



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA
SUPERCONDUCTOR



T E S I S

Que para obtener el título de

F Í S I C O

P r e s e n t a:

Irma Irian García Salazar



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

Director de Tesis:
Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

282/55
551282



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 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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO



MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Síntesis y
Caracterización del Sistema Superconductor $Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ "

realizado por IRMA IRIAN GARCIA SALAZAR

con número de cuenta 9122057-0 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. TATSUO AKACHI MIYAZAKI

Propietario

DR. CHUMIN WANG CHEN

Propietario

DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

Suplente

DR. RAUL ESCAMILLA GUERRERO

Suplente

DR. RAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ

Consejo Departamental de



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

A mis padres.

Por que lo que he podido construir en mi vida tiene sus cimientos y éstos son mis padres, que me han apoyado con su valioso esfuerzo, constancia, dedicación y amor a lo largo de toda su vida.

A mi hermana Edith.

Por su comprensión y por los momentos de alegrías y tristezas que hemos compartido juntas.

A mi esposo Fausto.

Por su amor, comprensión y apoyo moral que a lo largo de toda la carrera me ha brindado.

Especialmente a nuestra hija Citlali.

Por que dio a mi vida una maravillosa razón para existir y porque me dio la venturosa oportunidad de ser madre.

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos son la parte más insatisfactoria de un libro, ya que nunca es posible recordar los nombres completos de tantas y tantas personas que en algún momento, de manera directa o indirecta, nos han apoyado en nuestra labor y además faltaría espacio para ponerlas a todas.

Quiero dar las gracias a los sinodales de esta tesis: Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki, Dr. Chumin Wang Chen, Dr. Hector Octavio Murrieta Sánchez, Dr. Raúl Wayne Gómez González y especialmente al Dr. Raúl Escamilla Guerrero por sus valiosas enseñanzas y apoyo en la parte experimental de éste trabajo.

Agradezco también a los investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales: Dr. Francisco Morales, Dra. Elizabeth Chavira e I. Q. Leticia Baños y a todos aquellos que en algún momento me apoyaron y cuyos nombres por motivo de espacio no incluyo aquí.

Agradezco especialmente a mis padres Juan Rogelio e Irma por su apoyo incondicional, a mi hermana querida Edith y a mi amado esposo Fausto por la responsabilidad compartida que me ha permitido elaborar esta tesis y formar un hogar.

También estoy agradecida con aquellas instituciones sin las cuales no hubiera sido posible la elaboración de este trabajo: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigación en Materiales, Facultad de Ciencias, Fundación UNAM, CONACyT y DGAPA-UNAM.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
<hr/>	
CAPÍTULO 1. Superconductividad	5
<hr/>	
1.1 Antecedentes Históricos	5
1.2 Propiedades Magnéticas	7
Conductor perfecto	7
Efecto Meissner-Ochsenfeld	9
Superconductor	10
Diamagnetismo perfecto	11
1.3 Propiedades Electrodinámicas	12
Ecuaciones de London	13
1.4 Propiedades Termodinámicas	18
1.5 Otras Teorías de Superconductividad	24
Teoría de Ginzburg-Landau	24
Teoría BCS	32
Referencias	44
<hr/>	
CAPÍTULO 2. Antecedentes.	47
<hr/>	
2.1 Superconductores de Alta Temperatura Crítica	47
2.2 El Compuesto Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	51
Estructura cristalográfica	52
Defectos estructurales	55
Estabilidad térmica	55
Propiedades magnéticas	56
Calor específico	57
Densidad de corriente crítica	57
2.3 Estudios Realizados en el Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con Calcio	59
2.4 Estudios Realizados en el Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con Praseodimio	61
Referencias	63
<hr/>	
CAPÍTULO 3: Marco Experimental	69
<hr/>	
3.1 Métodos Experimentales	69
Síntesis del sistema superconductor $\text{Y}_{(0.8-x)}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ por la técnica de citratos	69
Técnica de difracción de rayos X	72
Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura	74

3.2 Resultados	75
Patrones de difracción de rayos X	75
- Identificación de fases	75
- Parámetros de red	77
Medidas de resistencia en función de la temperatura	78
3.3 Discusión	80
Ocupación de los sitios de Ca	80
Presencia de la fase 123	81
Variación de los parámetros de red con la concentración de calcio	81
Cambios en la estructura cristalina con el incremento de calcio	82
Variación de la T_c con la concentración de calcio	82
Referencias	83

CONCLUSIONES	85
--------------	----

Algunos consideran a la naturaleza indiferente como si fuera un molde sin semblante, pero ella tiene libertad y alma, con quien la comprende le habla y lo ama.

F.I. Tiútchev.

INTRODUCCIÓN

La física, como todas las ciencias, es producto de la curiosidad de las personas por conocer el cómo y el porqué de las cosas que ocurren en la naturaleza. Así pues, el fenómeno de la superconductividad en ciertos materiales fue descubierto por la curiosidad de Kamerling Onnes de saber como se comportan los metales a bajas temperaturas. La superconductividad es una transición de fase que presentan algunos materiales y consiste en la ausencia de la resistencia eléctrica por debajo de cierta temperatura característica del material; a esa temperatura se le conoce como temperatura crítica T_c . Existen varios tipos de materiales superconductores, los hay puramente metálicos, aleaciones, orgánicos y cerámicos; a éstos últimos pertenece el compuesto que se estudia en el presente trabajo. El objetivo principal de investigación es conocer como afectan las sustituciones catiónicas a la estructura cristalina y a la T_c del compuesto superconductor $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124).

La familia de compuestos superconductores de alta T_c más estudiada ha sido la $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ con $n=0, 1$ y 2 . El primer miembro es el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) con $n=0$ ($T_c = 90$ K para $\delta=0.071$), su estructura presenta cadenas simples de Cu-O; para $n=2$ se tiene el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ ² ($T_c = 80$ K) también conocido como 124, su estructura presenta dobles cadenas de $(Cu-O)_2$ y puede ser vista como un apilamiento de dos estructuras del compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desfasadas una respecto a la otra por medio parámetro de red b ; por último, para $n=1$ se tiene el compuesto $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ ³ ($T_c = 95$ K con $\delta = 0.2$) ó 247, su estructura puede ser vista como un apilamiento de las estructuras de los compuestos anteriores $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_4O_8$.

Por otra parte, aunque el valor de la T_c del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ es ligeramente menor que el del compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ tiene un contenido estequiométrico de oxígeno fijo, aún a altas temperaturas*. Debido a ello, diversos estudios de sustituciones catiónicas pueden ser llevados a cabo fácilmente, sin la complicación de la deficiencia de oxígeno, ya que en el sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, la deficiencia de oxígeno altera las propiedades superconductoras del mismo. Hoy en día, la síntesis del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ es relativamente fácil, por lo que se puede considerar como un buen candidato para estudiar las propiedades físicas de este miembro de la familia de superconductores $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$.

* La temperatura de descomposición de la fase $YBa_2Cu_4O_8$ es de $T = 850^\circ$ C.

Cuando se hacen sustituciones catiónicas en los sitios del Y, se observan interesantes resultados en los sistemas superconductores 124; por ejemplo, los primeros estudios de sustituciones en los sitios de itrio del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ fueron realizados por Morris et al. ⁴ y posteriormente por Mori et al. ⁵. Los compuestos sintetizados por estos grupos fueron $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con R (tierra rara) = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Pr a alta presión de oxígeno. Estos compuestos son superconductores a excepción de R = Pr; mientras que, los compuestos $\text{CeBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y $\text{TbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ no son isoestructurales con el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. El Pm es un elemento radiactivamente inestable y el $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es el único semiconductor isoestructural al $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ que no es superconductor. Cuando se sustituye el Y por Pr ($\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$), el valor de la T_c disminuye conforme se aumenta su concentración hasta que la superconductividad se suprime totalmente para $x=0.8$. Por otra parte, cuando se sustituye Y por Ca se observa que el valor de la T_c se incrementa.

El compuesto sintetizado y caracterizado en este trabajo tiene la estequiometría $(\text{Y}_{(0.8-x)}\text{Ca}_x\text{Pr}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, en el que se ha fijado la concentración de Pr igual a 0.2 ya que las muestras son sintetizadas a presión atmosférica y, en esas condiciones, el Pr entra bien en la estructura del $\text{Y}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ hasta dicha concentración. El Ca por su parte se varía desde $x=0$ hasta $x=0.15$. Se espera que los resultados del presente trabajo aporten alguna evidencia a las características de los superconductores cerámicos de alta T_c , para que en un futuro sirva de apoyo para que se pueda elaborar una teoría más acertada que describa el mecanismo que da lugar a la superconductividad en este tipo de materiales.

La tesis está constituida por tres capítulos: superconductividad, antecedentes y marco experimental. El capítulo 1 consta de cinco secciones, en la primera sección se muestran los antecedentes históricos que llevaron al descubrimiento de la superconductividad, así como el desarrollo histórico de los sucesos subsecuentes más importantes en el ámbito de los superconductores hasta nuestros días. En la segunda sección se explican las propiedades magnéticas de los materiales superconductores, se describe en detalle el comportamiento de un conductor perfecto y de un superconductor, también se expone el conocido efecto Meissner-Ochsenfeld, mejor conocido simplemente como efecto Meissner y al final de esta sección se habla de la susceptibilidad y permeabilidad de un superconductor. En la tercera parte se hace un desarrollo matemático sencillo de las ecuaciones que describen las propiedades electrodinámicas de los materiales superconductores y además se exponen las ecuaciones de London, desarrolladas en 1935 por los hermanos F. y H. London. En la cuarta sección se explican las propiedades termodinámicas de los superconductores, tales como la energía libre de Gibbs, la entropía, el calor específico y el tipo de transición de fase del estado normal al superconductor y viceversa. En la quinta y última sección se mencionan genéricamente dos teorías de la superconductividad: la teoría de Ginzburg-Landau y la teoría microscópica BCS de la superconductividad.

El capítulo 2 se divide en cuatro secciones. La primera sección trata de un enfoque general de las propiedades de los superconductores de alta temperatura crítica, se menciona un poco de historia y sus propiedades fundamentales. La segunda sección consiste de una descripción general de las propiedades del compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, recopiladas de artículos en los que se reportan resultados experimentales, tales como: estructura cristalográfica, defectos estructurales, estabilidad térmica, propiedades magnéticas, calor específico y densidad de corriente eléctrica. La tercera sección es una recopilación de varios artículos en los que se reportan las características del compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ dopado con varias concentraciones de Ca en los sitios de Y. La cuarta y última sección de este capítulo es una revisión de varios artículos del $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ dopado con distintas concentraciones de Pr en los sitios de Y.

El capítulo 3 se divide en tres secciones. En la primera se describen los métodos experimentales utilizados para sintetizar y caracterizar las muestras analizadas en el presente trabajo, tales como difracción de rayos X y la técnica de cuatro puntas para medir la resistencia en función de la temperatura. Las muestras elaboradas tienen la siguiente estequiometría $\text{Y}_{(0.8-x)}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; para las concentraciones de Ca $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.1375$ y 0.15 . En la segunda parte se reportan los resultados obtenidos experimentalmente por medio de los métodos descritos en la primera sección; los resultados obtenidos de la difracción de rayos X consisten en la identificación de la fase ó fases y en la medición cuantitativa de los parámetros de la red cristalina a, b y c de las muestras preparadas previamente. De las medidas de resistencia en función de la temperatura se obtienen los valores de las temperaturas críticas de cada una de las muestras; para tener una mejor perspectiva de los resultados, éstos son reportados en tablas y gráficas simultáneamente. Los datos que se tabulan y se grafican son datos de la intensidad de la difracción de rayos X en función del ángulo de difracción 2θ , parámetros de red a, b y c , volumen de la celda unitaria y temperaturas críticas; los tres últimos se grafican en función de las distintas concentraciones de Ca. Por último, en la tercera y última sección se analizan los resultados finales de todo el trabajo experimental.

Referencias

- ¹ M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett* **58** (1987) 908.
- ² H. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, G. Thomas. *Nature* **331** (1988) 596.
- ³ P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, E. Kaldis, *Nature* **334** (1988) 596.
- ⁴ D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmer, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgen, A. G. Markelz, J. E. Post, P. J. Heany, D. R. Veblen, R. M. Hazen. *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.
- ⁵ K. Mori, Y. Kawaguchi, T. Ishigaki, S. Katano, S. Funahashi Y. Hamaguchi. *Physica C* **219** (1994) 176.

CAPÍTULO 1

SUPERCONDUCTIVIDAD

1.1 Antecedentes Históricos

A finales del siglo XIX y principios del XX la comunidad científica se interesó en la licuefacción de los gases conocidos en aquel entonces como permanentes*. En 1877 el francés Louis Caillet logró obtener algunas gotas de oxígeno por unos instantes y fue hasta 1883 cuando dos polacos, Karol Stanislaw Olszewski y Zygmunt Florenty von Wroblewski, lograron la licuefacción definitiva del oxígeno a 90 K de temperatura. En los años subsecuentes se licuaron también el metano, el óxido de carbono y el nitrógeno. Las investigaciones en el ámbito de las bajas temperaturas continuaron haciéndose por varios científicos en distintos lugares del mundo. Karol Stanislaw Olszewski en Cracovia, Heike Kamerling Onnes en Leyden, Holanda y James Dewar en Escocia, intentaban cada uno por su cuenta ser los primeros en licuar el hidrógeno; fue James Dewar, el 10 de mayo de 1898, quien consiguió licuarlo a una temperatura de 21 K. Hasta aquí se habían ya licuado casi todos los gases permanentes, pero aún faltaba un gas del que se creía que sólo existía en el Sol, el helio. Sin embargo se encontró en un mineral de uranio llamado cleveita y se buscó la manera de extraerlo. El procedimiento para licuar al helio no fue sencillo de encontrar, pues su temperatura de licuefacción se encontraba muy cerca del cero absoluto, 4.2 K. Fue Kamerling Onnes, en 1908, en su laboratorio de Leyden, Holanda, quien obtuvo helio líquido por primera vez.

Kamerling Onnes decidió estudiar el comportamiento de la resistencia eléctrica en los metales a bajas temperaturas. Como la resistencia de un material también depende de las impurezas del mismo, Onnes eligió el mercurio, porque era el metal que se podía encontrar en aquel entonces con mayor grado de pureza. En 1911 Onnes observó que la resistencia eléctrica del mercurio cae abruptamente a cero al llegar a una temperatura de 4.15 K; la temperatura a la cual un material pierde su resistencia se le llama temperatura de transición o temperatura crítica T_c y es diferente para cada material con dicha propiedad. Onnes se dio cuenta que se trataba de un nuevo estado de la materia en el que ésta no presenta resistencia eléctrica; a este

* Los gases permanentes en aquella época eran el oxígeno, el metano, el óxido de carbono, el nitrógeno, el hidrógeno y el helio. Se les llamaba así porque no se habían podido licuar con las técnicas conocidas hasta entonces.

nuevo estado desconocido hasta entonces lo llamó estado superconductor. Posteriormente se observaron otras propiedades características de los materiales superconductores. En 1933, Fritz Walter Meissner y Robert Ochsenfeld midieron la distribución de flujo magnético en muestras de estaño y plomo en el estado superconductor sometidas a un campo magnético. Ellos encontraron que el flujo magnético en su interior era cero. Los superconductores son materiales perfectamente diamagnéticos; es decir, no permiten que las líneas de flujo magnético existan en su interior. A este efecto se le conoce como efecto Meissner-Ochsenfeld. Estudios posteriores dieron a conocer que existe un límite en el campo magnético aplicado a un superconductor, al cual llamaron campo magnético crítico H_c ; si el campo magnético aplicado sobrepasa este campo crítico, el material deja de ser un superconductor y las líneas de campo magnético lo penetran. El campo magnético crítico está relacionado termodinámicamente con la diferencia de la energía libre de Gibbs entre el estado normal y el estado superconductor, que es positiva para los superconductores metálicos. Además existe un límite en la densidad de corriente eléctrica que se puede aplicar a un superconductor, llamado densidad de corriente crítica, a partir de la cual también pierde sus propiedades superconductoras.

