tendremos una estructura tetragonal cuando este porcentaje sobrepase al cinco por ciento.

Para determinar la estructura cristalográfica, y los parámetros de celda de las diversas estequiometrías de los compuestos preparados, se elaboraron patrones de difracción de Rayos X con un equipo Siemens Kristalloflex 810. Los difractogramas existentes para los compuestos La_2CuO_4 , $(\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ se utilizaron como referencias para determinar la fase estructural de cada una de las estequiometrías preparadas, ya que el primero de estos compuestos tiene una estructura ortorrómbica y los otros dos tienen estructura tetragonal.

En el difractograma generado por el La_2CuO_4 (Fig. 2.1) aparecen, entre otras líneas del espectro, las que son generadas por los planos (0 4 0) y (4 0 0); cuando el doble del ángulo de incidencia toma los valores de 69.465 y 70.178 grados. Comparando este difractograma con los patrones de difracción del compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (Figs. 3.1, 3.2) puede notarse que la pareja de líneas mencionadas ceden su lugar a una sola, que esta relacionada con

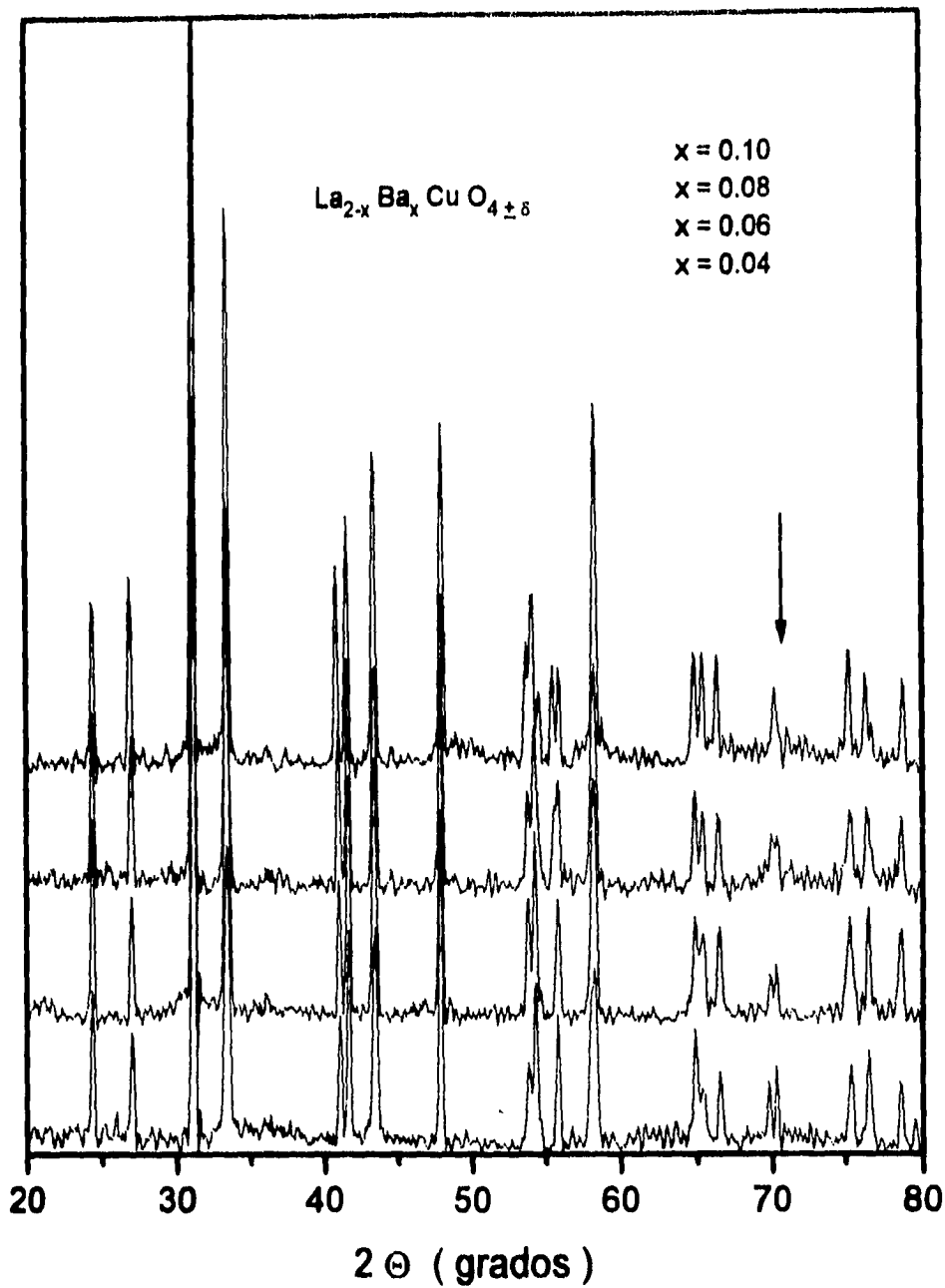


Figura 3.1: Patrones de difracción de Rayos X del compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. La cantidad de bario que hay en el compuesto es mayor para las muestras de los difractogramas superiores.

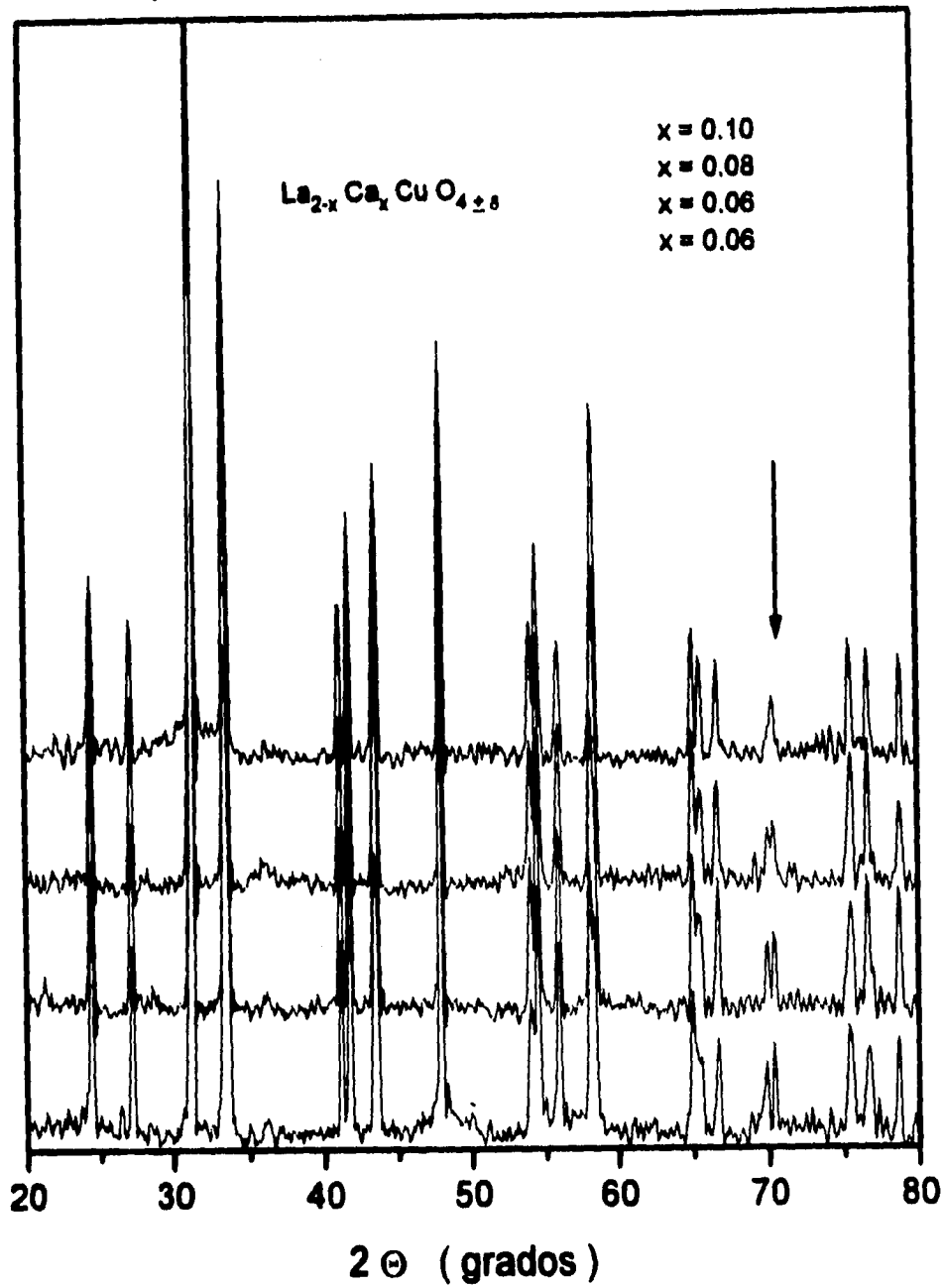


Figura 3.2: Patrones de difracción de Rayos X del compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. La cantidad de calcio que hay en el compuesto es mayor para las muestras de los difractogramas superiores.

las reflexiones de los planos (2 2 0) en la estructura tetragonal, cuando x toma valores entorno a 0.08. De manera similar, las líneas espectrales asociadas a los planos (0 2 0) y (2 0 0) de la estructura ortorrómbica, desaparecen cuando la fase se vuelve tetragonal; en su lugar, el espectro de difracción tiene una línea generada por las reflexiones de los planos (1 1 0). Comparando la cantidad y ubicación de las líneas de los difractogramas obtenidos, con patrones de estructuras ya caracterizadas, podemos determinar cuál es la fase de cada una de las estequiometrías del material estudiado. Sin embargo, esto no nos da la posibilidad de calcular la magnitud de los parámetros de celda, a menos que sean ubicadas con precisión las líneas del espectro que tengan asociados los índices de Miller adecuados.