Durante varios años se estudiaron sólo materiales metálicos y aleaciones de los mismos, en ocasiones se encontraron ciertas anomalías, pero no les dieron mayor importancia y se las atribuyeron a impurezas en los materiales. En 1957, Aleksei Alekseevich Abrikosov publicó un artículo²³ en el que predecía la existencia de otro tipo de materiales superconductores, a los que llamó superconductores tipo II para distinguirlos de los mencionados anteriormente. Este tipo de superconductores presentan algunas propiedades diferentes a las de los superconductores tipo I y después del artículo de Abrikosov se comprendió que las anomalías observadas no eran por impurezas, sino propiedades características de los superconductores tipo II. Una de las características de los superconductores tipo II es que su energía libre de Gibbs superficial es negativa.

Después del descubrimiento de la superconductividad, por Kamerling Onnes en 1911, en las siguientes décadas muchas de las investigaciones en este campo las dedicaron a buscar superconductores con temperaturas críticas (T_c) cada vez más altas; así en 1973 J. R. Gavaler descubrió el Nb_3Ge con una T_c de 23 K. Trece años más tarde, en 1986, se inicia el campo de los superconductores de alta temperatura crítica cuando Karl Alex Müller y Johann Georg Bednorz, en un laboratorio de IBM en Zurich, descubren el $La_{(2-x)}Ba_xCuO_{(4-y)}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) con una T_c de 35 K. Este descubrimiento fue especial no sólo por su alta T_c , sino también porque no se esperaba que una mezcla de óxidos cerámicos se comportara como un superconductor. Otro descubrimiento importante fue el del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ en 1987 con una T_c de 90 K el cual fue fabricado simultáneamente por grupos de investigadores de Estados Unidos, Japón y China. En 1988, Zanderberg encuentra el $YBa_2Cu_4O_8$ como

un defecto de apilamiento en los planos de Cu-O del $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{7-\delta}$, elaborado en forma de películas delgadas, con una T_c de 80 K. Ese mismo año T. Miyatake et al. reportan que al sustituir el 10% de calcio en los sitios de itrio en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ la temperatura crítica aumenta a 90 K. También en ese año, S. S. Parkin reporta una temperatura crítica de 85 K en el compuesto $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ y posteriormente reporta la obtención de una T_c de 127 K en el compuesto de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$.

En marzo de 1993, S. N. Putilin publica en la revista Nature la obtención de un compuesto superconductor con mercurio que tiene una temperatura crítica de 94 K: $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Este compuesto es de gran importancia porque, a partir de este descubrimiento se hacen muchas investigaciones de superconductores basados en mercurio y óxidos de cobre con temperaturas críticas por arriba de los 100K. En mayo de ese mismo año, A. Shilling et al. reportan una temperatura crítica de 133.5 K en el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1+x}$ y en septiembre, C. W. Chu et al. publican la obtención de una T_c de 153 K obtenida para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ elaborado a altas presiones (1.5×10^{10} Pa). En 1994, L. Gao et al. lograron obtener el mismo compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ con una T_c de 164 K sintetizándolo a una presión de 31GPa.

Otros superconductores que se han sintetizado también con óxidos de cobre, son los que se basan en bismuto y estroncio; como el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ con una T_c de 20 K, el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ con T_c de 95 K y el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ con $T_c=110$ K. Actualmente se continúan haciendo investigaciones en el campo de los superconductores de alta T_c , con el objetivo de encontrar superconductores con temperaturas muy cercanas o del orden de la temperatura ambiente.

1.2 Propiedades Magnéticas

Conductor perfecto

Un conductor perfecto es un material que por debajo de su temperatura crítica tiene resistencia cero y no permite que haya cambios en cuanto al campo magnético en su interior. Para comprender mejor esto, veamos como se comporta un conductor perfecto bajo diferentes circunstancias.

Supóngase que se tiene una muestra (ver figura 1.1 a) en ausencia de campo magnético a temperatura ambiente; posteriormente, por medio de algún mecanismo, se disminuye su temperatura por debajo de la temperatura crítica T_c y el material se convierte en un conductor perfecto; es decir, su resistencia eléctrica es cero y no acepta cambios en cuanto a campos magnéticos en su interior. Debido a esto, si ahora se aplica un campo magnético externo, se generan corrientes eléctricas en la superficie de la muestra; estas corrientes inducen un campo magnético opuesto al que se le está aplicando exteriormente, de tal forma que el campo aplicado se cancela

dentro del conductor perfecto y continúa habiendo campo cero, como originalmente se tenía al principio del proceso descrito.

CONDUCTOR PERFECTO (RESISTENCIA CERO)

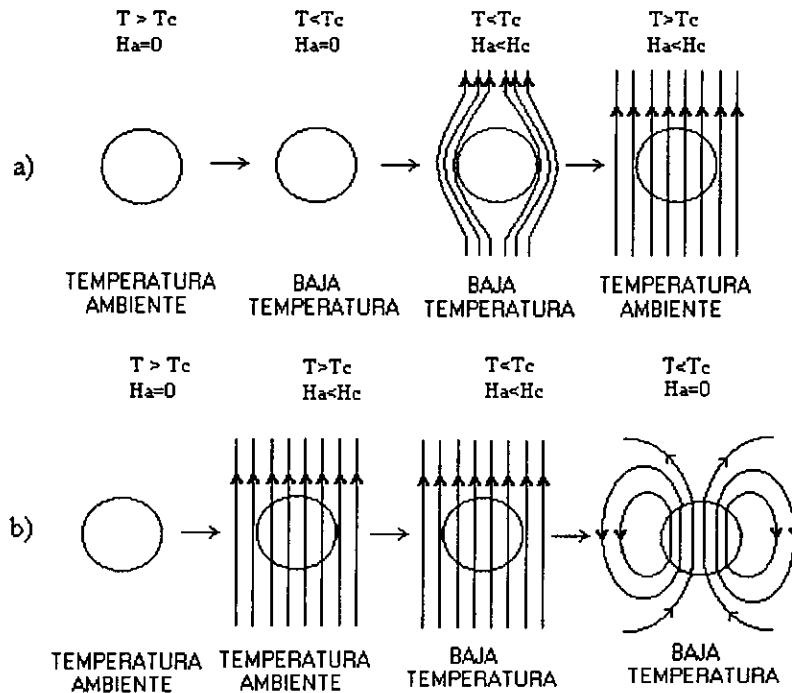


Figura 1.1 Conducta de un conductor perfecto en un campo magnético. Ref. [1]

Ahora consideremos otro proceso de un conductor perfecto bajo otras circunstancias (ver figura 1.1 b). Supóngase que la muestra está inmersa en un campo magnético H_a a temperatura ambiente, posteriormente es enfriada por debajo de su temperatura crítica, con lo que pierde su resistencia eléctrica; sin embargo, el campo magnético en el interior de la muestra permanece sin ningún cambio, aún cuando el campo magnético aplicado desaparezca o cambie su intensidad.

Durante algún tiempo se creyó que los superconductores eran conductores perfectos y, por lo tanto, que su comportamiento magnético era como se describió anteriormente; sin embargo, esto no es así, como se describe a continuación.

Efecto Meissner-Ochsenfeld

Tuvieron que transcurrir 22 años, desde el descubrimiento de la superconductividad, para darse cuenta de que los superconductores eran más que un simple conductor perfecto. Durante este tiempo se dio por hecho que los superconductores se comportaban como se explicó anteriormente, lo cual parecía haber sido confirmado por las corrientes persistentes medidas, pero nadie había hecho medidas de la intensidad del campo magnético en las cercanías de un superconductor inmerso en un campo magnético.

Fue hasta 1933, cuando se experimentó con medidas de este tipo. Meissner y Ochsenfeld enfriaron un monocristal de estaño inmerso en un campo magnético y encontraron que la intensidad del campo en las vecindades cercanas del metal cambiaban súbitamente. Era como si las líneas de fuerza fueran expulsadas fuera del superconductor cuando la muestra pasaba por su temperatura de transición (ver figura 1.2). La componente normal del campo en la superficie del superconductor, aparentaba ser cero, indicando que la inducción magnética era cero dentro del superconductor.

Mientras la muestra permanece en estado normal, el campo magnético aplicado la penetra.

Cuando la muestra es enfriada por debajo de la temperatura crítica, el campo magnético aplicado es expulsado de la muestra.

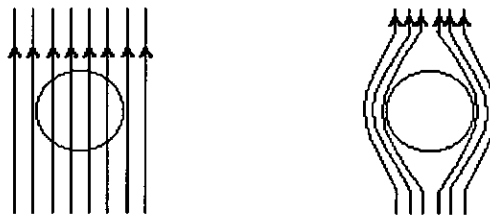


Figura 1.2. De acuerdo con Meissner y Ochsenfeld, un superconductor, a diferencia de un conductor perfecto, tiene inducción magnética cero independientemente de la manera en que se haya llegado al estado superconductor.

Estos resultados eran totalmente diferentes a los que se esperaban de un estado de conductividad perfecta. Sin embargo, éste es el verdadero comportamiento de un superconductor, cuando está por debajo de su temperatura crítica, no permite que exista una densidad de flujo magnético en su interior, independientemente de las condiciones iniciales en las que se encuentre antes de pasar al estado superconductor. Tal comportamiento es conocido como efecto Meissner-Ochsenfeld.

Superconductor

Un superconductor es un material que por debajo de su temperatura crítica T_c no permite que ningún campo magnético, menor que H_c , lo penetre, independientemente de la manera en que se llegue al estado superconductor. Para ilustrar mejor el comportamiento de un superconductor, veamos la figura 1.3.

En la primera serie (figura 1.3a), se muestra un superconductor a temperatura ambiente en ausencia de campo magnético, a continuación es enfriado por debajo de su temperatura de transición. Una vez en el estado superconductor se le aplica un campo magnético H_a y las líneas de campo son expulsadas por el material. Si se sube la temperatura por arriba de su T_c , el material se torna normal y las líneas de campo lo penetran.

SUPERCONDUCTOR (INDUCCIÓN CERO)

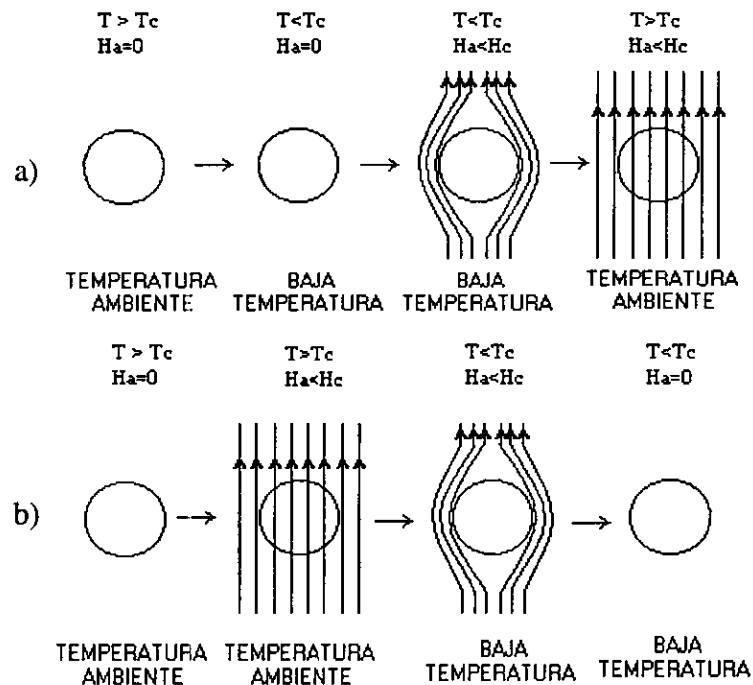


Figura 1.3. Comportamiento magnético de un superconductor. Ref.[1]

En la segunda serie (figura 1.3b) se observa una muestra superconductor a temperatura ambiente. A continuación se le aplica un campo magnético H_a y vemos que las líneas de campo penetran la muestra. Ahora se enfría la muestra por debajo de la T_c y la muestra pasa al estado superconductor, en el que las líneas de campo

son expulsadas de la muestra. Por último se quita el campo magnético aplicado y la muestra continúa como si nunca se le hubiera aplicado un campo. Es importante mencionar que el campo magnético aplicado H_a debe ser menor que el campo crítico H_c del superconductor, de otra manera la muestra pasa al estado normal y pierde todas sus propiedades superconductoras.

Como ya vimos, dentro de un superconductor el campo magnético siempre es cero independientemente de la manera en que se llega al estado superconductor.

Diamagnetismo perfecto.

Cuando un material es isotrópico y lineal[†], como ocurre en una extensa clase de materiales incluyendo a los superconductores, existe una relación sencilla entre la magnetización \mathbf{M} y el vector de intensidad magnética \mathbf{H} , donde \mathbf{H} se define como

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (1.1)$$

en donde \mathbf{B} es el vector de densidad de flujo magnético y μ_0 es la constante de permeabilidad en el vacío. Esta relación entre \mathbf{M} y \mathbf{H} tiene como constante de proporcionalidad, una cantidad escalar adimensional χ_m que se llama susceptibilidad magnética, de modo que

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (1.2)$$

Una relación entre \mathbf{M} y \mathbf{H} implica también una relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} que se deduce sencillamente de las ecuaciones (1.1) y (1.2):

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H},$$

donde μ es la permeabilidad de la muestra. La susceptibilidad y la permeabilidad son propiedades intrínsecas de la muestra y están relacionadas de la siguiente manera

$$\mu = \mu_0(1 + \chi_m). \quad (1.3)$$

La cantidad adimensional

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi_m$$

se llama permeabilidad relativa.

[†] La susceptibilidad eléctrica χ y la permitividad eléctrica ϵ dependen del campo eléctrico \mathbf{E} , sin embargo, se puede ver experimentalmente que a menudo son independientes de \mathbf{E} , excepto quizá para campos muy intensos. En pocas palabras, si χ y ϵ son constantes características del material se dice que el material es lineal.

Para un superconductor, tenemos que en su interior el campo magnético es cero, es decir que

$$\mathbf{B} = \mu_0[\mathbf{H} + \mathbf{M}] = 0 \quad (1.4)$$

y de acuerdo a las leyes del electromagnetismo, en las fronteras entre un superconductor y otro medio, la componente tangencial de \mathbf{H} y la componente normal de \mathbf{B} son continuas. Estas características consideran al superconductor como un material magnético de susceptibilidad $\chi_m = -1$; es decir, el superconductor presenta diamagnetismo perfecto. Este valor de la susceptibilidad se deduce fácilmente de la ecuación (1.4), de donde tenemos que, si para un superconductor $\mathbf{B}=0$ entonces

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}$$

y comparando con la ecuación (1.2), se observa que $\chi_m = -1$. Por último, nos resta decir que la permeabilidad en un metal superconductor es $\mu = 0$; esto se puede ver de la ecuación (1.3), ya que si $\chi_m = -1$, obtenemos que $\mu = 0$.

1.3 Propiedades Electrodinámicas

Como se vió anteriormente durante 22 años después del descubrimiento de la superconductividad, se creyó que los materiales superconductores eran simplemente conductores perfectos; ésto se dedujo de la aplicación de la electrodinámica clásica al hecho de que si la resistencia R es cero, la conductividad σ tiende a infinito. La resistencia y la conductividad están relacionadas como

$$R = \frac{l}{A\sigma},$$

donde l es la longitud del alambre y A el área de su sección transversal. Considerando la ley de Ohm, que nos dice que la densidad de corriente \mathbf{J} es directamente proporcional al campo eléctrico \mathbf{E} ,

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \quad (1.5)$$

y también la ley de inducción de Faraday, que es una de las ecuaciones de Maxwell y se escribe como

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.6)$$

donde \mathbf{B} es el vector de densidad de flujo magnético, podemos observar, de la ecuación (1.5), que en el caso límite cuando $\sigma \rightarrow \infty$, ocurre que $\mathbf{E} \rightarrow 0$ y consecuentemente de la ley de inducción de Faraday tenemos

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0;$$

esto quiere decir que \mathbf{B} es constante en el tiempo. Es decir, que si un conductor perfecto se somete a cambios externos del campo magnético, se generan corrientes

superficiales que inducen un campo magnético opuesto al aplicado, en forma tal que no permite que haya cambios en el campo magnético del interior de la muestra. Las corrientes deben ser superficiales ya que si estuvieran en el interior, inducirían una densidad de campo magnético dentro de la muestra.

Ya se ha mencionado que en el interior de un superconductor el campo magnético es cero independientemente de sus condiciones iniciales. Sin embargo existen ciertas restricciones. Una es que el campo magnético no se hace cero súbitamente al encontrarse con un material superconductor, sino que va desvaneciéndose gradualmente a través de una pequeña distancia λ , conocida como profundidad de penetración, hasta llegar a tener \mathbf{B} igual a cero; otra restricción es que, el material no permanece en estado superconductor ante cualquier campo aplicado ni ante cualquier corriente eléctrica aplicada, existe un límite en la cantidad de corriente y de campo por encima de los cuales el material pierde todas sus propiedades superconductoras y se vuelve normal. La profundidad de penetración es una propiedad característica de los superconductores y aparece en las ecuaciones que describen las propiedades electromagnéticas de los superconductores, conocidas como ecuaciones de London, en honor a los hermanos Fritz y Heinz London quienes las formularon por primera vez.

Ecuaciones de London

Se puede desarrollar una teoría fenomenológica, partiendo del hecho de que se tiene un material en el que la resistencia es cero y agregando a ello el efecto Meissner-Ochsenfeld. En una muestra con estas características, los portadores de carga no experimentan fuerzas retardadoras, por lo que en presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} , los portadores de carga se moverían de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E}, \quad (1.7)$$

donde m_p es la masa del portador de carga q y \mathbf{v} es la velocidad de desplazamiento de los portadores de carga, despreciando los movimientos térmicos y aleatorios. Ahora bien supongamos que hay n portadores de carga por unidad de volumen, entonces tenemos una densidad de corriente $\mathbf{J} = nq\mathbf{v}$; sustituyendo ésta en la ecuación (1.7) obtenemos

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{nq^2}{m_p} \mathbf{E}. \quad (1.8)$$

Ahora tomemos el rotacional de la ecuación (1.8) y utilizando la ley de inducción de Faraday (ecuación (1.6)), ésta se convierte en

$$\nabla \times \frac{d\mathbf{J}}{dt} = -\frac{nq^2}{m_p} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.9)$$

Supongamos que los campos varían muy lentamente, lo cual implica que la corriente de desplazamiento $\partial \mathbf{D} / \partial t$ es muy pequeña y si consideramos la ley de Ampere, que es otra de las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},$$

podemos despreciar la corriente de desplazamiento $\partial \mathbf{D} / \partial t$ en comparación con la densidad de corriente \mathbf{J} . Sustituyendo pues $\mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{H}$ en la ecuación (1.9) nos queda que

$$\nabla \times \nabla \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\frac{nq^2}{m_p} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}.$$

Adoptemos el punto de vista de que mientras las corrientes en la muestra afectan a vector de densidad de flujo magnético \mathbf{B} , éstas no afectan al vector de intensidad de campo magnético \mathbf{H} , por lo que dentro de la muestra, podemos considerar que $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ con lo que la ecuación anterior queda como

$$\nabla \times \nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\frac{\mu_0 nq^2}{m_p} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.10)$$

Adicionalmente usemos la siguiente identidad de cálculo vectorial para cualquier campo \mathbf{F}

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{F} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{F}) - \nabla^2 \mathbf{F}.$$

Aplicando esto a la ecuación (1.10) y considerando la ecuación de Maxwell que nos describe la no existencia de monopolos magnéticos, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, nos queda

$$\nabla^2 \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) = \frac{\mu_0 nq^2}{m_p} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.11)$$

Esta es una ecuación diferencial que debe ser satisfecha por la $\partial \mathbf{B} / \partial t$. Veamos un ejemplo para ver lo que esta ecuación implica. Considérese la frontera plana de una muestra en un campo magnético uniforme paralelo a esta frontera. Supóngase que la densidad de flujo aplicada es B_a , y la dirección normal a su frontera está en la dirección del eje x. Como el campo aplicado es uniforme, \mathbf{B} tiene una sola dirección, por lo que la ecuación (1.11) se reduce a una ecuación escalar

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial B}{\partial t} \right) = \frac{\mu_0 n q^2}{m_p} \frac{\partial B}{\partial t} .$$

La solución general de esta ecuación es

$$\frac{\partial B}{\partial t} = A e^{-\sqrt{\frac{\mu_0 n q^2}{m_p}} \cdot x} + C e^{\sqrt{\frac{\mu_0 n q^2}{m_p}} \cdot x} .$$

La solución exponencial creciente no tiene significado físico porque implicaría una violación al principio de conservación de la energía, por lo que queda descartada. La constante A se elige de modo que de correctamente el valor de la $\partial B/\partial t$ cuando x vale cero. La solución particular de la ecuación escalar (1.11) es

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial B_a}{\partial t} e^{-\sqrt{\frac{\mu_0 n q^2}{m_p}} \cdot x} ,$$

donde $\partial B/\partial t$ depende solo de x y nos da la densidad de flujo a una distancia x dentro de la muestra a partir de la superficie de la misma y $\partial B_a/\partial t$ es el valor de $\partial B/\partial t$ en la superficie externa fuera de la muestra. A la constante $\sqrt{m_p / \mu_0 n q^2}$, que tiene dimensiones de longitud se le conoce como profundidad de penetración de London λ_L . Es decir,

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_p}{\mu_0 n q^2}} . \tag{1.12}$$

Entonces la ecuación anterior puede escribirse como

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial B_a}{\partial t} e^{-\frac{x}{\lambda_L}} . \tag{1.13}$$

Esta ecuación nos dice que $\partial B/\partial t$ decae exponencialmente a cero conforme penetramos en la muestra, de manera que a una distancia mayor que λ el campo magnético tiene un valor constante, el cual no cambia, a pesar de lo que ocurra con el campo fuera de la muestra. En otras palabras, en todo punto del interior de la muestra

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 .$$

Esta teoría fue desarrollada aplicando las leyes del electromagnetismo clásico. Sin embargo no describe propiamente el comportamiento de \mathbf{B} sino el de $\partial\mathbf{B}/\partial t$, por lo que no explica adecuadamente la conducta de un superconductor; sino más bien, explica el comportamiento de un conductor perfecto, pero fue en este desarrollo, en el que Fritz y Heintz London se inspiraron para desarrollar su propia teoría.

Los hermanos London pensaron que la ecuación (1.11), bien podría describir el comportamiento de \mathbf{B} en lugar del de $\partial\mathbf{B}/\partial t$ y así \mathbf{B} mismo tendría un decaimiento exponencial dentro de la muestra. En la teoría de London se supone que la corriente total puede dividirse en una supercorriente \mathbf{J}_s , una corriente disipativa \mathbf{J}_{dis} y una corriente de desplazamiento \mathbf{J}_{desp} :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_{dis} + \mathbf{J}_{desp} .$$

Las corrientes disipativa y de desplazamiento obedecen las leyes de la electrodinámica clásica:

$$\mathbf{J}_{dis} = \sigma \mathbf{E}$$

y

$$\mathbf{J}_{desp} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} ,$$

donde σ es la conductividad, \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico y ambos están asociados a los electrones normales. Para una muestra superconductor tanto la corriente de desplazamiento como la disipativa son despreciables en comparación con la supercorriente, ya que la conductividad no se lleva a cabo por los electrones normales como sucede en los conductores metálicos.

En la teoría de London, sencillamente se reemplaza la $\partial\mathbf{B}/\partial t$ por \mathbf{B} en las ecuaciones (1.9) y (1.11) y se introduce el parámetro λ , la profundidad de penetración, dado en la ecuación (1.12). Haciendo esto, las ecuaciones de London son las siguientes:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_{dis} + \mathbf{J}_{desp} , \quad (1.14)$$

$$\mathbf{J}_{dis} = \sigma \mathbf{E} , \quad (1.15)$$

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B} , \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{E} . \quad (1.17)$$

Si hacemos lo mismo que en el análisis anterior, las ecuaciones (1.16) y la ley de Ampere $\mathbf{J}_s = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B}$, conducen a la siguiente ecuación

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (1.18)$$

que no es más que la ecuación (1.11) sustituyendo la $\partial \mathbf{B} / \partial t$ por \mathbf{B} . Consideremos de nuevo el caso de la frontera plana de un superconductor en un campo magnético uniforme paralelo a su frontera. Supóngase que la densidad de flujo aplicada es B_a , y la dirección normal a su frontera está en la dirección x . La ecuación (1.18) se reduce entonces a

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} B$$

y su solución es

$$B(x) = B_a e^{-\frac{x}{\lambda}},$$

que indica que \mathbf{B} decae exponencialmente a medida que penetra dentro del superconductor. Esto es lo que se deseaba obtener; es decir que $\mathbf{B} = 0$ en el interior del superconductor, incorporando en la teoría los resultados experimentales observados por Meissner y Ochsenfeld.

Las ecuaciones de London son una mera aproximación, basada en las propiedades conocidas de los superconductores, pero no son exactamente correctas. Sirven para resolver algunos problemas en los que intervienen superconductores, pero tiene sus fallas. Por ejemplo, las ecuaciones de London predicen una profundidad de penetración y algunas de éstas fueron observadas y determinadas experimentalmente en diferentes materiales superconductores; sin embargo, la profundidad de penetración λ que se observa experimentalmente es mayor que la predicha por la teoría de London, por un factor de dos o más.

La profundidad de penetración, también depende de la temperatura. Un modelo matemático que se acerca mucho a la descripción de su dependencia con la temperatura es el siguiente:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 - (T/T_c)^4}$$

donde λ_0 es la profundidad de penetración en el cero absoluto, T la temperatura y T_c la temperatura crítica de la muestra. Sin embargo, para una muestra volumétrica, la

profundidad de penetración de un superconductor es tan pequeña comparada con su espesor, que para propósitos prácticos, se puede considerar que el campo cae abruptamente a cero a partir de la superficie de la muestra.

1.4 Propiedades Termodinámicas

Los primeros investigadores que aplicaron los conceptos de la termodinámica clásica a los materiales superconductores fueron Keesom en 1924 y posteriormente Rutgers en 1934; estas ideas fueron desarrolladas en gran detalle por Gorter y Casimir en ese mismo año.

Se puede considerar que la transición del estado normal al estado superconductor es análoga a cualquier otra transición de fase. Un modelo simple se obtiene igualando las energías libres de Gibbs de las dos fases, antes y después de la transición. Una manera sencilla de obtener las energías libres de Gibbs es considerar al metal en estado superconductor como una sustancia magnética y al estado normal como una sustancia no magnética.

La energía libre de Gibbs para cualquier cuerpo de volumen V a una temperatura T y con una presión p , en ausencia de campo magnético está dada por

$$G = U - TS + pV,$$

donde U y S son la energía interna y la entropía. Ahora bien, el efecto de la magnetización es considerado simplemente agregando el término $-\mu_0 H_a m$.

$$G = U - TS + pV - \mu_0 H_a m, \quad (1.19)$$

donde m es el momento magnético y H_a el campo magnético aplicado. Los cambios en la energía libre de Gibbs se producen por cambios en las condiciones iniciales. Considerando un pequeño cambio de estas condiciones tendremos una diferencial de la energía libre de Gibbs dada por

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp - \mu_0 H_a dm - \mu_0 m dH_a. \quad (1.20)$$

Si consideramos que el campo magnético aplicado H_a y el momento magnético m son variables y lo que permanece constante es la temperatura y la presión, es decir $dT=dp=0$, la ecuación anterior se nos reduce a lo siguiente

$$dG = dU - TdS + pdV - \mu_0 H_a dm - \mu_0 m dH_a.$$

Ahora sustituyamos la diferencial de la energía interna para una muestra en las mismas condiciones a las anteriores, la cual está dada por

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H_a dm;$$

tenemos que la diferencial de la energía libre de Gibbs se reduce a lo siguiente

$$dG = -\mu_0 mdH_a.$$

Integrando esta última ecuación se tiene que el cambio en la energía libre de Gibbs de una muestra, cuando ésta tiene un momento magnético m , debido a un campo magnético H_a es

$$G(H_a) - G(0) = -\mu_0 \int_0^{H_a} mdH_a .$$

Recordemos ahora que el estado de magnetización de un superconductor no depende de las condiciones externas por las cuales se llega al estado superconductor, sino que solamente depende de la temperatura y del campo magnético aplicado a la muestra. Esto significa que el proceso por el cual se llega de una fase a otra es reversible desde el punto de vista termodinámico. De aquí que se consideran como variables termodinámicas a la temperatura y al campo magnético aplicado.

Veamos ahora los efectos que se tienen en la energía libre de Gibbs, a causa de la aplicación de un campo magnético en un superconductor. Considérese una barra superconductora por debajo de su temperatura de transición. La energía libre en el estado superconductor debe de ser menor que la del estado normal.

Supóngase que a una temperatura T y en ausencia de un campo magnético ($H_a = 0$), la energía libre de Gibbs por unidad de volumen en el estado superconductor es $g_s(T,0)$ y en el estado normal es $g_n(T,0)$. Ahora se aplica un campo magnético de intensidad H_a paralelo a la barra. Cualquier sustancia en un campo magnético H_a adquiere una magnetización M tal que, el cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen está dado por

$$\Delta g(H_a) = -\mu_0 \int_0^{H_a} MdH_a . \quad (1.21)$$

Esto indica que cuando una sustancia es magnetizada por un campo aplicado, la energía libre de Gibbs por unidad de volumen cambia proporcionalmente al área bajo la curva de magnetización M , en función del campo aplicado H_a . En el caso de un

superconductor, la aplicación del campo magnético produce una magnetización negativa; es decir, en sentido contrario al campo magnético aplicado. Si despreciamos la profundidad de penetración del campo en la muestra, entonces $M = -H_a$ y la densidad de la energía libre de Gibbs se incrementa de la siguiente manera:

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_a} H_a dH_a$$

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \frac{H_a^2}{2}. \quad (1.22)$$

Por lo tanto, cuando un campo magnético es aplicado a un superconductor, éste incrementa su energía libre en una cantidad $\mu_0 H_a^2 / 2$ debido a la magnetización. Sin embargo, en el estado normal la muestra no es magnética y aunque se le aplique un campo, su magnetización es despreciable, por lo que su energía libre de Gibbs no cambia en el estado normal. Si a una muestra en estado superconductor se le aplica un campo magnético lo suficientemente grande como para que aumente su energía libre de Gibbs al valor de la del estado normal, la muestra pierde todas sus propiedades superconductoras y regresa a su estado normal. Esto ocurre cuando

$$g_s(T, H) > g_n(T, 0).$$

Sustituyendo de la ecuación (1.22) el valor de $g_s(T, H)$ en la anterior, nos queda que

$$\mu_0 \frac{H_a^2}{2} > [g_n(T, 0) - g_s(T, 0)].$$

Esto implica que existe un campo magnético máximo que puede ser aplicado a la muestra sin que ésta pierda sus propiedades superconductoras. Este campo aplicado se llama campo magnético crítico y está dado por

$$H_c(T) = \left\{ \frac{2}{\mu_0} [g_n(T, 0) - g_s(T, 0)] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (1.23)$$

Cuando al disminuir la temperatura se pasa de una fase a otra, no sólo cambia la energía libre de Gibbs, sino también la entropía del sistema, ya que las moléculas disminuyen su energía cinética y por lo tanto están en un estado más ordenado en la fase superconductor que cuando están en el estado normal.