Cuando la estructura deja de ser ortorrómbica y se convierte en tetragonal aumenta su simetría, sin que esto signifique que se tengan dos estructuras completamente ajenas; la segunda de ellas puede ser generada a partir de la primera. Tomando un cuarto del volumen de la celda ortorrómbica (Fig. 3.3) podemos girar esta sección alrededor del eje longitudinal de la celda (c_0), para obtener una celda con una sección transversal cuadrada cuyo parámetro (a_T) será igual a $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$. Los valores de los parámetros de celda a , b y c calculados para cada muestra (Tablas 3.1 y 3.2) corresponden a la estructura ortorrómbica (a_0 , b_0 y c_0) cuando se ha sustituido menos del cinco por ciento de átomos de lantano; pero si x es mayor a 0.08, los parámetros están asociados a la estructura tetragonal: $a=b=a_T$ y $c=c_T$.

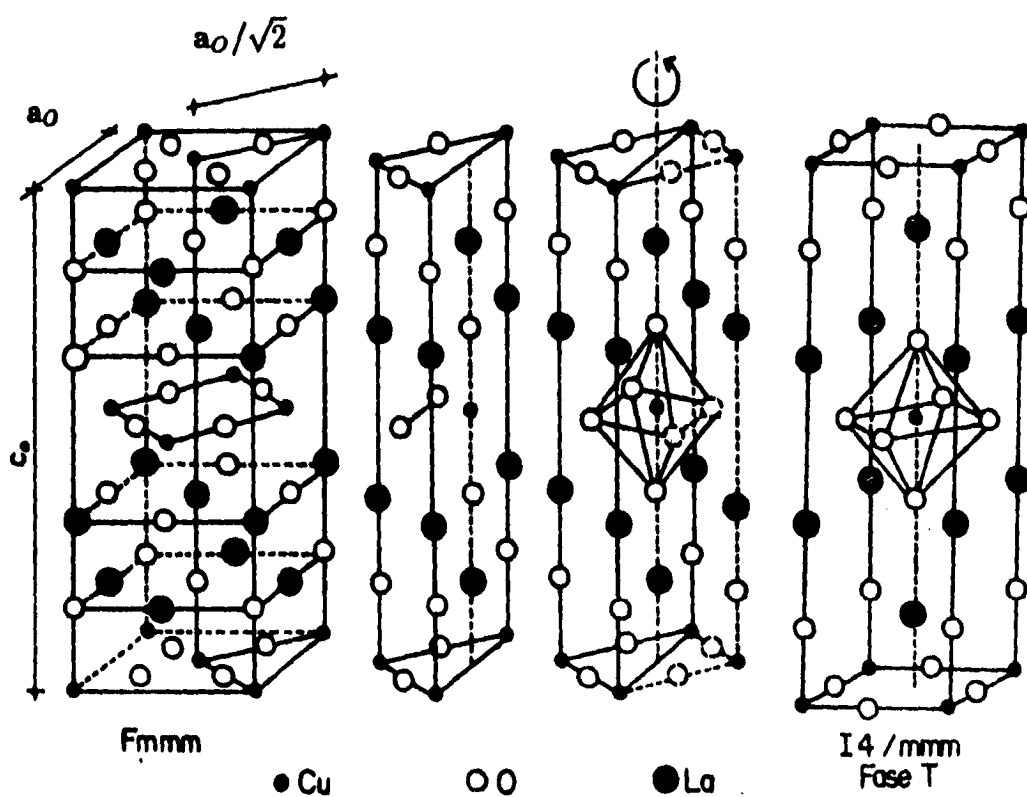


Figura 3.3: Relación entre las celdas ortorrómbica y tetragonal del sistema $\text{La}_{2-x}(\text{Ba, Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

Tabla 3.1: Parámetros de celda. Serie de bario.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$					
x	a ± 0.0005 (Å)	c ± 0.0006 (Å)	c / a	Vol. (Å ³)	b ± 0.0002 (Å)
0.00	5.356	13.151	2.456	380.698	5.405
0.02	5.356	13.171	2.459	380.752	5.397
0.04	5.356	13.191	2.463	380.723	5.389
0.06	5.353	13.204	2.467	380.318	5.380
0.08	5.357	13.216	2.467	380.895	5.380
0.10	3.790	13.254	3.497	190.372	3.790
0.12	3.788	13.268	3.503	190.366	3.788
0.13	3.787	13.277	3.506	190.376	3.787
0.14	3.786	13.282	3.508	190.392	3.786
0.15	3.786	13.285	3.510	190.390	3.786
0.16	3.785	13.289	3.511	190.429	3.785
0.17	3.784	13.301	3.515	190.464	3.784
0.18	3.785	13.311	3.517	190.647	3.785
0.20	3.784	13.322	3.521	190.720	3.784
0.23	3.783	13.335	3.525	190.838	3.783
0.27	3.783	13.354	3.530	191.135	3.783
0.30	3.783	13.359	3.531	191.208	3.783
0.35	3.783	13.377	3.536	191.480	3.783
0.40	3.784	13.379	3.535	191.584	3.784
0.50	3.785	13.384	3.536	191.718	3.785

Tabla 3.2: Parámetros de celda. Serie de calcio.

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$					
x	a ± 0.0005 (Å)	c ± 0.0006 (Å)	c / a	Vol. (Å ³)	b ± 0.0002 (Å)
0.00	5.359	13.154	2.455	381.040	5.406
0.02	5.354	13.154	2.457	380.139	5.398
0.04	5.351	13.159	2.459	379.491	5.389
0.06	5.350	13.161	2.460	378.909	5.381
0.08	5.346	13.166	2.463	378.068	5.372
0.10	3.787	13.171	3.478	188.863	3.787
0.12	3.783	13.177	3.483	188.567	3.783
0.13	3.782	13.174	3.483	188.479	3.782
0.14	3.783	13.175	3.483	188.493	3.783
0.15	3.782	13.180	3.485	188.536	3.782
0.16	3.783	13.173	3.482	188.500	3.783
0.17	3.782	13.174	3.483	188.420	3.782
0.18	3.782	13.177	3.484	188.513	3.782
0.20	3.782	13.179	3.484	188.530	3.782
0.23	3.783	13.180	3.484	188.567	3.783
0.27	3.782	13.178	3.484	188.506	3.782
0.30	3.782	13.177	3.484	188.512	3.782
0.35	3.783	13.178	3.484	188.556	3.783
0.40	3.783	13.181	3.484	188.659	3.783
0.50	3.783	13.182	3.485	188.617	3.783

Cualitativamente, la transición de fase estructural se hace evidente por la cantidad (y ubicación) de las líneas de los difractogramas de Rayos X. Cada una de estas líneas se encuentra relacionada con un plano de átomos que refleja la radiación cuando incide con el ángulo adecuado, pero el número de planos capaces de contribuir con una línea espectral depende de la estructura cristalina del compuesto.

La estructura ortorrómbica del $\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ se conserva aún si los átomos de lantano se van sustituyendo por átomos de bario o calcio, siempre que no se sobrepase el cinco por ciento. Conforme va aumentando la cantidad de calcio (x) introducida en el $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$, manteniendo la estructura ortorrómbica, los parámetros a_0 y b_0 de la celda van decreciendo de manera regular; la forma en que se reduce el valor de b_0 es notablemente más uniforme que la correspondiente al parámetro a_0 , pero este último disminuye su magnitud con una rapidez menor que la del primero. El comportamiento descrito no es exactamente el mismo cuando los átomos de lantano se sustituyen con átomos de bario (Fig. 3.4); en este caso, aunque b_0 decrece regularmente conforme x aumenta en el intervalo que va desde 0.00 hasta 0.06, el parámetro a_0 mantiene un valor prácticamente constante y, cuando $x=0.08$, el valor de b_0 no se modifica respecto al inmediato anterior.

Una vez que tiene lugar la transición estructural ortorrómbico-tetragonal (i.e. cuando $x \geq 0.10$) el valor del parámetro a_T comienza a disminuir rápidamente conforme x crece, para mantenerse casi constante una vez que x sobrepasa el valor 0.20 en la serie de bario. El caso

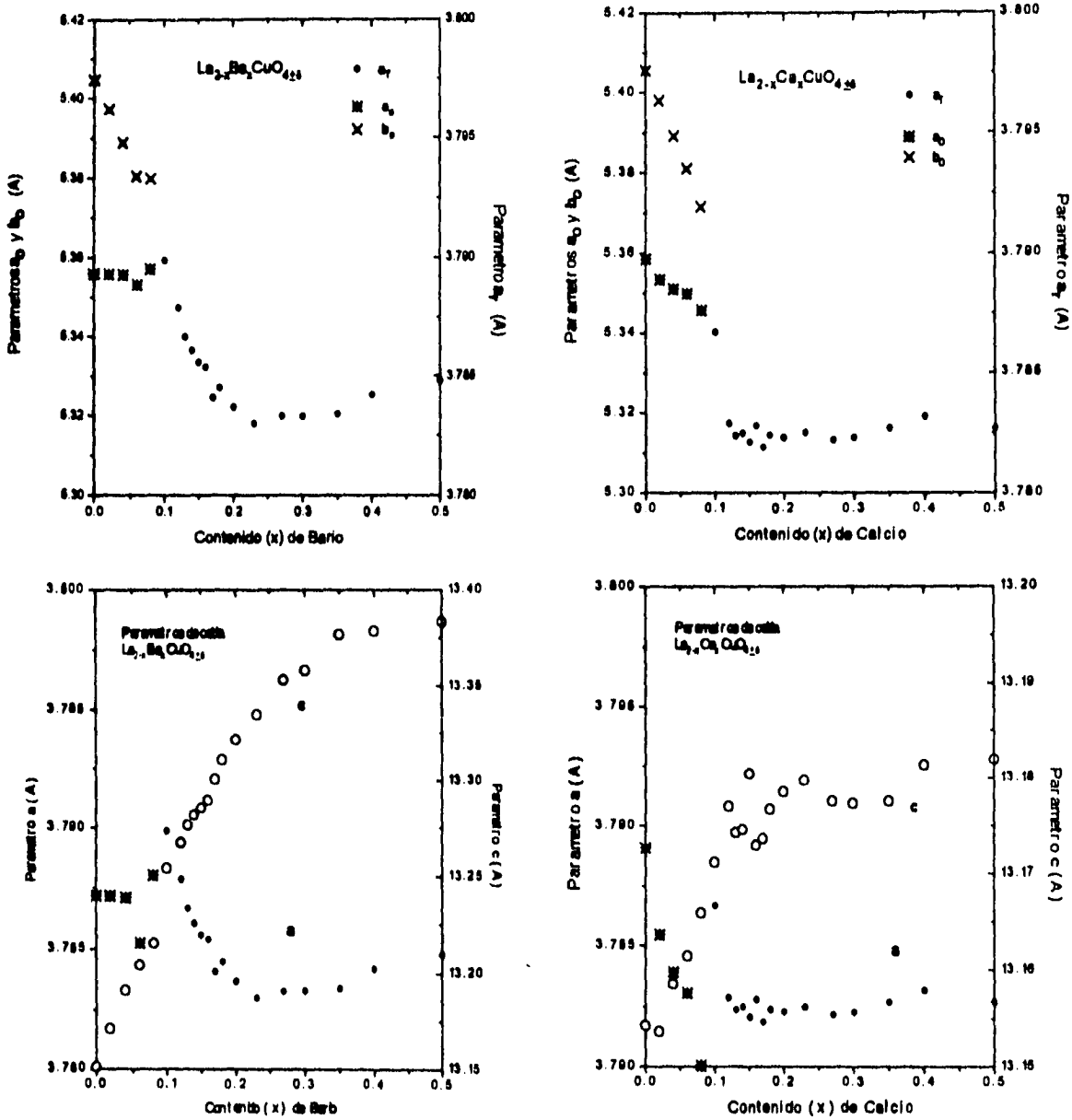


Figura 3.4: Valores de los parámetros de celda *vs* la cantidad (*x*) de átomos de lantano sustituidos por bario o calcio. Hay que recordar que los paámetros de la celda ortorrómbica son diferentes de los de la celda tetragonal.

de las muestras de la serie de calcio nuevamente tiene diferencias con la serie anterior, ahora los valores del parámetro a_T se encuentran en un intervalo tan estrecho que bien podría pensarse que es una constante, exceptuando al valor correspondiente a la primer estequiometría de la fase tetragonal.

Debido a que la transición se caracteriza por la relación entre los valores de los parámetros a y b de la celda ortorrómbica, el tercer parámetro (c) no aparece con subíndice para asociarlo a una fase en especial y, en su caso, se observa un crecimiento sostenido en ambas series. La magnitud de c , en la serie de bario, va aumentando junto con x mostrando el mayor cambio cuando $x = 0.10$ y la menor de las diferencias alrededor de $x = 0.15$. En la serie de calcio, si bien incrementa la magnitud de c al aumentar x , la diferencia entre los valores máximo y mínimo es menor que la diferencia correspondiente a la serie de bario; el comportamiento de este parámetro es similar al de a_T , pues en ambos casos la variación que se tiene al sustituir lantano con calcio es menor que la lograda cuando el bario reemplaza al lantano. Este comportamiento puede tener su origen en la diferencia de los radios iónicos del calcio y el bario. Por otra parte, la magnitud de c no siempre es creciente cuando el $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ incrementa su contenido de calcio; entorno a $x = 0.15$ se puede ver como se reduce el valor de c (Fig. 3.4).

El cociente c/a aumenta con x en la serie de bario, pero se mantiene uniforme en la serie de calcio una vez que se ha obtenido la fase tetragonal (Fig. 3.5). Si el cociente c/a es proporcional al cociente

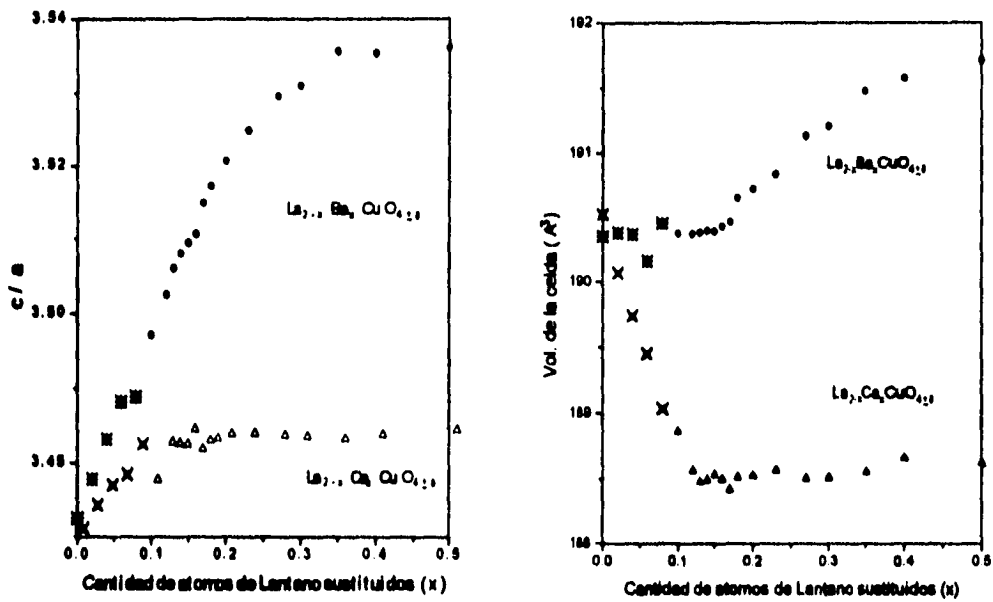


Figura 3.5: Cociente c/a y volumen de la celda *vs* la cantidad (x) de átomos de lantano sustituidos en el compuesto. Los puntos correspondientes a las primeras composiciones se marcan de manera diferente porque para ellas la celda es ortorrómbica.

de Cu(III)/Cu(II) que hay en el compuesto [4] entonces parece ser que el Cu(III) tiene una cota superior en el compuesto contaminado con calcio, de menor radio iónico que el bario, a pesar de haber recibido un tratamiento térmico final en atmósfera de oxígeno. Por otra parte, parece ser que la concentración de huecos depende de la magnitud del parámetro c [23, 25]; y los cambios de este, a su vez, estarán controlados por la diferencia de los radios iónicos del lantano y el elemento M que lo reemplaza, además de los huecos creados. Finalmente, el volumen de la celda disminuye uniformemente en la serie de calcio y se mantiene prácticamente constante si $x \geq 0.12$ pero, a diferencia de lo anterior, en la serie de bario se tiene una celda con volumen uniforme que solo aumenta claramente después de que x rebasa 0.17 y esto se debe, en buena medida, a que el radio iónico del bario si logra modificar al tamaño del parámetro c . Estas modificaciones del volumen se dan al margen de los posibles efectos electrónicos y sin cumplir, evidentemente, la ley de Végard.

3.2 Propiedades eléctricas

El avance en el proceso de elaboración se hizo evidente porque la dureza e intensidad del color negro de cada muestra fue aumentando después de cada calcinación. Una vez concluido el último tratamiento térmico (que se hizo en atmósfera de oxígeno) se cortaron paralelepípedos de cada una de las muestras de las dos series preparadas, para medir su resistencia eléctrica en función de la temperatura.

Medir la resistividad, y no sólo la resistencia eléctrica, nos permite hablar de una propiedad *del compuesto*, no únicamente de la muestra con que trabajamos; esto ocasiona que la forma y dimensiones de la muestra se vuelvan importantes. En el caso del $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) las propiedades eléctricas no solamente dependen de la cantidad de átomos M que se introduzcan en la estructura, también dependerán de la cantidad de oxígeno presente e inclusive de los elementos contaminantes ajenos al compuesto preparado; por esta razón, los paralelepípedos fueron cortados con una sierra de diamante con la que no se hiciera necesario utilizar refrigerante alguno, para evitar cualquier contaminación.

La resistividad del La_2CuO_4 es cercanamente independiente de la temperatura cuando esta toma valores sobre los 200 K [26]; decrece lentamente cuando la temperatura llega cerca de los 100 K, partiendo de la temperatura ambiente [27], pero muestra un comportamiento semiconductor si la temperatura continúa bajando, pues ρ aumenta su valor rápidamente para después sufrir una caída abrupta. En este trabajo se prepararon dos muestras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$, pues en cada una de las dos series de $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ había una pastilla con estequiometría tal que $x=0.00$. Contrariamente a lo que se esperaría, el comportamiento de la resistividad eléctrica de cada una de estas muestras tiene diferencias (Fig. 3.6) a pesar de que las gráficas (ρ vs T) son cualitativamente semejantes; hay una diferencia de un factor de cuatro, aproximadamente, entre la magnitud de ρ para la muestra preparada con la serie de bario y la preparada con la serie de calcio y, para esta última, la