De acuerdo con lo que se ha visto, en presencia de un campo magnético aplicado H_a , la diferencia de la densidad de la energía libre de Gibbs entre el estado normal y el superconductor está dada por

$$g_n - g_s(H_a) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_c^2 - H_a^2). \quad (1.24)$$

Consideremos de nuevo la energía libre de Gibbs dada en la ecuación (1.19); pero ahora consideremos que la presión y la intensidad del campo magnético aplicado permanecen constantes ($dp = dH_a = 0$); la ecuación (1.20) se reduce a

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV - \mu_0 H_a dm.$$

Ahora, nuevamente de la primera ley de la termodinámica tenemos que

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H_a dm,$$

sustituyendo en la diferencial de la energía libre de Gibbs dG , ésta se nos reduce a una sencilla relación:

$$dG = -SdT$$

y por lo tanto

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, H_a}.$$

De donde se deduce que la entropía por unidad de volumen de un cuerpo, está dada por

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p, H_a}. \quad (1.25)$$

Utilizaremos esto en la ecuación (1.24). Primero se derivan ambos miembros de la misma con respecto a la temperatura. Recordemos que H_a y p son constantes. Entonces obtenemos

$$\left(\frac{\partial g_n}{\partial T}\right)_{p, H_a} - \left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right)_{p, H_a} = \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}.$$

Sustituyendo a la ecuación (1.25) en esto, obtenemos la diferencia de entropías entre el estado superconductor y el estado normal,

$$s_n - s_s = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}. \quad (1.26)$$

Para un superconductor, el campo magnético crítico decrece hasta llegar a cero (en $T=T_c$) al aumentar la temperatura. Por lo que la derivada de H_c con respecto a T , es siempre negativa, de donde se deduce que el lado derecho de la ecuación (1.26) es

positivo. Entonces la entropía del estado superconductor es menor que la del estado normal; es decir, que efectivamente el estado superconductor es más ordenado que el del estado normal.

Otras propiedades termodinámicas son el calor latente y la diferencia entre el calor específico del estado normal y el superconductor. Las características de estas propiedades pueden deducirse fácilmente de los argumentos termodinámicos ya mencionados. De la ecuación (1.26), se concluye que a la temperatura crítica (T_c), la entropía del estado normal es igual a la del estado superconductor, ya que cuando $T=T_c$, el campo crítico $H_c = 0$. Ahora considerando ésto y de la ecuación (1.25) tenemos que en $T=T_c$.

$$S_n = S_s,$$

es decir,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_n = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_s.$$

Una transición de fase que satisface esta condición se conoce como una transición de segundo orden; es decir, que la función g es continua y su derivada también lo es. Tiene las características de que, a la temperatura de transición, su calor latente es cero y hay un salto brusco en la curva de calor específico contra temperatura (figura 1.4).

El hecho de que el calor latente $dQ=0$ es una simple consecuencia del hecho de que $s_n=s_s$, ya que $dQ=Tds$ y al no haber cambio en la entropía cuando $T=T_c$ entonces $ds=0$.

El análisis anterior sucede cuando no hay campo magnético aplicado y la transición ocurre en $T=T_c$ con $H_c=0$. Sin embargo, si algún campo magnético está presente, la transición ocurre a una temperatura T menor que la T_c , donde H_c aún es mayor que cero y en este caso sí existe un calor latente. Este calor latente está dado entonces por

$$L=vT(S_n - S_s),$$

donde v es el volumen por unidad de masa. De la ecuación (1.26) el calor latente queda como

$$L = -vT\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}.$$

En este caso en el que existe un campo magnético, la transición es de primer orden, ya que existe un calor latente de transición y se tiene que la función de la energía libre g es continua y su derivada con respecto a T , no lo es.

El calor específico de un material está dado por la siguiente ecuación:

$$C = vT \frac{\partial s}{\partial T}. \quad (1.27)$$

La diferencia del calor específico entre el estado superconductor y el estado normal se obtiene derivando la ecuación (1.26) con respecto a T y multiplicando ambos lados de la ecuación por vT , con lo que obtenemos

$$C_s - C_n = vT\mu_0 H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + vT\mu_0 \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2. \quad (1.28)$$

Para $T=T_c$, el primer término de la ecuación anterior se hace cero, ya que a esa temperatura $H_c=0$, y nos queda lo siguiente

$$(C_s - C_n)_{T_c} = vT_c \mu_0 \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2, \quad (1.29)$$

que se conoce como fórmula de Rutgers y predice el valor de la discontinuidad en el calor específico de un superconductor a la temperatura de transición (figura 1.4).

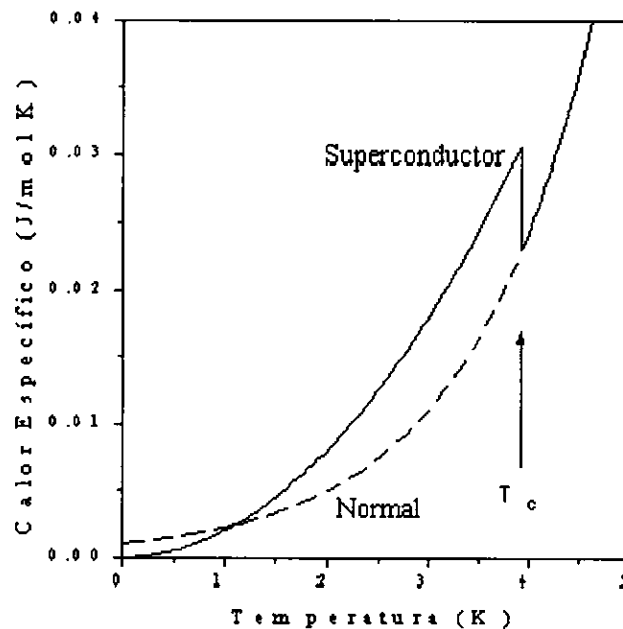


Figura 1.4. Calor específico del estaño. Ref.[2]

La ecuación (1.29), proporciona la diferencia entre los calores específicos del estado superconductor y del estado normal en ausencia de campo magnético aplicado, cuando la transición es de segundo orden, ya que la cantidad dH_c/dT no depende de si hay o no campo magnético aplicado. La ecuación (1.28) es la expresión para la diferencia entre los calores específicos en presencia de un campo magnético aplicado para la transición de primer orden.

1.5 Otras Teorías de Superconductividad

Teoría de Ginzburg-Landau

En 1950, V. L. Ginzburg y L. D. Landau publicaron un artículo en el que desarrollaron una teoría fenomenológica de la superconductividad, la cual fue un éxito de la intuición física. Antes de ésta, Landau había desarrollado una teoría general para las transiciones de fase de segundo orden, basada en la idea de que una transición de fase podría ser caracterizada por alguna clase de parámetro de orden; éste parámetro de orden se postula de tal manera que la energía libre dependa del parámetro. La idea crucial en la teoría de Ginzburg-Landau es que, para un superconductor, el comportamiento de los electrones superconductores queda descrito por una pseudofunción de onda o función de onda macroscópica $\Psi(\mathbf{r})$, como un parámetro de orden complejo. De aquí que $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ es la densidad local de electrones superconductores, también denotada por $n_s(\mathbf{r})$. Esta teoría es válida únicamente para temperaturas cercanas a la T_c y está expresada en términos del potencial vectorial \mathbf{A} y el parámetro complejo $\Psi(\mathbf{r})$, que varía lentamente en el espacio. La teoría de Ginzburg-Landau fue desarrollada antes de la teoría microscópica (teoría BCS); sin embargo, más adelante Gorkov (1959) demostró que, para ciertos dominios de temperaturas y de campos magnéticos, las ecuaciones de Ginzburg-Landau son una rigurosa consecuencia de la teoría microscópica.

Como ya se dijo, la teoría de Ginzburg-Landau para la superconductividad surge de una teoría que Landau había formulado para las transiciones de fase de segundo orden, por lo que es conveniente asentar algunas bases de esta teoría enfocándonos esencialmente hacia los superconductores. La idea básica de esta teoría es que una transición de fase se puede ver como una transición de un estado ordenado a otro menos ordenado. La primera consideración de la teoría de Landau es que en las regiones donde el parámetro de orden Ψ es pequeño, la energía libre de Helmholtz F puede ser desarrollada en una serie de potencias de Ψ ;

$$F = F_n + \lambda|\Psi| + \alpha|\Psi|^2 + \gamma|\Psi|^3 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4, \quad (1.30)$$

en donde todos los coeficientes λ , α , etc. son funciones de la temperatura T , por lo que los valores de equilibrio de F y Ψ son funciones de T ; en la ecuación se utiliza el módulo de Ψ , porque éste es un parámetro complejo en la teoría de Ginzburg-Landau, lo cual no necesariamente ocurre en la teoría de Landau. La segunda consideración de la teoría de Landau es que los coeficientes pueden ser expandidos como potencias de $T-T_c$. Ahora bien, es un hecho común de la física que, para que un sistema sea estable, su energía libre debe de estar en su mínimo valor posible; así pues, la fase de equilibrio correspondiente a un mínimo en F se obtiene cuando

$$\frac{\partial F}{\partial |\Psi|} = 0. \quad (1.31)$$

En la fase normal se debe tener un mínimo en $\Psi=0$, lo cual implica que $\lambda=0$ para $T>T_c$. Como estamos considerando que λ puede ser expandida como una serie de potencias de $T-T_c$; esto significa que λ tiene que ser cero para toda T . Adicionalmente en muchos sistemas, tal es el caso de los superconductores, el término $|\Psi|^3$ no ocurre, con lo que la ecuación (1.30) queda de la siguiente manera:

$$F = F_n + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta(T)|\Psi|^4, \quad (1.32)$$

donde se muestra explícitamente la dependencia de la temperatura. Ahora, para conocer la dependencia de α y β sencillamente derivamos la ecuación (1.32) con respecto a $|\Psi|$ y utilizando la ecuación (1.31), valuada para una fase en equilibrio en un estado de mínima energía $|\Psi_0|$, se llega a la siguiente ecuación

$$\alpha|\Psi_0| + \beta|\Psi_0|^3 = 0, \quad (1.33)$$

con soluciones $|\Psi_0|=0$ y $|\Psi_0|^2 = -\alpha/\beta$. De acuerdo con el comportamiento de los superconductores se quiere que $|\Psi_0|=0$ para $T>T_c$, mientras que para $T<T_c$ se requiere una solución distinta de cero; podemos conseguir esto si tomamos la dependencia de la temperatura tal que $-\alpha/\beta$ sea negativo para $T>T_c$ y positiva para $T<T_c$. Adicionalmente, β tiene que ser positiva para toda T , pues si β fuera negativa F decrecería indefinidamente para valores grandes de Ψ ; por lo tanto, queremos que α sea positiva para $T>T_c$. La dependencia de la temperatura más simple que da este comportamiento es

$$\alpha(T) = A(T - T_c) \quad (1.34)$$

$$\beta(T) = \beta(T_c) = \beta, \quad (1.35)$$

donde A y β son constantes positivas, con lo que las soluciones de la ecuación (1.33) quedan de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} |\Psi_0| &= 0 && \text{para } T > T_c \\ |\Psi_0|^2 &= \frac{A(T_c - T)}{\beta} && \text{para } T < T_c. \end{aligned} \quad (1.36)$$

La energía libre mínima, se obtiene sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación (1.32), con lo que se tiene que

$$\begin{aligned} F_{min} &= F_n && \text{para } T > T_c \\ F_{min} &= F_n - \frac{1}{2} \frac{A^2(T - T_c)}{\beta} && \text{para } T < T_c. \end{aligned} \quad (1.37)$$

La variación de F_{min} en función de la temperatura se muestra en la figura 1.5. Ahora veamos como es la variación de F con respecto a $|\Psi|$, la cual se obtiene de la ecuación (1.32) y se esquematiza en la figura 1.6 para varias temperaturas. Obsérvese que para T muy encima de la T_c , F es simplemente una parábola con un mínimo bien definido; conforme T se aproxima a la T_c , $\alpha(T)$ decrece y el mínimo se hace menos profundo; cuando T se hace menor que la T_c y $\alpha(T)$ se vuelve negativa, el mínimo se convierte en un máximo local y los mínimos se ubican en $\pm\Psi$; conforme T está más por debajo de la T_c , los mínimos se mueven hacia fuera y se van haciendo más profundos. El valor de F siempre aumenta para valores lo suficientemente grandes de Ψ , lo cual se aseguró al tomar a β siempre positivo.

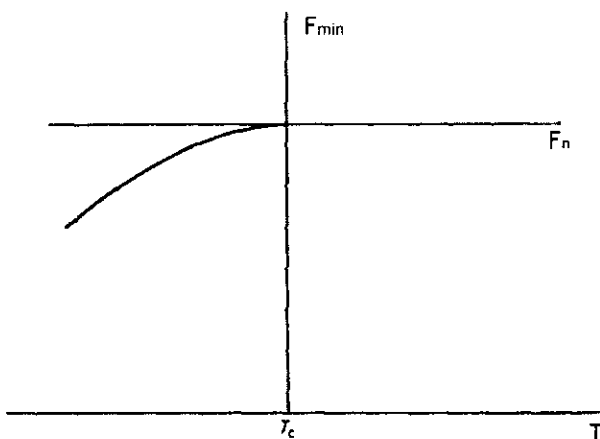


Figura 1.5. Variación de F_{min} en función de T . Ref.[4]

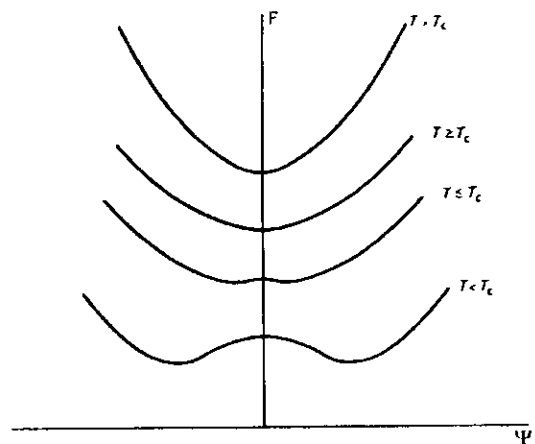


Figura 1.6. Variación de F en función de Ψ para variar temperaturas. Las curvas están desplazadas verticalmente unas de otras. Ref.[4]

Hasta aquí, solo nos hemos enfocado en la teoría de Landau, que dio las bases para el desarrollo posterior de la conocida teoría de Ginzburg-Landau para la superconductividad que a continuación se explica.

Como ya se ha mencionado, la teoría de Ginzburg-Landau involucra un parámetro de orden Ψ . Lo que se hace en esta teoría es tomar la ecuación (1.32) como la densidad de energía libre total, con Ψ como una función de la posición y agregar un término correspondiente a la energía cinética que sea proporcional a $|\nabla\Psi|^2$; la densidad de energía libre total está dada entonces por la siguiente ecuación

$$f(\mathbf{r}) = f_n + \alpha(T)|\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2}\beta(T)|\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m}|\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2, \quad (1.38)$$

donde m es la masa del electrón. La principal consecuencia física de agregar el término del gradiente, es que previene cambios rápidos de Ψ en el espacio, ya que un valor grande en el gradiente de Ψ , produciría una fuerte contribución en la energía libre y la serie cortada de la ecuación (1.38) no sería una buena aproximación. Una longitud fundamental que se define en la teoría de Ginzburg-Landau es la siguiente:

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha(T)|}}. \quad (1.39)$$

A este parámetro se le conoce como longitud de coherencia de Ginzburg-Landau y diverge cuando $T=T_c$. No hay que confundirla con la longitud de coherencia de Pippard, que es esencialmente constante, usada en casos de electrodinámica no local y que también se denota con la misma letra. Otro parámetro importante que aparece en la teoría de Ginzburg-Landau y que está relacionado con dos longitudes características, la longitud de coherencia $\xi(T)$ y la profundidad de penetración $\lambda(T)$, es el conocido parámetro adimensional κ , el cual está dado por la razón de estas dos longitudes

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \sqrt{\frac{m^2\beta}{2\mu_0 e^2 \hbar^2}},$$

dentro del intervalo de validez de la teoría de Ginzburg-Landau, κ es independiente de la temperatura, lo cual significa que ambas longitudes tienen una dependencia en la temperatura similar. En un superconductor clásico puro, $\kappa \ll 1$, pero en superconductores con impurezas o superconductores de alta T_c , κ puede ser mucho mayor que uno. De hecho el valor de $\kappa = 1/\sqrt{2}$ separa a los superconductores tipo I

de los superconductores tipo II. Ginzburg y Landau encontraron, por integración numérica, que el cambio de la energía superficial de positiva a negativa se da exactamente cuando $\kappa = 1/\sqrt{2}$. Sin embargo fue A. A. Abrikosov quien, en 1957, publicó un artículo en el que advirtió la conducta de materiales con $\kappa > 1/\sqrt{2}$, a los que llamó superconductores tipo II; estos materiales, a diferencia de los superconductores tipo I, tienen energías superficiales negativas.