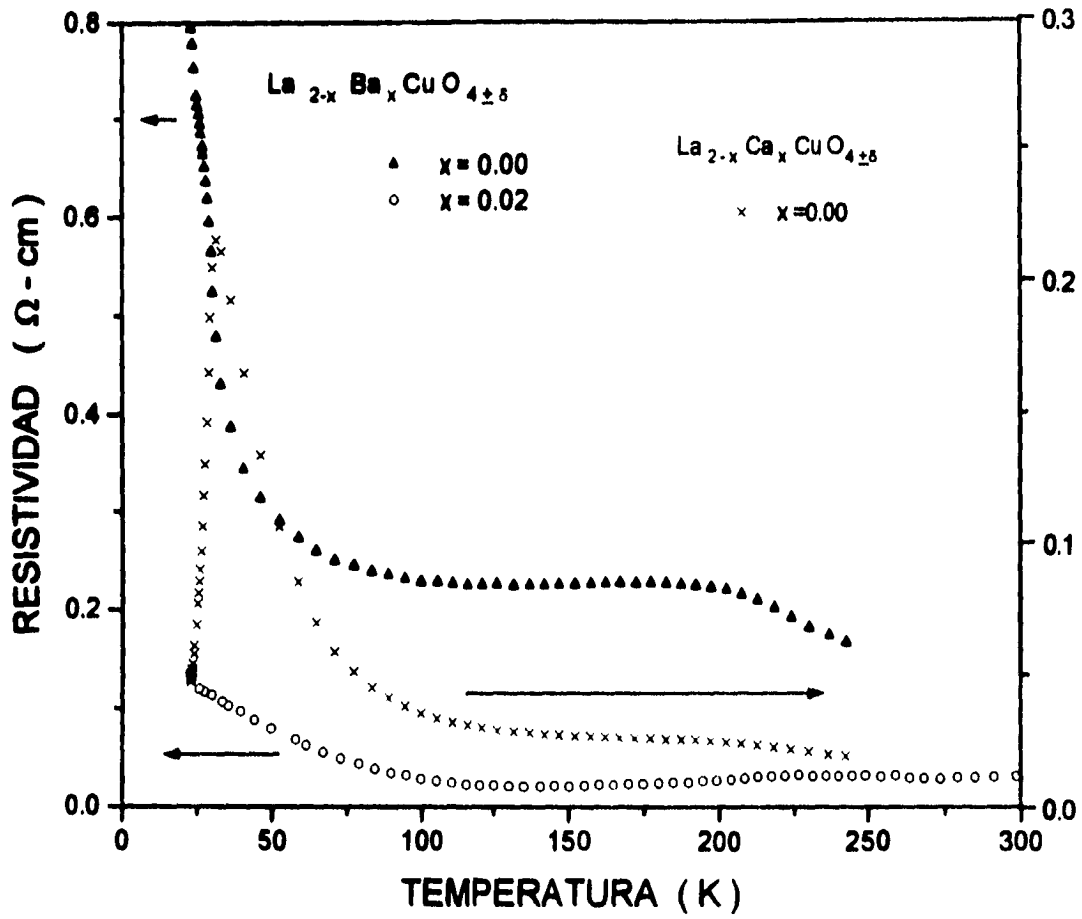


Figura 3.6: Resistividad vs temperatura para las muestras del compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. La escala de la derecha corresponde a la muestra de la serie calcio.

resistividad logra caer después de haber estado aumentando mientras la temperatura disminuía. La muestra elaborada junto con la serie de calcio tiene un mayor número de tratamientos térmicos y moliendas con lo que, aparentemente, se logra una distribución más uniforme de la fase rica en oxígeno que se encuentra mezclada con la fase más abundante en que el oxígeno es estequiométrico [9, 10, 12]. Parece ser que la distribución lograda permite que percole la corriente en el momento que esta fase logra la transición al estado superconductor, a diferencia del comportamiento de la muestra con un menor número de tratamientos térmicos.

Conforme se van sustituyendo átomos de lantano por átomos de bario, la resistividad se comporta de manera diferente dependiendo de la cantidad (x) de lantano reemplazado. Cuando $x=0.02, 0.04$ la resistividad del material reduce su valor junto con la temperatura (Fig. 3.7), hasta que esta última llega a un valor de 100 K aproximadamente, para después incrementarlo si la temperatura sigue disminuyendo. Pero en el caso en que $x=0.06, 0.08$ la resistividad modifica su comportamiento, en estos casos ρ siempre decrece cuando disminuye la temperatura, mostrando un comportamiento tipo metálico; inclusive, la curva correspondiente a la muestra con $x=0.08$ incrementa la razón de cambio de ρ a temperaturas menores a los 50 K, cual si fuera a darse la transición al estado superconductor.

Si los átomos que suplantán al lantano son de calcio, las curvas de resistividad (Fig. 3.7) muestran un comportamiento tipo semiconduc-

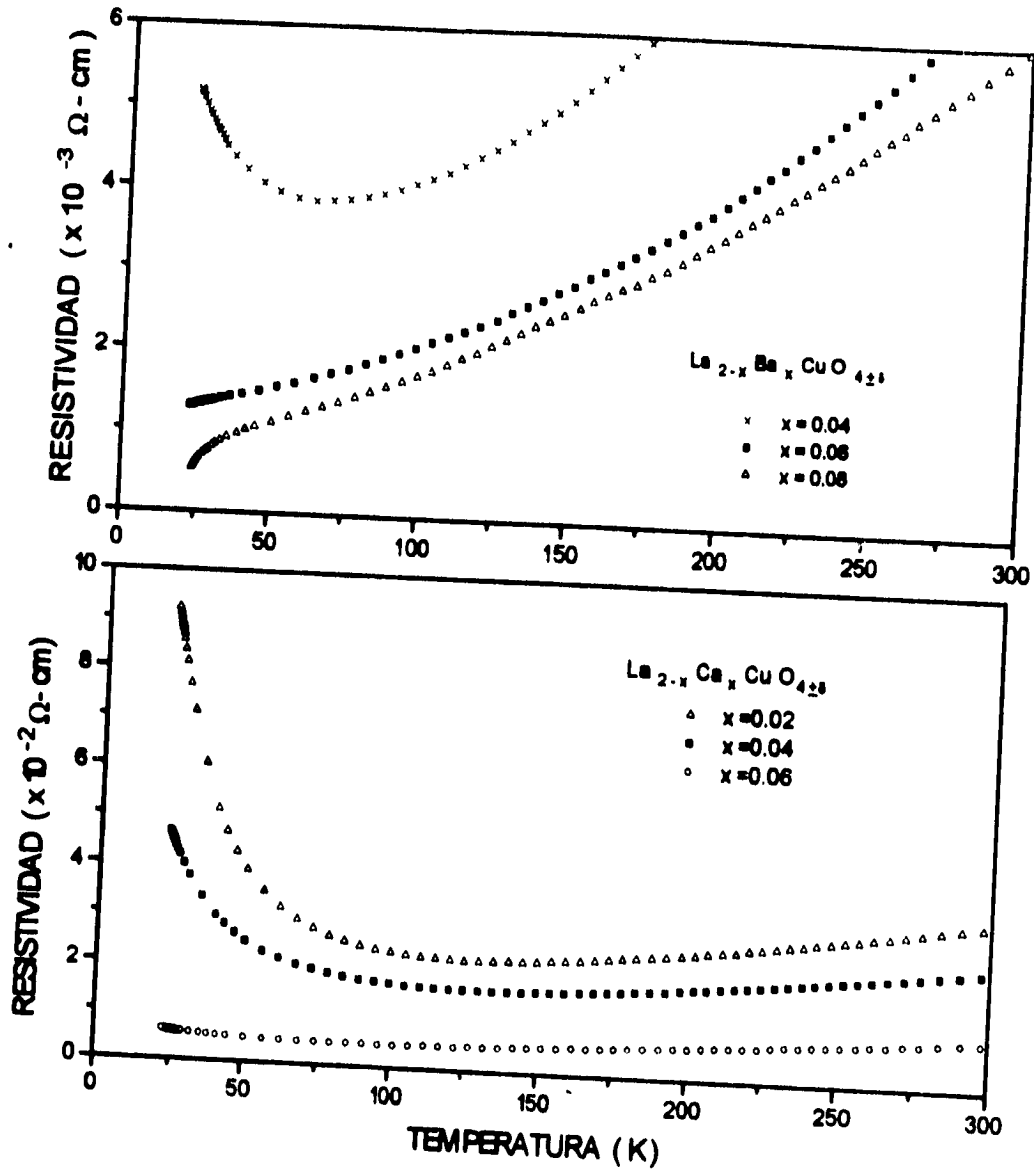


Figura 3.7: Resistividad vs temperatura para las muestras, con estructura ortorrómbica, del compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

tor cuando $x=0.02, 0.04, 0.06$: ρ disminuye junto con la temperatura, hasta aproximadamente los 100 K, para después incrementar rápidamente. Aunque el comportamiento es semejante para las tres composiciones, los valores de la resistividad disminuyen cuando x aumenta y, cuando $x=0.06$, el aumento de ρ a bajas temperaturas es menos notable.

Una vez que se ha sustituido más del cinco por ciento de los átomos de lantano (i.e. $x \geq 0.10$), el comportamiento de la resistividad sufre un cambio radical. El compuesto exhibe un comportamiento tipo metálico conforme disminuye la temperatura hasta cerca de los 50 K; para temperaturas menores, antes de que el valor de ρ disminuya abruptamente, se observa un ligero aumento de la resistividad cuando el compuesto contiene bario (Fig. 3.8), pero desaparece cuando x incrementa su valor. En el caso de las muestras que tienen calcio (Fig. 3.9), la resistividad no aumenta antes de caer abruptamente, en lugar de ello la curva termina formando una meseta antes de caer súbitamente cuando se alcanza la T_c . Este cambio en la pendiente de ρ , que pasa de ser tipo metálico a tipo semiconductor, es una característica de los compuestos de alta T_c que tienen una baja concentración de portadores de carga [22]; el aumento gradual de la resistividad, cuando la temperatura decrece, parece estar ligado a una localización electrónica debida a las vacancias de oxígeno en los planos de CuO_2 .

En el $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($M=\text{Ba, Ca, Sr}$), el octaedro formado por los átomos de oxígeno que rodean a cada átomo de cobre está distorsionado

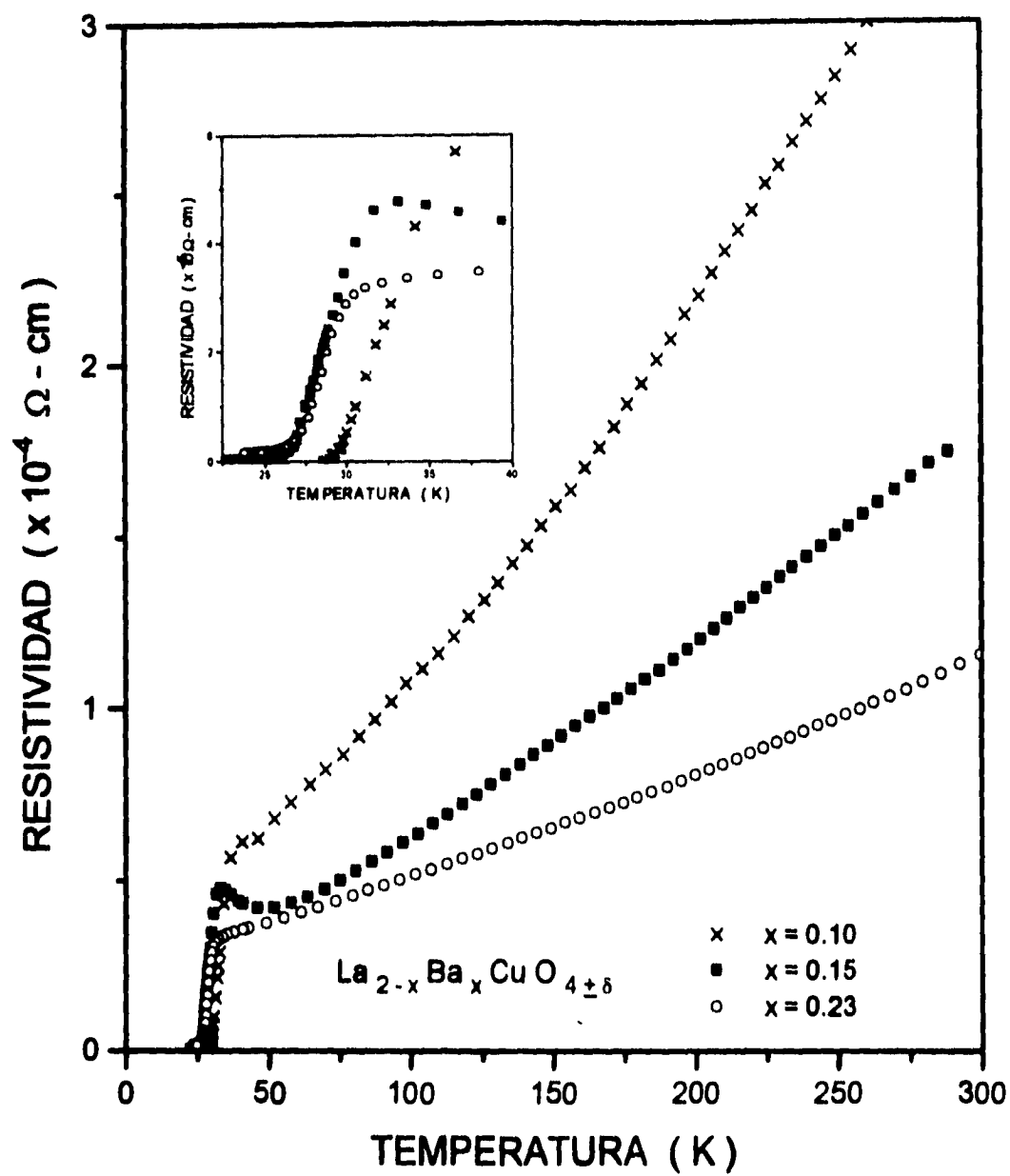


Figura 3.8: Resistividad vs temperatura para las muestras, con estructura tetragonal, del compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

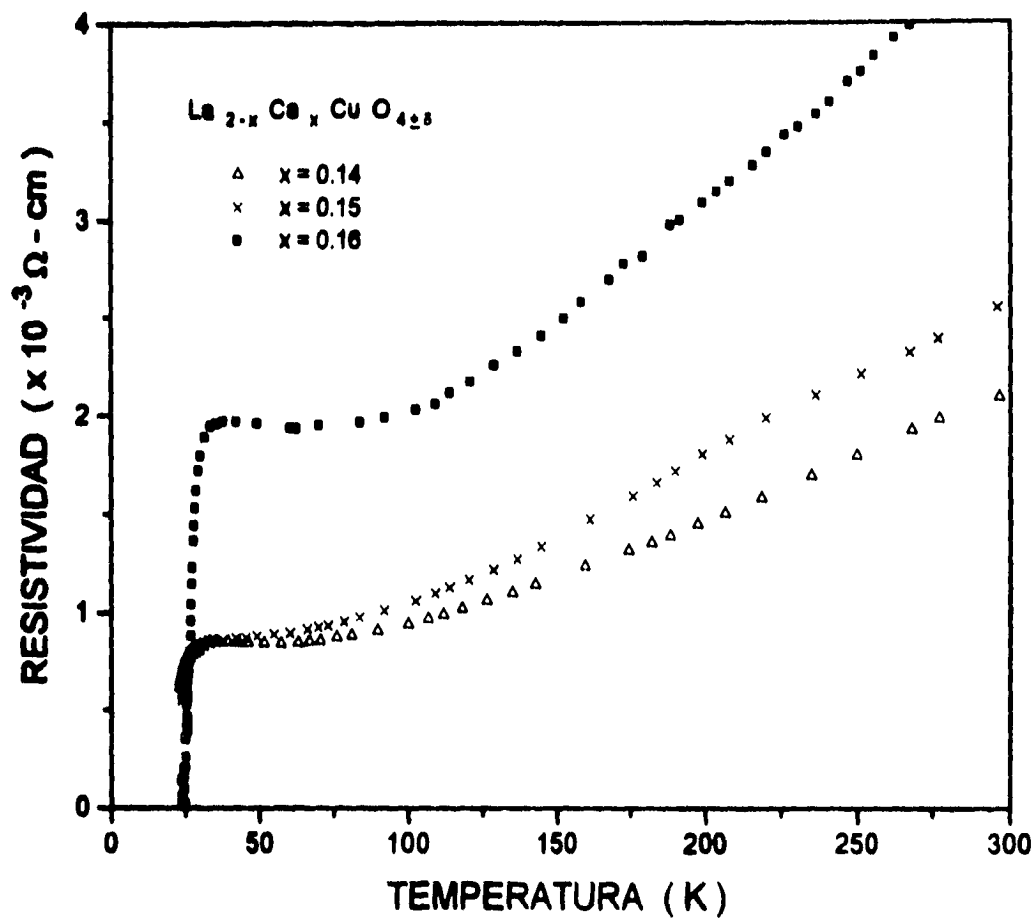


Figura 3.9: Resistividad vs temperatura para las muestras, con estructura tetragonal, del compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

y, regularmente, se le asocia con la deformación Jahn-Teller causada por la configuración d^9 del Cu^{+2} ; aunque esta suposición es correcta, no es suficiente para describir la manera en que la distancia entre los átomos de cobre y oxígeno, en los planos de CuO_2 , afecta al valor de la T_c al modificar el valor de x . Para hacer una descripción adecuada de esta relación es necesario considerar las bandas de energía tanto como al nivel de Fermi, que son conceptos cruciales cuando el material es un metal o un semiconductor de brecha angosta [28]. La distorsión de los octaedros ocasiona que existan en ellos dos posiciones diferentes para colocar a los átomos de oxígeno: la axial, donde estarán más separados de los átomos de cobre y la de los planos de CuO_2 , que es donde se generan las vacancias de oxígeno [29]. Las uniones cobre-oxígeno sobre los planos serán covalentes [30] y los oxígenos axiales estarán relacionados con dos de los átomos de oxígeno del plano a través de uniones con el lantano o un alcalino-terreo. Las interacciones entre los orbitales de los átomos de cobre y los oxígenos alrededor ocasionarán la degeneración de los niveles energéticos atómicos, creando los orbitales modificados que interactuarán para mantener junta la estructura.

Cuando los átomos de oxígeno ocupan los agujeros estructurales que hay en los planos de CuO_2 no solamente incrementan su presencia en ellos, también ocasionan una contracción de los parámetros a y b (lo mismo que de la distancia O-O) en lugar de la expansión que podría imaginarse al pensar en términos de un simple empaquetamiento. Esta contracción de la distancia entre oxígenos incrementa el valor de la T_c [29], aunque en el caso del compuesto que contiene bario podría ser esta

Tabla 3.3: Temperaturas críticas determinadas en las gráficas de resistividad vs temperatura. El valor que se le asigna a T_c es el de la temperatura a la que inicia la caída de ρ (onset).