La inclusión de la contribución de campos magnéticos en la energía libre (Ecuación (1.38)), requiere un poco de cuidado. La inducción total \mathbf{B} en el superconductor es la suma de la inducción producida por el campo magnético aplicado \mathbf{H}_a y la producida por las supercorrientes \mathbf{J}_e :

$$\nabla \times (\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H}_a) = \mu_0 \mathbf{J}_e. \quad (1.40)$$

Para incluir los efectos del campo magnético en la ecuación de la densidad de energía libre (1.38), se hace el usual remplazo de

$$\nabla \rightarrow \nabla \pm \frac{2ie}{h} \mathbf{A},$$

con el signo + si ∇ actúa sobre Ψ^* , y con el signo - si ∇ actúa sobre Ψ . También se debe de agregar la contribución de la energía del campo magnético con lo que la expresión para la densidad de energía libre queda de la siguiente manera,

$$f(\mathbf{r}) = f_n + \alpha |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar \nabla - 2e\mathbf{A})\Psi|^2 + \mathbf{B}^2 / 2\mu_0 - \mu_0 \mathbf{H}_a^2 / 2. \quad (1.41)$$

La integral de $f(\mathbf{r})$ sobre el volumen de la muestra es la energía libre de Helmholtz $F = U - TS$; donde U es la energía interna, T la temperatura y S la entropía. La energía interna U es la energía del superconductor en presencia del campo magnético aplicado, tal que

$$dU = TdS + \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{M}. \quad (1.42)$$

Para encontrar un estado estable con una temperatura T y un campo magnético aplicado \mathbf{H}_a , es necesario minimizar la energía libre de Gibbs

$$G(T, H_a) = U - TS - \mathbf{H}_a \cdot \mathbf{M}. \quad (1.43)$$

La energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = \int g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.44)$$

con

$$g(\mathbf{r}) = f_n + \alpha |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\Psi|^2 + \mathbf{B}^2 / 2\mu_0 - \mathbf{H}_a \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H}_a^2. \quad (1.45)$$

La energía libre de Gibbs (ecuación (1.44)) es una integral sobre dos funciones $\Psi(\mathbf{r})$ y $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (recuérdese que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$). En el caso en el que G solo dependa del parámetro de orden Ψ , la ecuación para encontrar un mínimo es simplemente $\partial G / \partial \Psi = 0$. Ahora, como G depende de dos funciones Ψ y \mathbf{A} , debemos usar las ecuaciones de Euler Lagrange del cálculo de variaciones: como Ψ es una función compleja, podemos minimizar con respecto a Ψ o a Ψ^* , si lo hacemos con respecto a Ψ^* la ecuación correspondiente es:

$$\frac{\partial g}{\partial \Psi^*} - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial g}{\partial (\nabla_j \Psi^*)} = 0 \quad (1.46)$$

donde $\nabla_j \Psi^*$ es la componente del gradiente en la dirección j . Después de algunas manipulaciones y con la restricción de norma de que la $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, la ecuación (1.46) queda de la siguiente manera

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0. \quad (1.47)$$

Esta es la primera ecuación de la teoría de Ginzburg-Landau. Si hubiéramos minimizado con respecto a Ψ en lugar de Ψ^* , simplemente habríamos encontrado la ecuación compleja conjugada de (1.47).

La ecuación diferencial (1.47) da la variación de Ψ dentro de cualquier muestra superconductor una vez que se conoce el potencial vectorial \mathbf{A} ; pero como siempre, esta ecuación está sujeta a las condiciones de frontera apropiadas para Ψ en la superficie de la muestra. Ginzburg y Landau argumentaron lo siguiente:

La expresión completa para la variación δG de G cuando Ψ^* varía una cantidad $\delta\Psi^*$ está constituida por la integral de volumen del lado izquierdo de la ecuación (1.46) multiplicada por $\delta\Psi^*$ y por la integral de superficie

$$I_s = \int \delta\Psi^* \frac{\partial g}{\partial (\nabla \Psi^*)} \cdot \mathbf{n} ds,$$

donde \mathbf{n} es la normal a la superficie. Tomando la condición de frontera

$$\mathbf{n} \cdot \frac{\partial g}{\partial(\nabla\Psi^*)} = 0, \quad (1.48)$$

ocurre que I_s se hace nula. Escribiendo explícitamente la condición de frontera tenemos que,

$$\mathbf{n} \cdot (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\Psi = 0. \quad (1.49)$$

Se ha demostrado que esta condición de frontera es correcta, de acuerdo a la teoría BCS, para la frontera entre un superconductor y un aislante. Si un metal normal se une a un superconductor, la función de onda penetra cierta distancia en el metal normal y, por este efecto de proximidad, las condiciones de frontera en la interfase superconductor-normal son diferentes a la ecuación (1.49).

Ahora minimicemos la energía libre G con respecto a las variaciones del potencial vectorial \mathbf{A} . La ecuación apropiada de Euler - Lagrange es:

$$\frac{\partial g}{\partial A_i} - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial g}{\partial(\partial A_i / \partial x_j)} = 0 \quad (1.50)$$

donde A_i es la componente de \mathbf{A} en la dirección i . El segundo término de esta ecuación da

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B}$$

la cual es la densidad de corriente \mathbf{J}_e , de acuerdo con las ecuaciones de Maxwell. Con este remplazo, la ecuación (1.50) queda como

$$\mathbf{J}_e = -\frac{ie\hbar}{m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{4e^2}{m} \Psi^* \Psi \mathbf{A}, \quad (1.51)$$

ésta es la expresión estándar para una corriente utilizada en mecánica cuántica. El hecho de que obtengamos la expresión estándar para la corriente no es sorprendente: el potencial vectorial \mathbf{A} , entra en la energía libre sólo en el término del gradiente y en el término de la energía del campo $\mathbf{B}^2/2\mu_0$, y estos son exactamente los términos donde podríamos encontrar al potencial vectorial \mathbf{A} en un hamiltoniano de la mecánica cuántica.

Hemos desarrollado el marco teórico completo de la teoría de Ginzburg-Landau, el cual consta de la densidad de energía libre de Gibbs (ecuación

(1.45)), la ecuación (1.46) para Ψ con la condición de frontera (1.49) y finalmente de la ecuación (1.51) para la densidad de corriente. La dependencia con la temperatura de los parámetros α y β se conserva como en la teoría de Landau:

$$\alpha(T) = A(T - T_c) \quad (1.52)$$

$$\beta(T) = \beta(T_c) = \beta, \quad (1.53)$$

Nuestra primer tarea es derivar una expresión para la profundidad de penetración λ y para el campo crítico H_c de un superconductor tipo I fabricado en bulto[‡]. Si las dimensiones de la muestra son mucho mayores que λ , entonces tendremos que $\mathbf{B}=0$ dentro del superconductor. Tenemos entonces a Ψ constante, ya que si Ψ variara, el término gradiente haría que la densidad de energía libre se incrementase. El valor de Ψ está dado por la ecuación (1.47),

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{|\alpha|}{\beta} \quad (1.54)$$

(recuérdese que α es negativa), si Ψ es constante, entonces $\nabla\Psi=0$, y la densidad de corriente eléctrica, ecuación (1.51), está dada por

$$\mathbf{J}_e = -\frac{4e}{m} \frac{|\alpha|}{\beta} \mathbf{A}, \quad (1.55)$$

la cual es la ecuación de London y determina una profundidad de penetración de

$$\lambda = \left(\frac{m\beta}{4e^2 \mu_0 |\alpha|} \right)^{1/2}. \quad (1.55)$$

Las ecuaciones (1.52) y (1.53) conducen a una forma explícita para la dependencia con la temperatura de λ :

$$\lambda \propto (1-t)^{-1/2} \quad (1.57)$$

donde $t=T/T_c$.

Respecto al campo magnético crítico H_c de un superconductor en bulto, este corresponde al campo magnético al cual las energías libres de Gibbs en las fases superconductor y normal G_s y G_n son iguales. Sabemos que \mathbf{B} es cero en la fase superconductor y que Ψ es cero en el estado normal, tomando entonces a $|\Psi|=|\alpha|/\beta$ y las consideraciones anteriores, se obtiene la energía libre de Gibbs en presencia de

[‡] En bulto significa que es una muestra de dimensiones mucho mayores que las de una película delgada.

un campo magnético aplicado H_a de ambas fases, utilizando para ello la ecuación (1.44),

$$G_s = V \left(f_n - |\alpha|^2 / 2\beta + \frac{1}{2} \mu_0 H_a^2 \right) \quad (1.58)$$

$$G_n = V f_n \quad (1.59)$$

donde V es el volumen de la muestra. El campo crítico ocurre cuando $G_s = G_n$, de donde tenemos que

$$H_{cb} = \frac{|\alpha|^2}{\mu_0 \beta}. \quad (1.60)$$

El cambio de fase que ocurre en H_c es de primer orden, es decir, existe un calor latente asociado con el cambio de fase. Dentro de la teoría de Landau, la naturaleza de un cambio de fase está relacionada con la conducta del parámetro de orden Ψ en los límites de la fase; en el presente caso, Ψ conserva el valor constante $(|\alpha|/\beta)^{1/2}$ hasta llegar a H_c , y entonces Ψ cae discontinuamente a cero. La discontinuidad de Ψ significa que hay una diferencia finita en el grado de orden de las dos fases. Esto implica una diferencia de entropía ΔS y un calor latente asociado $T\Delta S$.

Teoría BCS.

La teoría BCS, publicada en 1957, fue desarrollada por J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer y se trata de una teoría microscópica de la superconductividad. En este trabajo sólo se presenta un bosquejo general de esta teoría.

La teoría BCS fue la consolidación de varias investigaciones que se habían realizado en el campo de la superconductividad. Muchas de las propiedades de los superconductores ya se habían determinado experimentalmente y las teorías que se conocían eran fenomenológicas y se requería de una teoría microscópica que explicase el mecanismo fundamental de la superconductividad. Entre las propiedades más sobresalientes que se conocían de los superconductores, y que deberían de estar contenidas en una teoría microscópica, están las siguientes:

- **Resistencia cero.** Los superconductores no presentan resistencia para corriente directa ni para corriente alterna de baja frecuencia cuando se encuentran por debajo de su temperatura crítica
- **Propiedades ópticas.** En un superconductor, la reflexión y absorción de radiación en el visible no se ve alterada si se encuentra en uno u otro estado, el superconductor o el normal.

- **La estructura cristalina no cambia con la transición de fase.** Estudios de difracción de rayos-X de la estructura cristalina en superconductores han revelado que la estructura de la red no cambia ni en simetría ni en dimensiones espaciales. También se ha encontrado que la temperatura de Debye y la contribución a las vibraciones de la red en el calor específico son las mismas en las dos fases.
- **El calor específico electrónico cambia del estado normal al superconductor.** El calor específico de un metal normal a bajas temperaturas tiene la forma

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

donde A es una constante con el mismo valor para todos los metales, θ es la temperatura de Debye de la red, y γ es la constante de Sommerfeld, la cual es una medida de la densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi. El primer término se refiere al calor específico de la red y el segundo al de los electrones de conducción. Sin embargo, si un superconductor es enfriado por debajo de su temperatura crítica en ausencia de campos magnéticos, ocurren dos cosas: La primera, hay un cambio significativo en el valor del calor específico en $T=T_c$ y no hay calor latente de transición, lo cual muestra que la transición es de segundo orden; y segundo, para muy bajas temperaturas el calor específico está dado por una expresión de la forma :

$$C_s = A \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 + a e^{-b/kT} .$$

donde a y b son constantes y k es la constante de Boltzman. El valor de A es el mismo en ambas fases, lo que confirma que el calor específico de la red tampoco cambia, pero la contribución de los electrones de conducción es diferente; es claro entonces que el estado superconductor está involucrado con algún cambio drástico en los electrones de conducción.

- **Los superconductores tienen una longitud de coherencia.** Existen evidencias experimentales de varias fuentes de que los electrones superconductores poseen algún tipo de orden de largo alcance. Por ejemplo, la existencia de una energía libre de Gibbs superficial positiva conduce a la conclusión de que en la frontera entre las regiones superconductoras y normales, debe haber un cambio gradual en las propiedades entre ellas a lo largo de una distancia bien definida. Por lo que la concentración de superelectrones no puede caer a cero abruptamente en las fronteras entre las regiones superconductoras y normales, sino decrecer gradualmente en una distancia ξ_0 , a la que Pippard llamó longitud de coherencia, que para un metal puro es del orden de 10^{-4} cm. Hablando en sentido figurado, se puede decir que es como si los electrones supieran de la existencia de otros electrones a una distancia de 10^{-4} cm y modifican su conducta de acuerdo con

ésto. Por esta razón frecuentemente se dice que la superconductividad es un fenómeno cooperativo.

- **Efecto isotópico.** En 1950; Maxwell e independientemente Reynolds, Serin, Wright y Nesbitt descubrieron que si se realizan medidas de temperaturas críticas en muestras de un mismo elemento, pero con diferentes isótopos, se encuentra que para cada isótopo se tiene una T_c distinta. En algunos casos, la temperatura crítica resulta ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa isotópica M . Estos resultados mostraron que, a pesar de que la red atómica no muestra ningún cambio en sus dimensiones espaciales al pasar de una fase a otra, la red juega un papel muy importante en la determinación de los cambios de comportamiento de los electrones de conducción.
- **El efecto Meissner-Ochsenfeld.** El efecto Meissner-Ochsenfeld es una propiedad fundamental de los superconductores y consiste, como ya se mencionó, en que una muestra en estado superconductor no permite la existencia de campo magnético en su interior.
- **Existencia de una brecha de energía.** La brecha de energía de un superconductor es de origen y naturaleza diferente a la de los aislantes. En un aislante la brecha de energía se origina por la interacción electrón-red. En un superconductor, la interacción importante es la interacción electrón-electrón, que ordena a los electrones en el espacio de momentos respecto al gas de electrones de Fermi. El argumento del factor exponencial en la capacidad calorífica electrónica de un superconductor es $-E_g/2kT$ y se encontró por comparación con determinaciones de tunelaje óptico y electrónico de las brechas de energía de algunos superconductores. En ausencia de campo magnético, la transición del estado superconductor al normal es de segundo orden, por lo que no existe calor latente y hay una discontinuidad en el calor específico, pero además de esto, la brecha de energía disminuye continuamente hasta cero cuando la temperatura se aumenta hasta la temperatura crítica (ver figura 1.7).