$La_{2-x}M_xCuO_{4\pm\delta}$					
M	x	T_c (K)	M	x	T_c (K)
Ca	0.00	31.4	Ba		
	0.10	32.4			
	0.12	37.9			
	0.13	39.0		0.08	35.1
	0.14	36.4		0.10	42.4
	0.15	43.5		0.12	44.5
	0.16	34.0		0.14	25.5
	0.17	38.0		0.15	33.2
	0.18	41.3		0.17	26.0
	0.20	39.8		0.23	35.4
	0.23	36.5			
	0.27	38.5			
	0.30	35.5			

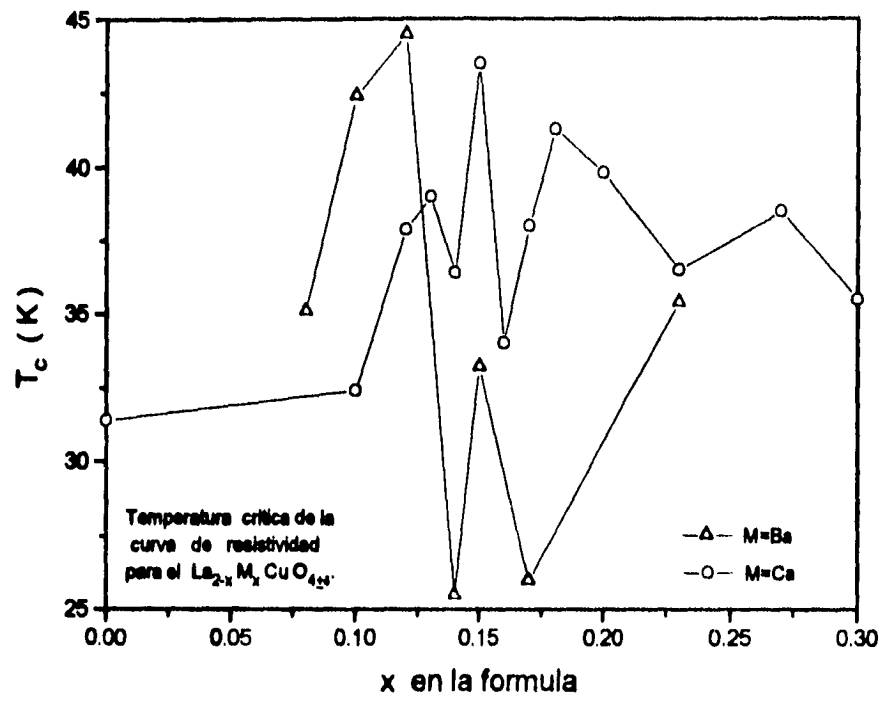


Figura 3.10: Comportamiento de la T_c al variar la cantidad x de átomos de lantano sustituidos en el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

la razón por la que se reduce el valor de la temperatura de transición, de acuerdo con los diversos trabajos que reportan la desaparición de la superconductividad cuando $x=0.125$. Si bien es la concentración de huecos la que controla el comportamiento de la T_c [23, 24, 31, 32] esta concentración se modifica con los cambios estructurales, por lo que el valor de T_c dependerá de la cantidad de lantano que se reemplace en el compuesto (Fig. 3.10).

3.3 Propiedades magnéticas

En los compuestos de metales de transición, la mayoría de los electrones d de los átomos metálicos normalmente no toman parte en la formación de enlaces, pero influyen en el ambiente de coordinación del átomo metálico y son responsables de propiedades como el magnetismo. En muchos de estos compuestos la coordinación del metal será octaédrica distorsionada, siendo esta distorsión una elongación de los dos enlaces axiales o bien una contracción de los mismos, haciendolos diferentes de los cuatro restantes. El ambiente de coordinación, tanto como el comportamiento magnético, serán responsabilidad de los electrones y las interacciones entre ellos, de tal forma que la estructura, la densidad de los portadores y las propiedades magnéticas del compuesto dependerán del tipo y cantidad del elemento que toma el lugar del lantano (además de la cantidad de oxígeno) pues esto alterará las interacciones electrónicas.

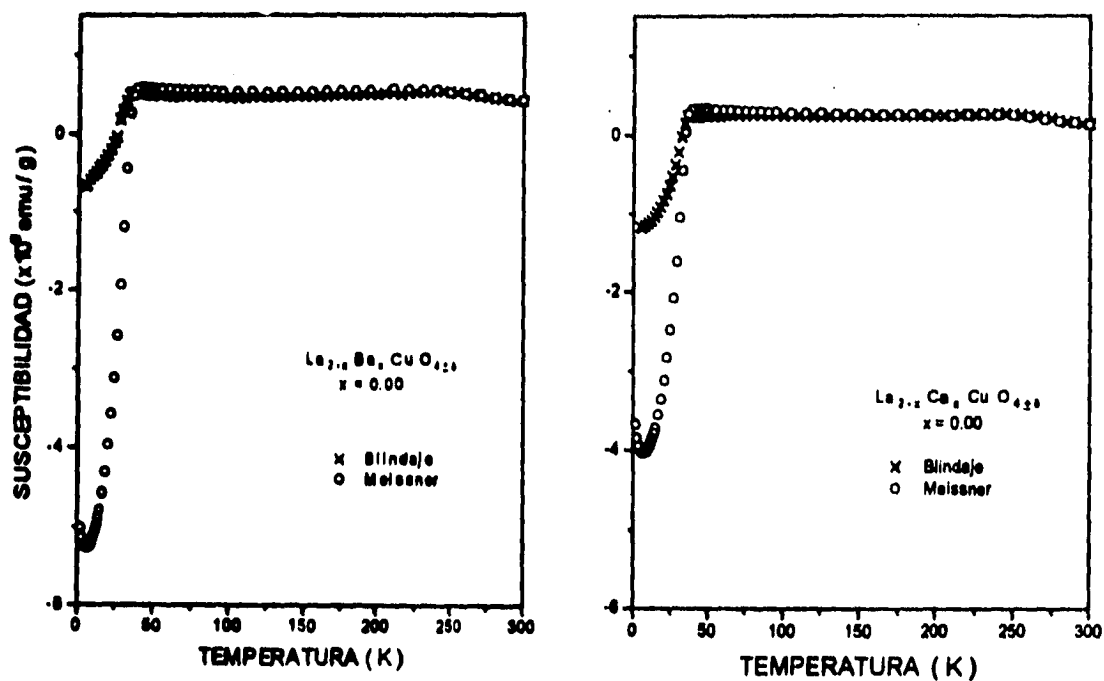


Figura 3.11: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el compuesto $\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

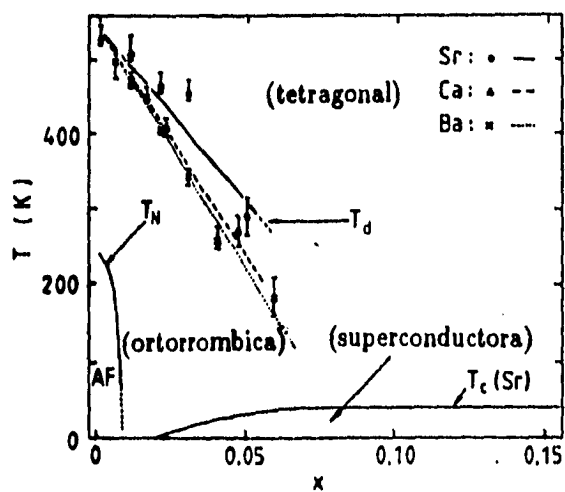


Figura 3.12: Diagrama de fases del $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($M=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$). La temperatura de transición T_d fue determinada por difracción de Rayos X [33].

A temperatura ambiente el La_2CuO_4 es paramagnético, pero alrededor de los 250 K tiene lugar una transición antiferromagnética que puede notarse en el cambio de curvatura de las gráficas χ vs T (Fig. 3.11). Este valor es cercano al reportado para la temperatura de Néel (T_N) cuando el La_2CuO_4 es estequiométrico [17, 33], aunque su magnitud puede cambiar al modificar las cantidades x y δ en el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($M=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) (Fig. 3.12). Sin embargo, cuando la temperatura es menor a los 40 K, la susceptibilidad del compuesto toma valores negativos pero muy pequeños, revelando un diminuto porcentaje de material superconductor. De hecho, la superconductividad en el La_2CuO_4 es filamentaria.

A pesar de que las propiedades magnéticas se van modificando conforme se reemplazan átomos de lantano en el compuesto, cuando x es menor a 0.06 el material es paramagnético independientemente de que se introduzca bario o calcio: χ mantiene un valor casi constante mientras la temperatura decrece, pero aumenta rápidamente a bajas temperaturas (Fig. 3.13).

Para las composiciones con x mayor a 0.06 la susceptibilidad es prácticamente nula e independiente de la temperatura entre los 40 y los 300 K (Fig. 3.14). Cuando reemplazamos con calcio al lantano, el compuesto exhibe diamagnetismo a temperaturas menores a los 20 K, sin que los valores muestren grandes diferencias entre una composición y otra. En cambio, para la serie de bario, si bien el material se vuelve diamagnético a temperaturas suficientemente bajas desde que $x=0.06$,