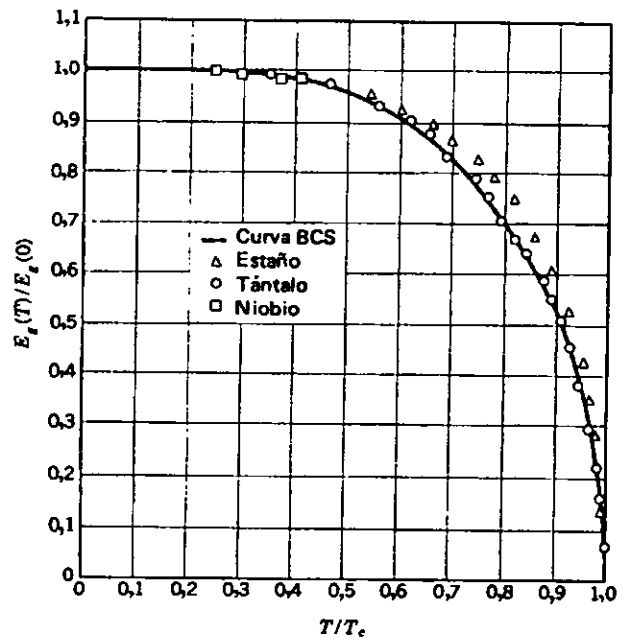


Figura 1.7. Valores reducidos de la brecha de energía observada $E_g(T)/E_g(0)$ en función de la temperatura reducida T/T_c , según Townsen y Sutton. La línea continua se ha trazado de acuerdo con la teoría BCS. Ref.[5]

Tenemos así, que de acuerdo con los estudios que se venían realizando en el campo de la superconductividad, se consideró que una buena teoría que describa el mecanismo por el cual se lleva a cabo este fenómeno natural debía explicar, por lo menos, lo siguiente:

1. Que la superconductividad está relacionada esencialmente con cambios en la conducta de los electrones de conducción, los cuales a su vez están relacionados con una longitud de coherencia (es decir los electrones de conducción interactúan fuertemente entre si) y con una brecha de energía superconductor.
2. Que la red cristalina no cambia de una fase a otra, pero se tiene que la temperatura crítica varía con la masa isotópica.
3. Que en ausencia de campo magnético, la transición de fase del estado normal al superconductor es de segundo orden.

Con toda esta información experimental, la teoría microscópica de la superconductividad comenzó a tomar forma poco a poco de la siguiente manera.

Sabemos que los electrones son representados en mecánica cuántica por una función de onda, considerando a los electrones como ondas, éstos pueden viajar a través de la red cristalina en tanto no encuentren obstáculos; sin embargo, la red puede tener defectos en su periodicidad debido a impurezas en la misma o a vibraciones térmicas, estos defectos hacen que algunos electrones choquen con la red y que la onda se disperse. Se dice entonces que existe una interacción entre la red y el electrón. Cuando un electrón es dispersado uno de los modos vibracionales de la red se debe excitar. Este movimiento vibracional está cuantizado y cuando

ocurre decimos que se ha emitido (o absorbido) un fonón; así, una interacción entre la red y un electrón se denomina interacción electrón-fonón.

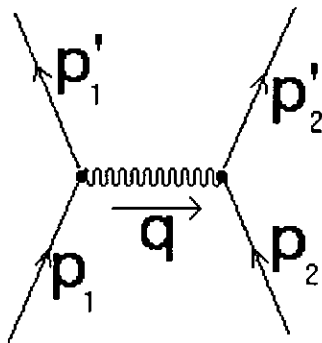


Figura 1.8. Representación esquemática de la interacción electrón-electrón transmitiendo un fonón. Ref.[2]

En 1950, Fröhlich²⁴ publica un artículo en el que puntualiza que la interacción electrón-fonón es capaz de acoplar dos electrones para producir una atracción débil entre ellos. La interacción se puede producir cuando un electrón emite un fonón, el cual es inmediatamente absorbido por otro electrón. La atracción entre electrones por medio de un fonón es responsable del origen de una brecha de energía ("energy gap") cuya magnitud es del orden observado experimentalmente. Esta brecha de energía disminuye en forma continua conforme aumenta la temperatura hasta cero al llegar a $T=T_c$.

La interacción postulada por Fröhlich se puede representar esquemáticamente como en la figura 1.8, donde las líneas rectas representan las trayectorias de los electrones y la línea ondulada representa a un fonón.

Cuando un fonón es emitido se conserva el momento. Si \mathbf{p}_1 es el momento del electrón antes de la dispersión, \mathbf{p}_1' el momento del electrón después de la dispersión y \mathbf{q} el momento del fonón emitido, por conservación de momento tenemos que

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{q}, \quad (1.61)$$

la magnitud de \mathbf{q} está dada por $q = h\nu_q/s$, donde ν_q es la frecuencia del fonón y s es la velocidad del fonón. De la misma manera, cuando el fonón es absorbido por un segundo electrón y si \mathbf{p}_2 es el momento de este electrón antes de la absorción y \mathbf{p}_2' el momento después de la absorción, tendremos que

$$\mathbf{p}_2 + \mathbf{q} = \mathbf{p}_2'. \quad (1.62)$$

Ahora, si sumamos las ecuaciones (1.61) y (1.62), obtenemos lo siguiente

$$\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2' + \mathbf{p}_1',$$

con lo que se muestra que efectivamente el momento se conserva entre los estados inicial y final. Por otra parte, aunque en este proceso se conserva la energía total, no necesariamente existe conservación de la energía entre el estado inicial y el intermedio o entre éste último y el final. Esto ocurre porque hay una relación de incertidumbre entre la energía y el tiempo, a saber $\Delta E \Delta t \cong \hbar$. Si el tiempo de vida del estado intermedio Δt , es muy corto, habrá una incertidumbre muy grande en el intervalo de energía ΔE , por lo que la energía no necesariamente tiene que conservarse en el proceso de emisión y absorción. Tal proceso en el que no se conserva la energía, es conocido como un proceso virtual y una emisión virtual de un fonón, sólo es posible si existe un segundo electrón, listo para absorber al fonón casi inmediatamente después de que fue emitido.

De un estudio más profundo de la mecánica cuántica del proceso, resulta que si $\varepsilon_1 - \varepsilon_1' < h\nu_q$, donde ε_1 y ε_1' son las energías del primer electrón, antes y después de la emisión virtual del fonón, entonces el proceso de absorción y emisión es tal, que produce una atracción entre los dos electrones; a esta atracción se superpone la repulsión coulombiana entre ellos.

Antes de continuar con la discusión, es importante recordar el comportamiento de los electrones en un metal normal. Para fines prácticos, se pueden despreciar las interacciones entre electrones en el estado normal y describir a los electrones como si cada uno tuviera su energía ε y un momento \mathbf{p} . Como la función de onda de un

electrón debe satisfacer ciertas condiciones de frontera, existe un número finito de eigenestados en un intervalo de energía dado, cada eigenestado tiene una energía ε y momento \mathbf{p} , tan determinados como el principio de incertidumbre lo permita. La probabilidad de que un electrón esté ocupando un eigenestado está dada por la distribución de Fermi-Dirac

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1},$$

donde ε_F es la energía de Fermi. En el cero absoluto, la energía de Fermi toma la forma de una función escalón y los puntos que representan al momento de los electrones en el espacio tridimensional de momentos ocupan una esfera de radio p_F , conocida como "mar de Fermi", donde

$$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}.$$

El siguiente paso importante hacia una teoría microscópica de la superconductividad fue dado por L. N. Cooper, quien explicó lo que ocurre cuando a un metal a cero Kelvin se le agregan dos electrones, mismos que por el principio de exclusión de Pauli están obligados a ocupar estados con momento $\mathbf{p} > \mathbf{p}_F$. Cooper mostró que, si existe una atracción entre los electrones, aunque sea débil, éstos pueden formar un estado ligado, tal que su energía total sea menor que $2\varepsilon_F$. Para ver mejor como es que ocurre esto, se usarán algunas ideas elementales de mecánica cuántica sin hacer derivaciones muy rigurosas.

Considérese primero el caso de dos electrones que no interactúen entre si, con momentos \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 . La función de onda de los dos electrones $\phi(x_1, y_1, z_1, \mathbf{p}_1; x_2, y_2, z_2, \mathbf{p}_2)$, la cual determina la probabilidad de que un electrón con momento \mathbf{p}_1 esté en la posición (x_1, y_1, z_1) al mismo tiempo que otro electrón con momento \mathbf{p}_2 esté en (x_2, y_2, z_2) , es simplemente el producto de dos funciones de onda planas de cada electrón: $\psi(x_1, y_1, z_1, \mathbf{p}_1)$ y $\psi(x_2, y_2, z_2, \mathbf{p}_2)$. Para abreviar estas funciones, simplemente las escribiremos como $\phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, $\psi(\mathbf{p}_1)$ y $\psi(\mathbf{p}_2)$, con lo que tenemos que

$$\phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \psi(\mathbf{p}_1) \psi(\mathbf{p}_2).$$

Ahora, si existe alguna interacción entre parejas de electrones que cause una dispersión en los mismos, acompañada por un cambio en sus momentos, el efecto es más complicado, ya que hay que considerar todas las combinaciones posibles entre el

producto de las funciones de onda que comprenden un amplio intervalo de momentos; la función de onda con interacciones tiene la forma

$$\begin{aligned}\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) &= \sum_{i,j} a_{i,j} \phi(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) \\ &= \sum_{i,j} a_{i,j} \psi(\mathbf{p}_i) \psi(\mathbf{p}_j)\end{aligned}\quad (1.63)$$

La función de onda Φ describe a dos electrones que se dispersan entre ellos repetidas veces, de tal manera que sus momentos individuales están cambiando constantemente; por otra parte $|a_{i,j}|^2$ es la probabilidad de encontrar a los electrones en cualquier instante con momentos \mathbf{p}_i y \mathbf{p}_j . En cada evento en que los electrones son dispersados, el momento total de los dos electrones se conserva, por lo que \mathbf{p}_i y \mathbf{p}_j deben satisfacer la siguiente relación:

$$\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j = \mathbf{P} = \text{constante.} \quad (1.64)$$

Durante los procesos reales de dispersión, los electrones están sujetos a interacciones mutuas entre ellos y si éstas son atractivas, la energía potencial V resultante es negativa. Resulta ser que durante un periodo de tiempo en el cual se lleven a cabo varias dispersiones, la energía de los dos electrones decrece con el tiempo de manera proporcional al número de procesos de dispersión que tengan lugar en ese periodo. Se toma como una buena aproximación que cada evento dispersivo contribuye con una cantidad $-V$ a la energía potencial.

El hecho de que los electrones tengan una interacción atractiva, no es lo único que se requiere. Recordemos que si consideramos un metal a cero absoluto, el mar de Fermi ya está lleno, es decir, los eigenestados con momentos hasta p_F y energía hasta ϵ_F ya están ocupados, por lo que, al agregar otro par de electrones tienen que ocupar momentos $p > p_F$ y energías por encima de ϵ_F , para no violar el principio de exclusión de Pauli. Los valores más bajos de energía para la pareja de electrones agregados ϵ_1 y ϵ_1' , son tales que $\epsilon_1 - \epsilon_1' \cong h\nu_q$, esta diferencia de energías se encuentra dentro de un intervalo de energía en el que aparece la cantidad $h\nu_L$, donde ν_L es el valor promedio de la frecuencia típica de un fonón en la red. Recordemos que la energía está dada por $\epsilon = p^2/2m$, esta limitación en los valores permitidos de energía, significa que \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_1' deben de encontrarse dentro del intervalo $\Delta\mathbf{p} = mh\nu_L/p_F$, donde p_F es el momento de Fermi. Entonces todas las parejas de electrones se encuentran en un intervalo en forma de anillo de espesor $\Delta\mathbf{p}$ y satisfacen la ecuación (1.64); cuando $\mathbf{P}=0$ se tiene un máximo y los pares se encuentran en un cascaron de espesor $\Delta\mathbf{p}$ que rodea a la esfera completa del mar de Fermi (figura 1.9).

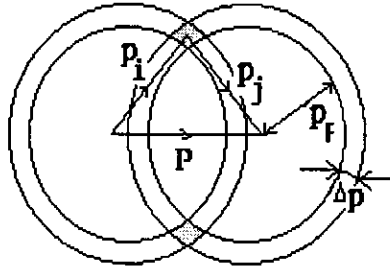


Figura 1.9. Dos capas de radio p_F y espesor Δp , cuyos centros están separados por el vector P . Todos los pares con momento p_i y p_j que cumplen la relación $p_i + p_j = P$ pueden ser construidos, como se muestra en la figura. El número de estos pares es proporcional al volumen cuya sección se muestra sombreada. Este volumen es máximo cuando $P=0$. Ref.[2]

Otra característica central de estas parejas es que tienen la misma magnitud de momento y espín pero de signo contrario. Esto significa que los estados de una partícula están ocupados por parejas: Si un estado con un electrón que tiene momento p y espín hacia arriba \uparrow se encuentra ocupado, entonces estará también ocupado otro estado con un electrón de momento $-p$ y espín hacia abajo \downarrow . Esto se obtiene de la condición de que Φ represente a dos electrones con los niveles más bajos posibles de energía potencial V . Considerando lo anterior, la ecuación (1.63) se convierte en

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \sum_i a_i \psi(p_i, \uparrow) \psi(-p_i, \downarrow). \quad (1.65)$$

Esta función describe lo que es conocido como un par de Cooper. Este problema lo hemos tratado sólo para dos electrones, pero en un metal tenemos $\sim 10^{23}$ electrones de conducción por cm^3 . El gran paso hacia una teoría microscópica de la superconductividad se dio en 1957, cuando Bardeen, Cooper y Schieffer pudieron demostrar como el resultado de Cooper de dos electrones interactuando se puede extender a muchos electrones.

En la teoría BCS la suposición fundamental es que las únicas interacciones importantes en el estado superconductor son aquellas en las que dos electrones que pertenecen a un metal se transforman en un par de Cooper con momento y espín de igual magnitud pero de signo opuesto, como se describe en la ecuación (1.65). Si tenemos un metal a cero Kelvin, tal que la distribución de sus electrones corresponde a la distribución de Fermi-Dirac, podemos formar un estado en su nivel de energía

más bajo posible, removiendo dos electrones con momento \mathbf{p} ligeramente menor que el momento de Fermi \mathbf{p}_F , para formar un par de Cooper. Esto es posible porque más de un par de electrones pueden ser representados por la misma función Φ dada en la ecuación (1.63); en este caso, todos los electrones superconductores pueden ser representados por una función de onda que es el producto de las funciones de onda de cada pareja de electrones; la función está dada entonces por

$$\Psi_G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_s}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)\dots\Phi(\mathbf{r}_{n_s-1}, \mathbf{r}_{n_s}) \quad (1.66)$$

donde $n_s/2$ es el número total de pares de electrones, \mathbf{r}_n se refiere a la posición de coordenadas (x_n, y_n, z_n) del n -ésimo electrón y las funciones Φ son las mismas para todos los pares. La función Ψ_G da la probabilidad de encontrar un electrón en \mathbf{r}_1 , mientras que otro esté en \mathbf{r}_2 y así sucesivamente para cada par de electrones independientemente del momento que cada uno tenga. El hecho de que se pueda escribir una función de onda como Ψ_G , en la cual todos los pares se representan como en la ecuación (1.65), muestra que no existe un límite en el número de pares de Cooper que podrían ser representados por la función de onda de (1.65) y muestra también que podemos considerar a los pares como una partícula compuesta que no cumple con el principio de exclusión de Pauli, porque todos los pares de Cooper están en un mismo estado cuántico con la misma energía. En otras palabras un par de Cooper puede considerarse como una partícula que obedece la estadística de Bose-Einstein.

En primera instancia, se podría pensar que no hay un límite en el número de electrones que se pueden obtener del mar de Fermi con $\mathbf{p} < \mathbf{p}_F$ para formar pares de Cooper, de modo que se terminaría teniendo a todos los electrones con $\mathbf{p} > \mathbf{p}_F$. Sin embargo, ésto es claramente absurdo, porque para que un par de electrones puedan ser dispersados de un estado $(\mathbf{p}_i \uparrow, -\mathbf{p}_i \downarrow)$ a un estado $(\mathbf{p}_j \uparrow, -\mathbf{p}_j \downarrow)$ (cuando se escribe $\mathbf{p}_i \uparrow$ significa que se tiene algún electrón con momento \mathbf{p}_i y espín hacia arriba, análogamente $-\mathbf{p}_i \downarrow$, significa que el electrón tiene momento $-\mathbf{p}_i$ y espín hacia abajo) se necesita que el estado $(\mathbf{p}_i \uparrow, -\mathbf{p}_i \downarrow)$ esté ocupado y el estado $(\mathbf{p}_j \uparrow, -\mathbf{p}_j \downarrow)$ esté desocupado, conforme más y más electrones salgan del mar de Fermi para formar pares de Cooper con $\mathbf{p} > \mathbf{p}_F$, la probabilidad de encontrar estados $(\mathbf{p}_j \uparrow, -\mathbf{p}_j \downarrow)$ vacíos es más y más pequeña, entonces el número de procesos de dispersión de electrones que podrían tener lugar es reducido, con una consecuente disminución en la magnitud de energía potencial negativa. En algún momento se alcanza una condición en la que el descenso de la energía potencial es insuficiente para superar el incremento de la energía cinética y ya no es posible bajar la energía total de los electrones con la formación de pares de Cooper. Existe un arreglo óptimo en el que se tiene la mínima energía total para que sea posible la formación de pares de Cooper; la probabilidad h_i

de que el estado $(\mathbf{p}_i \uparrow, -\mathbf{p}_i \downarrow)$ esté ocupado en la función de onda Ψ_G , describe este arreglo. Esta probabilidad se relaciona con el coeficiente a_i de la ecuación (1.65), pero no es la misma probabilidad. El principio de Pauli aplicado a las parejas de electrones, conlleva a que $h_i \leq 1$. De acuerdo con la teoría BCS, h_i está dada por

$$h_i = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{\{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2\}^{1/2}} \right], \quad (1.67)$$

donde $\varepsilon_i = p_i^2/2m$ y se toma la raíz cuadrada positiva. La cantidad Δ , la cual tiene dimensiones de energía, es de fundamental importancia y está dada por

$$\Delta = 2h v_L \exp\left[-\{N(\varepsilon_F)V\}^{-1}\right], \quad (1.68)$$

donde v_L es la frecuencia promedio de un fonón, $-V$ es el elemento de matriz de la interacción en la dispersión de los electrones y $N(\varepsilon_F)$ es la densidad de estados (ignorando el espín) de electrones de un metal normal al nivel de la energía de Fermi.

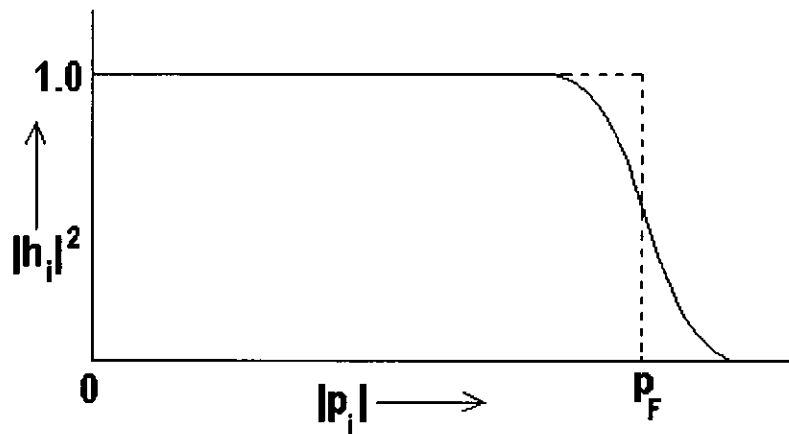


Figura 1.10. ——— Probabilidad h_i de que dos electrones en el estado $(\mathbf{p}_i \uparrow, -\mathbf{p}_i \downarrow)$ estén ocupando un estado ligado en la teoría BCS.

----- Probabilidad de que el estado de un solo electrón con momento $|\mathbf{p}_i|$ esté ocupado en un metal normal a cero Kelvin. Nótese que en el estado ligado del superconductor, aún cuando se esté en el cero absoluto hay estados vacantes con $\mathbf{p}_i < \mathbf{p}_F$ y estados ocupados con $\mathbf{p}_i > \mathbf{p}_F$. Ref.[2]

La línea continua de la figura 1.10, muestra la probabilidad $|h_i|^2$ en función del momento \mathbf{p}_i , cuando la función de onda Ψ_G corresponde al estado más bajo de energía total, conocido usualmente como estado base. La línea punteada es la probabilidad de que el estado de un solo electrón con momento \mathbf{p}_i esté ocupado para un metal normal a 0 K. Obsérvese que la distribución de momento de los electrones

en un superconductor no muestra una discontinuidad abrupta aún en el cero absoluto, como en el caso de un metal normal.

El estado de más baja energía (estado base) ocurre cuando todos los electrones con momento dentro del intervalo $\Delta p = \hbar v_L / p_F$ alrededor de p_F están acoplados en pares de Cooper y la temperatura está a 0 K. A este estado se le llama frecuentemente "estado condensado", porque los electrones están ligados para formar un estado de baja energía; como ocurre en el caso de un gas cuando se condensa para formar un líquido.

En la teoría BCS se puede demostrar que la función de onda de un par de electrones (ecuación (1.65)) tiene una extensión espacial del orden de 10^{-4} cm; en cierta forma, los pares de Cooper se podrían considerar como moléculas alargadas que tienen este tamaño. Esta extensión espacial se identifica con la longitud de coherencia, llamada así por Pippard, que caracteriza a la frontera entre el estado superconductor y el normal. La longitud de coherencia ξ_0 es la distancia más corta en la que podría haber un cambio significativo en el grado de orden (o en la concentración de superelectrones).

Hasta ahora lo que se ha mencionado ocurre cuando se está en el estado base a cero Kelvin. Ahora considérese un superconductor en un estado de mayor energía, el cual se puede obtener si se aumenta la temperatura o si se ilumina la muestra con luz de una longitud de onda apropiada. Experimentalmente ya se sabía que la absorción de radiación infrarroja aumenta abruptamente para frecuencias mayores que 10^{11} Hz, lo cual sugería la existencia de una brecha de energía de alguna clase; la existencia de esta brecha de energía es explicada por la teoría BCS.

Considérese que se tiene un par de Cooper, al cual le suministramos energía; ya sea por radiación o aumentando la temperatura; se podría pensar que esto causaría un aumento en la magnitud de los momentos en la función de onda Φ . Sin embargo Φ ya contiene una combinación de momentos en el intervalo Δp , sujetos sólo a la restricción de que el momento total sea cero. Por lo que la energía no puede aumentar simplemente con el incremento de los momentos y al mismo tiempo conservar la condición de que el par de electrones tengan momentos de la misma magnitud y con signo opuesto. Lo que ocurre es que la pareja de electrones se rompe y los electrones ya no cumplen esta condición de los momentos. Cuando esto ocurre los electrones ya no colaboran en los procesos de dispersión, como cuando formaban un par de Cooper, consecuentemente la energía potencial se ve disminuida considerablemente. A los electrones que se han separado se les llama cuasipartículas[§], porque se comportan casi como electrones libres. De acuerdo con la

[§] Una cuasipartícula es un electrón en el estado $p\uparrow$, que se ha quedado sin su pareja; que sería un electrón en el estado $-p\downarrow$. Se tiene entonces que el estado $p\uparrow$ está ocupado, mientras que el estado $-p\downarrow$ se ha quedado vacío.

teoría BCS, la cantidad de energía que se necesita suministrar para romper un par de Cooper es

$$E = E_i + E_j = \left\{ (\varepsilon_i - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2 \right\}^{\frac{1}{2}} + \left\{ (\varepsilon_j - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (1.69)$$

donde $\varepsilon_i = \mathbf{p}_i^2 / 2m$ y Δ está dada por la ecuación (1.68). Entonces la cantidad mínima de energía que se necesita para romper un par de Cooper es 2Δ , lo cual ocurre cuando $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_j = \mathbf{p}_F$ y consecuentemente $\varepsilon_i = \varepsilon_j = \varepsilon_F$. Hay por lo tanto una brecha de energía de magnitud 2Δ en el espectro de un superconductor y la radiación es absorbida sólo si $h\nu > 2\Delta$.

Supóngase que se tiene un superconductor a 0 K; posteriormente se le aumenta la temperatura, entonces algunos pares de Cooper comienzan a romperse a causa de las vibraciones térmicas en la red; el número de cuasipartículas que existen ahora en el superconductor se puede calcular utilizando la mecánica estadística. Conforme la temperatura va aumentando la brecha de energía va disminuyendo; esto ocurre porque cuando algún electrón en el estado $(\mathbf{p}\uparrow)$ se queda sin su pareja correspondiente en el estado $(-\mathbf{p}\downarrow)$, ya no es posible formar el estado de un par de Cooper $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$, lo que provoca que la energía de interacción entre electrones o energía de amarre se vea disminuida, pues se reduce el número de eventos de dispersión en el cual pueden participar los electrones.

Conforme se sigue aumentando la temperatura al superconductor, el número de cuasipartículas se incrementa y la brecha de energía continúa cayendo, este proceso continúa hasta que se llega a la temperatura crítica T_c , en la que la brecha de energía se hace cero; por encima de esta temperatura los electrones ya no pueden ser representados como pares de Cooper (ecuación (1.65)). En la figura 1.7 se observa la variación de la brecha de energía en función de la temperatura, la cual es comparada con resultados experimentales. La teoría BCS también predice que la temperatura crítica se relaciona con la brecha de energía a cero absoluto de la siguiente manera

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.5kT_c, \quad (1.70)$$

donde k es la constante de Boltzmann. Insertando la ecuación (1.68) para Δ en (1.70), se obtiene una expresión explícita para la temperatura crítica

$$3.5kT_c = 4h\nu_L e^{-\frac{1}{N(\varepsilon_F)V}} \quad (1.71)$$

Es conveniente recordar que ν_L es proporcional a $M^{-1/2}$, donde M es la masa isotópica, esto explica el ya conocido efecto isotópico. Sin embargo la dependencia de $M^{-1/2}$, no

se cumple para todos los superconductores, en algunos casos la diferencia se explica en términos de los efectos de la interacción coulombiana entre los electrones.

Aunque la brecha de energía varía con la temperatura, hay un intervalo de temperaturas en que permanece casi constante, y sucede aproximadamente entre cero y $0.6T_c$. Entonces se necesita una cantidad constante de energía $2\Delta(0)$ para romper un par de Cooper y el número de pares de Cooper que se han roto a la temperatura T en este intervalo es proporcional a $e^{-\Delta(0)/kT}$. Esto conduce al calor específico electrónico que es proporcional a $e^{-\Delta(0)/kT}$, como ya se conocía experimentalmente.

A temperaturas cercanas a la T_c el calor específico aumenta más rápidamente con la temperatura porque $\Delta(T)$ es más pequeña cuando la temperatura se aproxima a la T_c . Por encima de la temperatura crítica donde los electrones se comportan como en un metal ordinario, no hay contribución del calor específico, debido a la separación de los pares de Cooper, por lo que hay una abrupta caída en el calor específico a la temperatura crítica. La brecha de energía decae suavemente a cero conforme la temperatura T se aproxima a la T_c . Así, la energía total de los electrones cuando T se aproxima a la T_c de manera ascendente, tiene exactamente el mismo valor que si nos aproximamos a la T_c de manera descendente. Por lo tanto no existe ningún calor latente asociado en la temperatura de transición y como resultado de esto no hay cambio en la entropía. Esta combinación de discontinuidad en el calor específico y ausencia de calor latente es característica de una transición de segundo orden.

Por último mencionaremos que el hecho de que un material presente o no el fenómeno de la superconductividad, depende, de acuerdo con la teoría BCS, de si la energía de interacción total entre los electrones, que es una combinación de las interacciones coulombianas y de los fonones inducidos, sea o no atractiva.

Referencias

- ¹ PER FRIDTJOF, Dahl. Superconductivity: Its Historical Roots and Development from Mercury to Ceramic Oxides. New York . American Institute of Physics.
- ² ROSE-INNES, A. C. y RHODERICK, E. H..Introduction to Superconductivity. Ed. Pergamon Press.
- ³ TINKHAM, Michel. Introduction to Superconductivity. Physics & Astronomy Series. McGraw-Hill International Editions.
- ⁴ TILLEY, D. R. y TILLEY, J.. Superfluidity and Superconductivity. Graduate Students Series in Physics. Ed. Adam Hilger Ltd, Bristol and Boston. Published in association with University of Sussex Press.
- ⁵ Kittel, Charles. Introducción a la Física del Estado Sólido. Editorial Revesté.
- ⁶ K.A.Lokshineta et al.. Physica C **300** (1998) 71.
- ⁷ P. G. Radaelli et al.. Physica C 216 (1993) 29.
- ⁸ C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, et al. Nature **365** (1993) 323.
- ⁹ L. Ammor, A. Smina et al.. Physica C **273** (1997) 281.
- ¹⁰ Parkin, S. S. P. et al.. Phys. Rev. B. **38** (1988) 6531.
- ¹¹ S.N. Putilin, E.V. Antipov et al.. Nature **362** (1993) 226.
- ¹² Parkion, S.S. P et al.. Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2539.
- ¹³ Kaneko T. Yamauch H. Y Tanaka S.. Physica C **178** (1991) 377.

- ¹⁴ A. Shilling, M. Cantani et al.. *Nature* **363** (1993) 56.
- ¹⁵ L. Gao et al.. *Philos. Mag B.* **68** (1993) 345.
- ¹⁶ L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramírez y C. W, Chu. *Physical Review B* **50** (1994) 4260.
- ¹⁷ S.H. Yoo, C. W. Wang et al..*Physica C* **273** (1997) 189.
- ¹⁸ Sleight, A. W. Gillson et al. *Solid State Commun.* **17** (1975) 27.
- ¹⁹ Cava, R. J. et al..*Nature* **332** (1988) 814.
- ²⁰ S.M. Kazakov et al.. *Nature* **390** (1997) 148.
- ²¹ J. P. Locquet et al.. *Nature* **394** (1998) 453.
- ²² J.C. Grivel et al.. *Physica C* **274** (1997) 66.
- ²³ A. A. Abrikosov, *Zh. Eksperim. I. Teor. Fiz.* **32** (1957)1442.
- ²⁴ Fröhlich H, *Fhys. Rev.***79** (1950) 845.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Superconductores de Alta Temperatura Crítica

Los estudios sobre los superconductores de alta temperatura crítica se iniciaron con el descubrimiento experimental en 1986, por Bednorz y Muller en un material de La-Ba-Cu-O que contenía capas de óxidos de cobre. El descubrimiento fue sorprendente, no sólo por su alta temperatura crítica (≈ 35 K), sino también porque no se sospechaba que un material cerámico fabricado con óxidos de cobre formara una nueva clase de materiales superconductores. Los superconductores de alta temperatura crítica caen dentro de los superconductores conocidos como tipo II que fueron predichos teóricamente, en 1957, por A. A. Abrikosov.

Los superconductores tipo II se caracterizan principalmente por tener una energía superficial entre el estado normal y el superconductor que es negativa, son de este tipo algunos metales con impurezas y una variedad de compuestos. Cuando a un superconductor tipo II se le aplica un campo magnético, se espera que para producir un mínimo en la energía libre, se forme un gran número de regiones normales. El material entonces se separa, a una fina escala, en regiones normales y superconductoras, cuyas fronteras yacen paralelas a la dirección del campo magnético aplicado; este arreglo se forma de manera tal que se tenga un área de frontera máxima relativa al volumen de la región normal y se le conoce como estado mixto. Así, cuando a un superconductor tipo II, con $T < T_c$, se le aplica un campo magnético H_a en el intervalo $H_{c1} < H_a < H_{c2}$, se torna al estado mixto; en el cual, adquiere una configuración en la que el superconductor es atravesado por finos cilindros de material normal, que se encuentran alineados de manera paralela al campo magnético aplicado (ver figura 2.1), a estos cilindros se les conoce como centros normales y están acomodados de una manera regular. Debido a la aplicación del campo magnético H_a , estos centros normales son penetrados por el campo, produciéndose una corriente que circula alrededor de los perímetros de los centros normales, esta corriente va en sentido contrario a la corriente superficial de la muestra completa, como se ilustra en la figura 2.1. La corriente que circula alrededor de los centros normales se le conoce como corriente de vórtices y el conjunto de todos ellos forma un arreglo bien ordenado que se conoce como red de fluxoides.