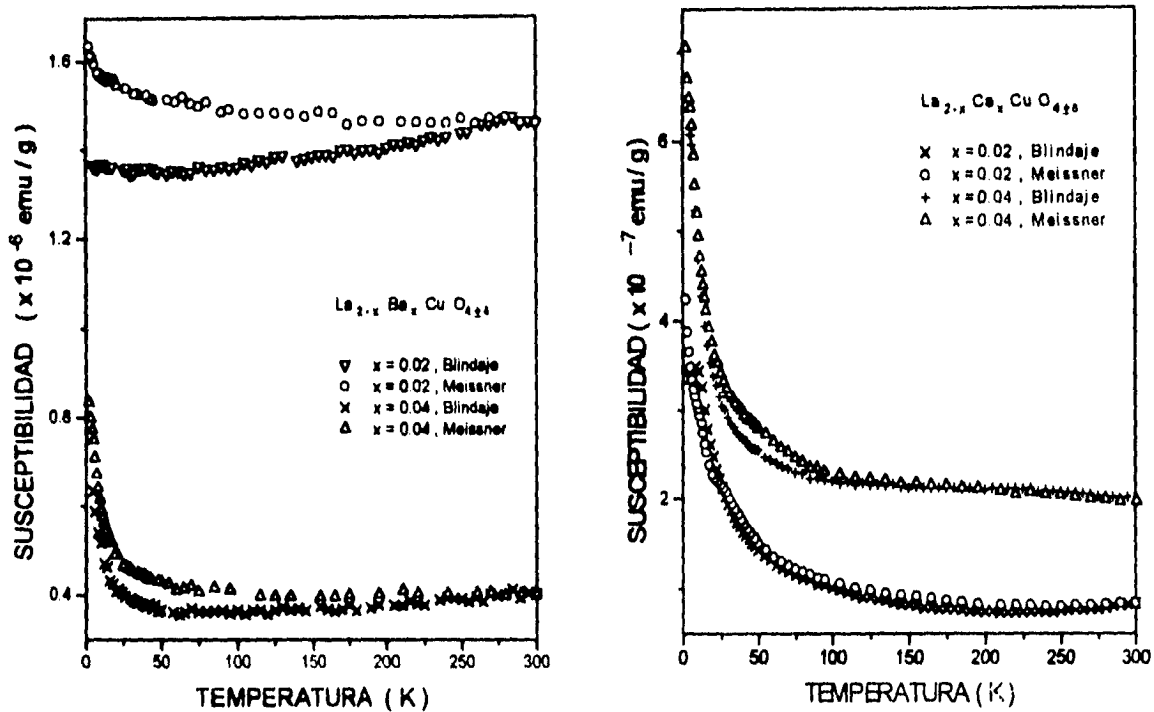


Figura 3.13: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

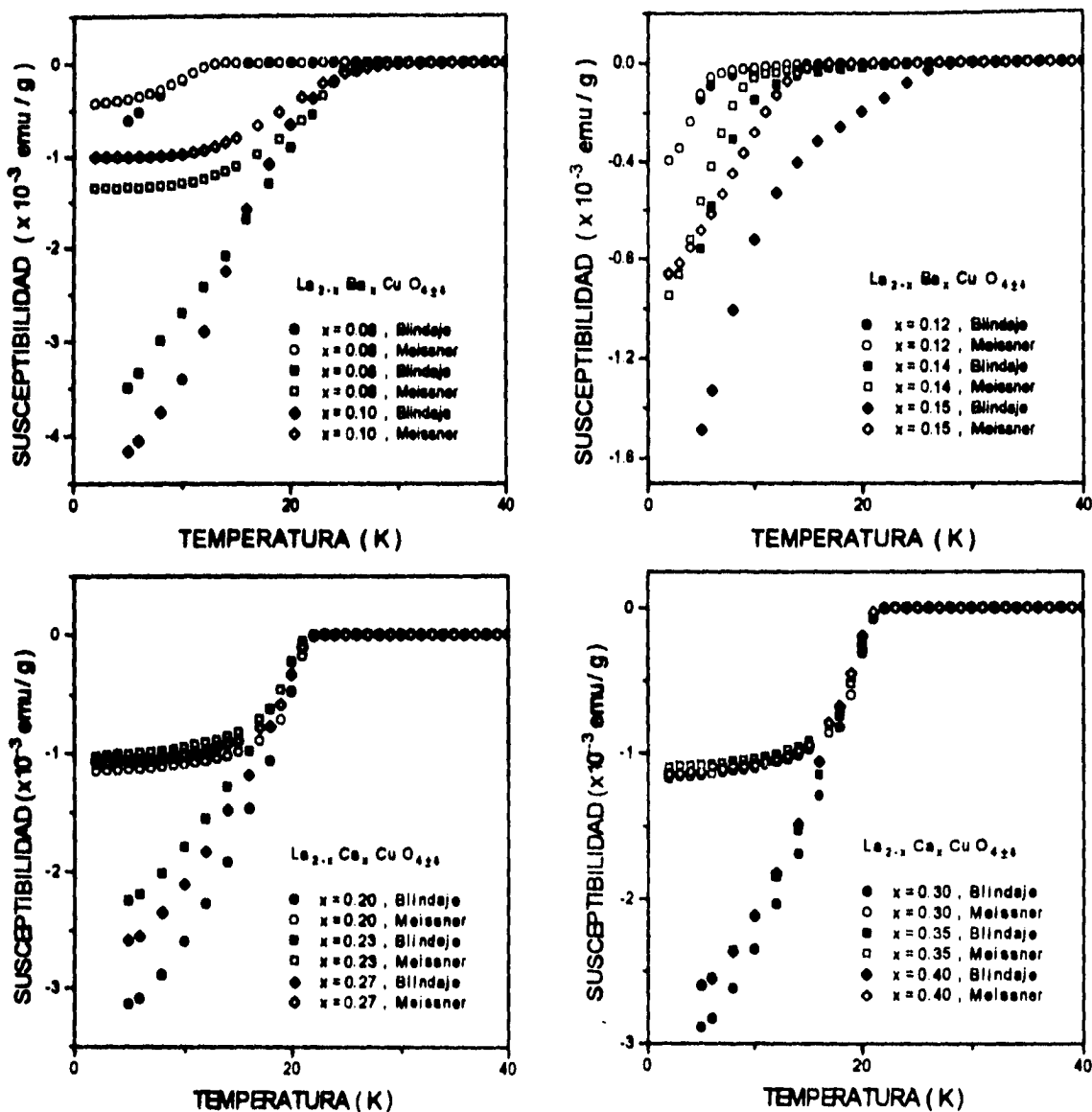


Figura 3.14: Susceptibilidad magnética vs temperatura para el compuesto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba,Ca})_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

las magnitudes dependerán del valor que tome x . La magnitud de la susceptibilidad aumenta junto con la cantidad de bario cuando esta rebasa el tres por ciento, pero disminuye cuando $x=0.12$, para aumentar junto con x al sobrepasar este valor.

Las modificaciones que sufre el comportamiento magnético del material, especialmente la magnitud de χ , se reflejan directamente en la cantidad de material superconductor que habrá en cada muestra (Tabla 3.4), de tal forma que el material con la mayor magnitud de χ , al volverse diamagnético, contendrá la mayor fracción superconductor. Para la serie de calcio, por ejemplo, puede verse que una fracción del material se vuelve superconductor cuando $x \geq 0.08$ (Fig. 3.15), hecho que coincide con la región donde tiene lugar la transición de fase estructural. La muestra donde aparece el mayor porcentaje de material superconductor es la que tiene estequiometría con $x=0.17$ y, aunque la fracción superconductor es menor para el resto de las composiciones, disminuye notablemente cuando $x=0.16$ y $x=0.23$.

En el caso de las muestras de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ hay una reducción importante de la fracción superconductor cuando $x=0.12$; esta reducción de la fracción superconductor ha sido reportada para el compuesto cuando $x=0.125$ [24, 31, 32, 34] y ocasiona que la T_c también reduzca su valor. Esta característica no es compartida por los compuestos que contienen calcio o estroncio [23, 35]; más aún, cuando se va reemplazando al bario del $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ por átomos de calcio o estroncio, la temperatura crítica comienza a incrementarse junto con

Tabla 3.4: Temperaturas críticas y fracción superconductor.

$La_{2-x}M_xCuO_{4\pm\delta}$						
M	x	H (Gauss)	T_c (K) Blindaje	T_c (K) Meissner	% S-C Blindaje	% S-C Meissner
Ba	0.00	500	36	39	0.002	0.016
	0.06	100	14	14	1.9	1.3
	0.08	100	28	27	10.8	4.2
	0.10	100	34	33	25.9	6.2
	0.12	10	24	23	0.9	2.5
	0.14	10	28	27	4.7	5.9
	0.15	10	30	17	9.2	5.3
Ca	0.00	500	38	39	0.004	0.013
	0.08	10	14	14	0.3	0.4
	0.10	10	22	21	5.9	5.2
	0.12	10	22	23	12.6	5.4
	0.13	10	22	23	14.4	5.9
	0.14	10	22	23	13.7	5.8
	0.15	10	22	23	16.2	6.5
	0.16	10	22	23	6.5	3.9
	0.17	10	22	23	20.3	7.0
	0.18	10	22	23	18.3	7.0
	0.20	10	22	23	18.8	6.9
	0.23	10	22	23	13.3	6.1
	0.27	10	22	23	15.2	6.3
	0.30	10	22	23	16.8	6.8
	0.35	10	22	23	14.9	6.3
0.40	10	22	23	14.7	6.5	

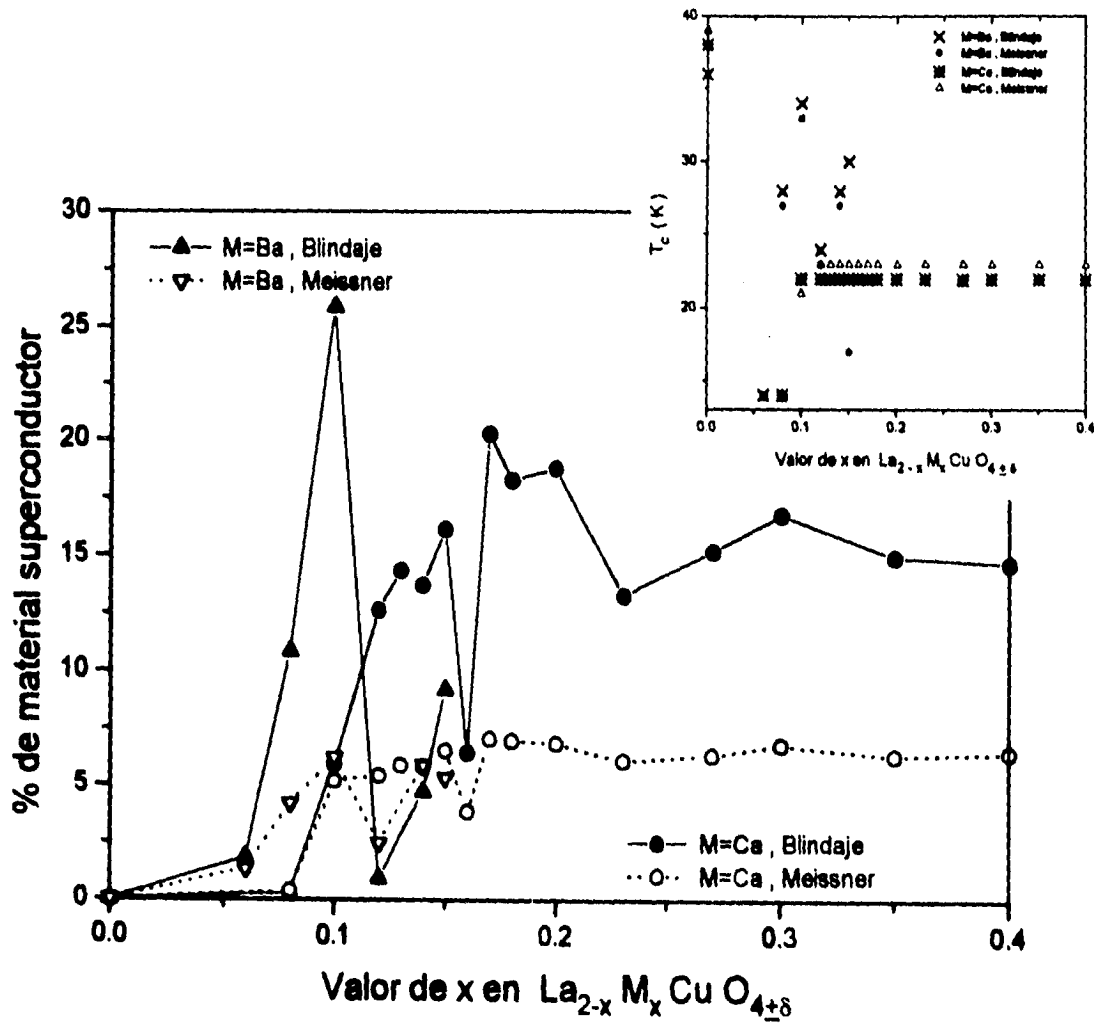


Figura 3.15: Comportamiento de la T_c al variar la cantidad x de átomos de lantano sustituidos y porcentaje de material superconductor.

la fracción superconductora, cual si estuviera relacionada con una deformación de la red ocasionada cuando cada átomo de cobre tiene una concentración de huecos igual a $\frac{1}{8}$, no por la concentración de bario $x=\frac{1}{8}$ [24].

A pesar de que la fracción superconductora no es constante en los compuestos que contienen calcio, el valor de T_c (determinado de las curvas χ vs T) prácticamente no se modifica al aumentar x , una vez que hay una porción superconductora en la muestra. Este comportamiento de la T_c , en función del valor de x , no es el mismo cuando se determina en las curvas de resistividad; ahí sí se modifica el valor de la temperatura crítica cuando variamos la cantidad de calcio. Para la serie de bario la menor de las temperaturas críticas coincide con la menor de las fracciones superconductoras ($x=0.12$), cuando la primera se determina con las curvas de susceptibilidad, pero no ocurre lo mismo cuando el valor de T_c se calcula en las curvas de resistividad; de hecho, las menores temperaturas de transición corresponden a las composiciones con $x=0.14$ y $x=0.17$ en este caso.

Conclusiones

Los patrones de difracción de Rayos X, elaborados a lo largo del proceso de síntesis de las muestras, revelan lo importante que resulta someter al material a un proceso intenso de moliendas y calcinaciones, para aumentar la pureza de las fases cuando el método de elaboración seleccionado ha sido la reacción al estado sólido. Por otra parte, el papel fundamental que juega el oxígeno en la determinación del comportamiento eléctrico del compuesto se hizo evidente a través de las medidas de susceptibilidad magnética; una vez que las muestras fueron calcinadas en atmósfera de oxígeno la fracción de material superconductor aumentó, sin modificar radicalmente la forma de la curva obtenida al graficarse esta fracción como función de la concentración x .

Cuando la cantidad de átomos (Ba,Ca) introducidos en la estructura para sustituir al lantano es del orden del cinco por ciento, se tiene una transición de fase estructural: ortorrómbico \rightarrow tetragonal. Este hecho se hace evidente por el comportamiento de los máximos en los patrones de difracción de Rayos X, aunque las curvas de susceptibilidad muestran que existe material superconductor aun en muestras con menores valores de x , especialmente en el caso de la serie de bario.

El comportamiento de la resistividad parece estar fuertemente ligado a la homogeneidad del material. Un ejemplo de ello son las muestras para las que $x = 0.00$ en cada serie, ya que no tienen gráficas iguales para ρ vs T siendo que la única diferencia entre ellas es el número de moliendas y tratamientos térmicos a los que se les sometió. Para las muestras con estructura ortorrómbica se tiene un comportamiento semiconductor que va modificándose conforme crece el valor de x . Cuando $x = 0.08$ en la serie de bario, la curva de resistividad comienza a caer cuando $T < 40K$ anticipándose, al mostrar este comportamiento, a las muestras de la serie en que se sustituyó lantano por calcio. Cuando el compuesto ha cambiado de fase estructural, la resistividad presenta un incremento antes de disminuir abruptamente, que va disminuyendo conforme x crece en la serie de calcio, pero está acompañado por un aumento de la resistividad en el estado normal. En el caso del bario, la resistividad va disminuyendo en el estado normal al aumentar x , pero el incremento de ρ se hace más notorio en torno a $x = 0.15$.

En la serie de calcio, la fracción de material superconductor se modifica con la concentración x , exhibiendo un decremento acentuado cuando $x = 0.16$; a pesar de esto, y según las medidas de susceptibilidad, el valor de la T_c no se reduce. En cambio, la información extraída de las medidas de resistividad, indica que la T_c tiene un comportamiento diferente: una vez que aparece una fracción superconductor en el compuesto, la T_c modificará su valor según la composición, pero

todas las reducciones del valor de T_c están asociadas con disminuciones de la fracción superconductora en la muestra. Aparentemente, no tenemos una solución sólida del compuesto en el caso en que $M = Ca$, y es la cantidad de la composición superconductora la que ocasiona las diferencias de T_c en las curvas de resistividad, mostrando de esa manera la posibilidad que tiene la corriente de percolar a través de la muestra. Hay que hacer notar que el valor de la T_c , obtenido en las curvas de resistividad, es aquel en el que comienza a decrecer marcadamente el valor de ρ (onset), mientras que en las curvas de susceptibilidad se consideró como T_c a la temperatura en que el material comienza a mostrarse como diamagnético.

En el caso de las muestras con calcio la fracción superconductora se reduce, sin desaparecer, cuando $x=0.16$. Cuando $M = Ba$, a diferencia de la otra serie, hay una composición ($x=0.12$) en la que el porcentaje de material superconductor se reduce significativamente, hecho que está de acuerdo con la información reportada sobre el comportamiento del $La_{2-x}M_xCuO_{4\pm\delta}$ cuando $x=0.125$.

Bibliografía

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller. *Z. Phys.* **B64**, 189–193 (1986).
- [2] J.G. Bednorz and K.A. Müller. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 585–599 (1988).
- [3] J.G. Bednorz, M. Takashige, and K.A. Müller. *Mat. Res. Bull.* **22**, 819–827 (1987).
- [4] A.V. Narlikar, editor. *Studies of High Temperature Superconductors* volume 2. Nova Science Publishers (1989). pp. 1-27.
- [5] R.J. Cava. *Scientific American* (1990) pp. 24-31.
- [6] R.J. Cava. *Science* **247**, 656–662 (1990).
- [7] Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its applications*. John Wiley & Sons (1984). pp. 204-207, 693.
- [8] R.M. Hazen. *Scientific American* **258**, 74–81 (1988).
- [9] P.M. Grant, S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, et al. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2482–2485 (1987).

- [10] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, et al. *Phys. Rev. B* **38**, 11337–11345 (1988).
- [11] J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, et al. *Physica B* **146**, 307–311 (1987).
- [12] Z. Fisk, S-W. Cheong, and D.C. Johnston. *MRS Bulletin* (1989) pp. 33-36.
- [13] Jeffrey W. Lynn, editor. *High Temperature Superconductivity*. Springer-Verlag (1990). p. 2.
- [14] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons sixth edition (1986). pp. 143,145.
- [15] P.V. Pávlov and A.F. Jojlov. *Física del estado sólido*. MIR (1987). pp. 235,236.
- [16] T. Freltoft, J.E. Fischer, et al. *Phys. Rev. B* **36**, 826–828 (1987).
- [17] J.B Goodenough and A. Manthiram. *Physica C* **157**, 439–445 (1989).
- [18] J-M. Tarascon and B.G. Bagley. *MRS Bulletin* (1989) pp. 53-57.
- [19] M. Oda, T. Ohguro, H. Matsuki, N. Yamada, and M. Ido. *Phys. Rev. B* **41**, 2605–2608 (1990).
- [20] M. Oda, T. Nakano, Y. Kamada, and M. Ido. *Physica C* **183**, 234–240 (1991).
- [21] M.F. Hundley, R.S. Kwok, et al. *Physica C* **172**, 455–464 (1991).

- [22] M.K.R. Khan, Y. Mori, I. Tanaka, and H. Kojima. *Physica C* **234**, 115–119 (1994).
- [23] K. Oh-Ishi and Y. Syono. *J. of Sol. St. Chem.* **95**, 136–144 (1991).
- [24] K. Yoshida, F. Nakamura, et al. *Physica C* **230**, 371–377 (1994).
- [25] P. Ganguly, N. Shah, et al. *Phys. Rev.* **B 47**, 991–995 (1993).
- [26] K.K. Singh, P. Ganguly, and J.B. Goodenough. *J. of Sol. St. Chem.* **52**, 254–273 (1984).
- [27] J.D. Jorgensen, H.B. Schüttler, et al. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024–1027 (1987).
- [28] K. Terakura, H. Ishida, et al. *Jpn. J. of Appl. Phys.* **26**, L512–L514 (1987).
- [29] A. Mehta, J. DiCarlo, and A. Navrotsky. *J. of Sol. St. Chem.* **101**, 173–185 (1992).
- [30] M.A. Dixon. *Physica C* **174**, 117–125 (1991).
- [31] Y. Maeno, N. Kakehi, M. Katò, and T. Fujita. *Phys. Rev.* **B 44**, 7753–7756 (1991).
- [32] N. Momono, M. Ido, M. Oda, et al. *Physica C* **183**, 241–246 (1991).
- [33] T. Fujita and Y. Maeno. *Jpn. J. of Appl. Phys. Series 1* (1988), pp. 34–36.

- [34] T. Ito and K. Oka. *Physica C* **231**, 305-310 (1994).
- [35] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, A.K. Santra, and V. Manivannan. *Physica C* **174**, 11-13 (1991).