Es importante distinguir claramente entre el estado mixto, el cual ocurre en los superconductores tipo II y el estado intermedio que ocurre en los superconductores tipo I. El estado intermedio aparece en los superconductores tipo I que tienen un factor de desmagnetización distinto de cero y su aparición depende de la geometría de la muestra. Mientras que el estado mixto es una propiedad intrínseca de la muestra y aparece aún cuando la muestra tenga factor de desmagnetización cero. Adicionalmente, la estructura del estado intermedio es relativamente tosca y de características más gruesas que pueden verse a simple vista, comparada con las características del estado mixto, que tiene una escala mucho más fina, con una periodicidad menor que 10^{-5} cm.

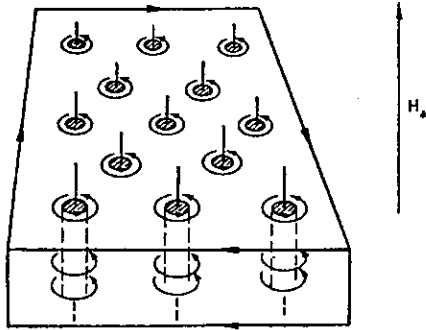


Figura 2.1. El estado mixto, muestra centros de regiones normales, los cuales están rodeados por supercorrientes que circulan a su alrededor, llamadas vórtices. Las líneas verticales representan el flujo de campo magnético que atraviesa a los centros normales. Ref.[2]

Otra característica de los superconductores tipo II es que su longitud de coherencia ξ_0 es más pequeña que la profundidad de penetración λ . Además como ya se mencionó en el Capítulo I, para los superconductores tipo II, la constante de Ginzburg-Landau $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Para un superconductor tipo I, el campo magnético crítico H_c es aquel a partir del cual la energía libre magnética del superconductor es tal que llega a ser energéticamente favorable para convertir al superconductor al estado normal; para los superconductores tipo II, H_c está dado por la misma ecuación que para un superconductor tipo I, es decir,

$$H_c = \left[\frac{2}{\mu_0} (g_n - g_s) \right]^{\frac{1}{2}},$$

en ausencia de campos magnéticos; a este valor H_c se le conoce como campo magnético crítico termodinámico y junto con la constante de Ginzburg-Landau servirá para cuantificar una propiedad de los superconductores tipo II. Los superconductores tipo II necesitan un campo magnético mínimo para que se forme el estado mixto; se tiene por lo tanto, que un superconductor tipo II pasa del estado totalmente superconductor al estado mixto cuando el campo magnético alcanza un valor $H_{c1} \cong H_c/\kappa$, al cual se le llama campo magnético crítico inferior. El estado mixto se conserva hasta que se llega a un límite superior de campo magnético $H_{c2} \cong \sqrt{2} \kappa H_{c1}$, conocido como campo magnético crítico superior, en el que el material se torna completamente al estado normal.

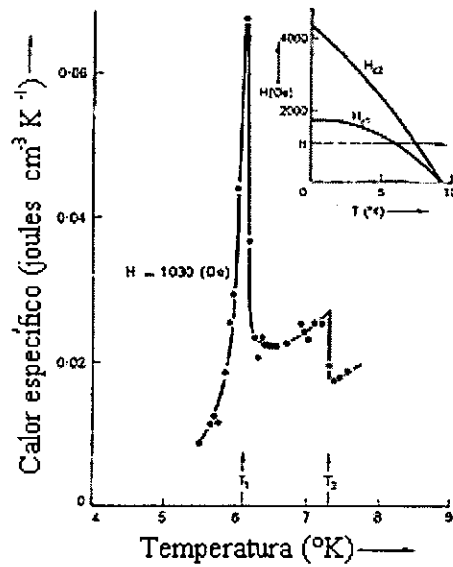


Figura 2.2. Calor específico de un superconductor tipo II (niobio), medido en un campo magnético constante. Ref.[2]

El comportamiento del calor específico de los superconductores tipo II se puede observar en la figura 2.2. A la temperatura T_1 la muestra pasa del estado superconductor al estado mixto; a esa temperatura se observa una anomalía en el comportamiento del calor específico. La anomalía consiste en la aparición de un pico extremadamente alto y angosto en la curva del calor específico en función de la temperatura. De acuerdo con la teoría de Abrikosov, cuando $T=T_1$, se tiene una entropía continua, por lo que se trata de una transición de segundo orden, pero la derivada del calor específico en función de la temperatura es infinita. A la temperatura T_2 la muestra pasa del estado mixto al estado normal. A esta temperatura se observa una súbita caída en la curva del calor específico, similar a la que se observa en los superconductores tipo I; esta transición también es de segundo orden.

Se han mencionado algunas de las propiedades de los superconductores tipo II, dentro de los cuales están comprendidos los superconductores de alta temperatura crítica, continuemos refiriéndonos un poco más acerca de los avances que se efectuaron en el campo de estos materiales.

Un avance importante que se dio en el campo de los superconductores de alta T_c , fue el descubrimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, encontrándose más adelante otros compuestos similares a éste. La familia de cerámicos superconductores con la estructura Y-Ba-Cu-O conocidos hasta ahora son los siguientes: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,

YBa₂Cu₄O₈ y Y₂Ba₄Cu₇O_{14-δ}, con temperaturas críticas de 90, 80 y 35 K respectivamente. Todos estos compuestos tienen estructuras de perovskitas con capas de CuO₂ y cadenas de Cu-O. Las distinciones estructurales en estos tres compuestos se originan de la diferencia en el modo en que se estructuran las secuencias de apilamiento de las cadenas de Cu-O. Esta familia puede ser representada de manera genérica con la fórmula Y₂Ba₄Cu_{6+n}O_{14+n-δ} con n=0 para el YBa₂Cu₃O_{7-δ}, n=1 para el Y₂Ba₄Cu₇O_{15-δ} y n=2 para el YBa₂Cu₄O₈.

El compuesto YBa₂Cu₃O_{7-δ} (123), es uno de los más estudiados dentro de la familia de los Y-Ba-Cu-O y presenta cadenas simples de Cu-O. Tiene la desventaja de que su estructura sufre una transformación de fase, de ortorrómbica a tetragonal, cuando se le da algún tratamiento térmico en el que pierda oxígeno. Además muestra inestabilidad térmica debido a la pérdida de oxígeno a altas temperaturas y requiere de un enfriamiento muy lento en presencia de una atmósfera de oxígeno, para tener así, un óptimo contenido de oxígeno y una buena temperatura crítica. Las dimensiones de la celda unitaria del YBa₂Cu₃O_{7-δ} son del orden de: a=3.84Å, b=3.88Å, y c=11.63Å, con un volumen de la celda del orden de 173.28 Å³.

La fase Y₂Ba₄Cu₇O_{15-δ} (247) fue descubierta como un defecto de apilamiento en muestras de YBa₂Cu₃O_{7-δ}, tanto en películas delgadas como en muestras en bulto. Su síntesis es fácil de conseguir por reacción en estado sólido, partiendo de una mezcla adecuada de óxidos y sintetizándola en una atmósfera de oxígeno a presiones de 0.1MPa o mayores. Este compuesto tiene cadenas dobles y simples de Cu-O, ya que su estructura es una combinación de las fases YBa₂Cu₃O_{7-δ}, e YBa₂Cu₄O₈.

Hay muchos otros compuestos superconductores de alta T_c que se han encontrado además de los Y-Ba-Cu-O; ya se mencionaron algunos de ellos en los antecedentes históricos del capítulo uno. Aunque en el presente trabajo solamente nos enfocaremos en el compuesto superconductor de alta temperatura crítica. YBa₂Cu₄O₈, es conveniente mencionar que los Y-Ba-Cu-O están clasificados dentro de una gama de superconductores que se denominan superconductores de alta temperatura crítica basados en cobre, esto es porque tienen en su estructura cristalina planos de CuO₂ y además tienen ciertas similitudes en sus características. Por ejemplo: en la fase superconductora YBa₂Cu₃O_{7-δ} se sabe que la variación de la temperatura crítica (T_c) con la deficiencia de oxígeno δ no es más que la esquematización de un diagrama de fase genérico para los superconductores de alta T_c. En éste diagrama (figura 2.3) se observa que la temperatura crítica sigue aproximadamente una dependencia parabólica con respecto al "dopamiento" de la concentración de huecos p,

$$\frac{T}{T_{c,\text{máx}}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2,$$

específicamente, p es la fracción de huecos por átomo de Cu en los planos CuO_2 . Esta conducta la presentan varios materiales fabricados con óxido de cobre tales como el $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$, $\text{Tl}_{0.5+x}\text{Pb}_{0.5-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_7$. J.L. Tallon et al¹. mostraron que los compuestos del tipo 123 siguen esta correlación universal y tienen una concentración de huecos dada por $p=x/2$ para el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con δ cercana a 1.0. De acuerdo con dicha correlación estos sistemas alcanzan su máxima T_c para cierta concentración óptima de huecos; antes de éste punto se dice que el sistema está en una región denominada “underdoped” (i.e. con una baja concentración de huecos) y después de la concentración óptima de huecos el sistema se encuentra en la región conocida como “overdoped” (i.e. con un exceso en la concentración de huecos).

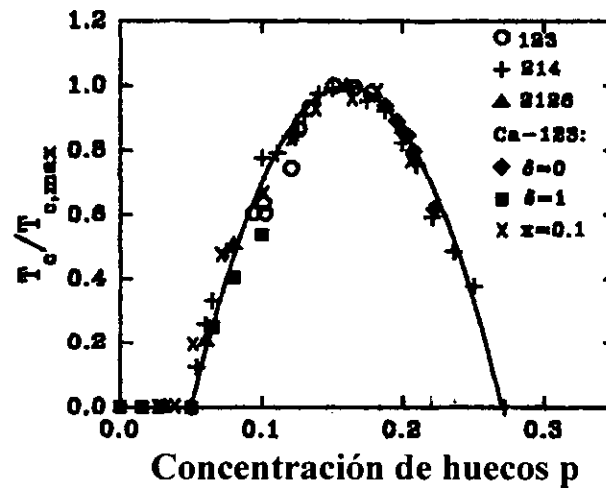


Figura 2.3 .Correlación universal de la T_c en función de la concentración de huecos p , donde \circ 123 se refiere al sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en función de δ , + 214 es el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ en función de x , \blacktriangle 2126 es el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ en función de x . El resto se refiere a sistemas del tipo $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; para el símbolo \blacklozenge se fijó $\delta=0.04$ en función de la concentración de Ca x , para el símbolo \blacksquare se fijó $\delta=1$ en función de la concentración de Ca x y para el símbolo \times se fijó $x=0.1$ y se varía la cantidad de oxígeno δ . Ref.[1]

2.2 El Compuesto Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

La fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124) se identificó primero en películas delgadas como un defecto de apilamiento en la microestructura de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123)². La síntesis de muestras en bulto con la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, requerían al principio de la aplicación de altas presiones ($>1.013 \times 10^7$ Pa) en atmósfera de oxígeno y los procesos de sinterización no eran fácilmente accesibles.

Cava et al.³ demostraron que se podía sintetizar la fase 124 a presión atmosférica con una pureza del 90%, utilizando carbonatos de metales alcalinos como catalizadores para acelerar la reacción. Sin embargo, este proceso es laborioso y requiere del uso de nitratos hidratados, de itrio y de cobre como materiales iniciales. Este proceso necesita también que los productos de la reacción se enjuaguen en agua para remover los carbonatos alcalinos no deseados.

Subsecuentemente hubo algunos intentos para sintetizar $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en bulto a presión atmosférica. Pooke et al.⁴ reportaron la síntesis de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ obteniéndola de una mezcla de Y_2O_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y CuO con una fracción de 0.2 mol de NaNO_3 (o KNO_3) bajo flujo de oxígeno. Es obvio que al utilizar nitratos alcalinos es necesario la evaporación de los productos Na_2O (o K_2O) durante la sintetización. Pooke et al. también encontraron que la fase 124 puede ser obtenida sin el uso de alcalinos, sintetizando estequiométricamente una mezcla de Y_2O_3 , BaCuO_2 y CuO , pero la reacción cinética es muy lenta debido a la formación obligatoria de la fase 123 como un producto intermedio, el cual tiene que ser repetidamente homogeneizado y sintetizado con fases intermedias de BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 y CuO para llegar al producto final. Kourtakis et al. reportaron la síntesis del $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con una pureza de 93 a 94% ($T_c = 73\text{K}$) por la técnica de "spray-drying" a presión atmosférica bajo flujo de oxígeno. Otra técnica conocida como "sol-gel" fue empleada por Murakami et al.⁵ para sintetizar la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ a 1 atm de presión bajo flujo de oxígeno. Schilling et al.⁶ han reportado una técnica por pirólisis con citratos para sintetizar la fase ($\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8, T_c = 81\text{K}$) a 825°C en flujo de oxígeno a presión atmosférica. Gopalakrishnan et al.⁷ reportaron la síntesis de la fase a presión atmosférica por reacción en estado sólido, partiendo de una mezcla de BaCu_2O_3 con Y_2O_3 .

Se puede continuar citando ejemplos de cómo se ha fabricado por distintas técnicas la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; sin embargo, sólo describiremos con detalle como se elaboraron las muestras analizadas en el presente trabajo y esto se hará en el siguiente capítulo. A continuación se mencionan las características que tiene este compuesto.

Estructura cristalográfica

El compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124), con temperatura crítica de 80 K, tiene una estructura ortorrómbica, los parámetros de red que se han reportado son del orden de $a=3.8397(7)\text{Å}$, $b=3.8691(5)\text{Å}$ y $c=27.230(3)\text{Å}$; considerando estos parámetros, la celda unitaria tiene una ortorrómbicidad ⁱ de 0.0038. De acuerdo con su clasificación cristalográfica pertenece al grupo espacial Ammm . Su estructura es como si se tuvieran dos celdas unitarias ortorrómbicas de la fase del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, una.

ⁱ La ortorrómbicidad es un parámetro que se define como $(b-a)/(a+b)$; a, b y c son los parámetros de red.

sobre la otra, desplazadas por medio parámetro de red a lo largo del eje b (figura 2.4) y su característica principal es la presencia de dobles cadenas de Cu-O.

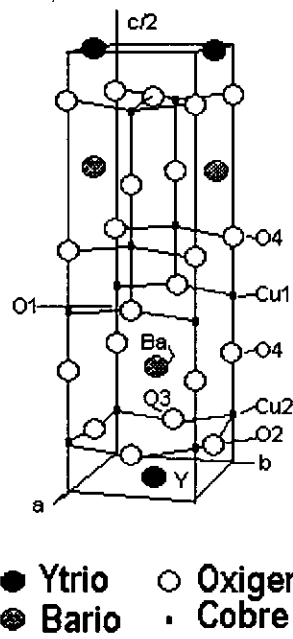


Figura 2.4. Estructura^a cristalina del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$. Ref.[8]

La presencia de dobles cadenas de Cu-O en la celda unitaria del 124 es responsable de un cambio de grupo espacial del Pmmm en el 123 al Ammm en el 124, lo que conduce a un parámetro de red c mucho más largo ($\cong 27.4 \text{ \AA}$), a una ortorrómbica considerablemente más pequeña y a la supresión de la transición de fase de ortorrómbica a tetragonal a altas temperaturas, característica de la estructura 123.

Un método efectivo utilizado para estudiar estructuras cristalinas es la difracción de rayos X, la cual permite obtener espectros que dan información acerca de las distancias atómicas en la red. La figura 2.5 muestra un típico patrón de difracción de rayos X de la estructura $YBa_2Cu_4O_8$, obtenido de una simulación por computadora, para la cual se utilizó el programa Rietquan v2.3 En éste se encuentran señalados los índices de Miller más sobresalientes del espectro.

Analizando el patrón de difracción de rayos X se sabe si la fase que se desea obtener es lo suficientemente pura o si tiene algunas otras fases y cuales son estas otras fases. También con éste se pueden medir los parámetros de red de la celda unitaria, utilizando para ello los índices de Miller y la ley de difracción de Bragg. Otro método de estudio utilizado es la difracción de neutrones, cuyos resultados concuerdan con los realizados por medio de difracción de rayos X. Se ha encontrado que las muestras preparadas a presión atmosférica bajo flujo de oxígeno, comparadas con aquellas preparadas a altas presiones de oxígeno, muestran algunos defectos

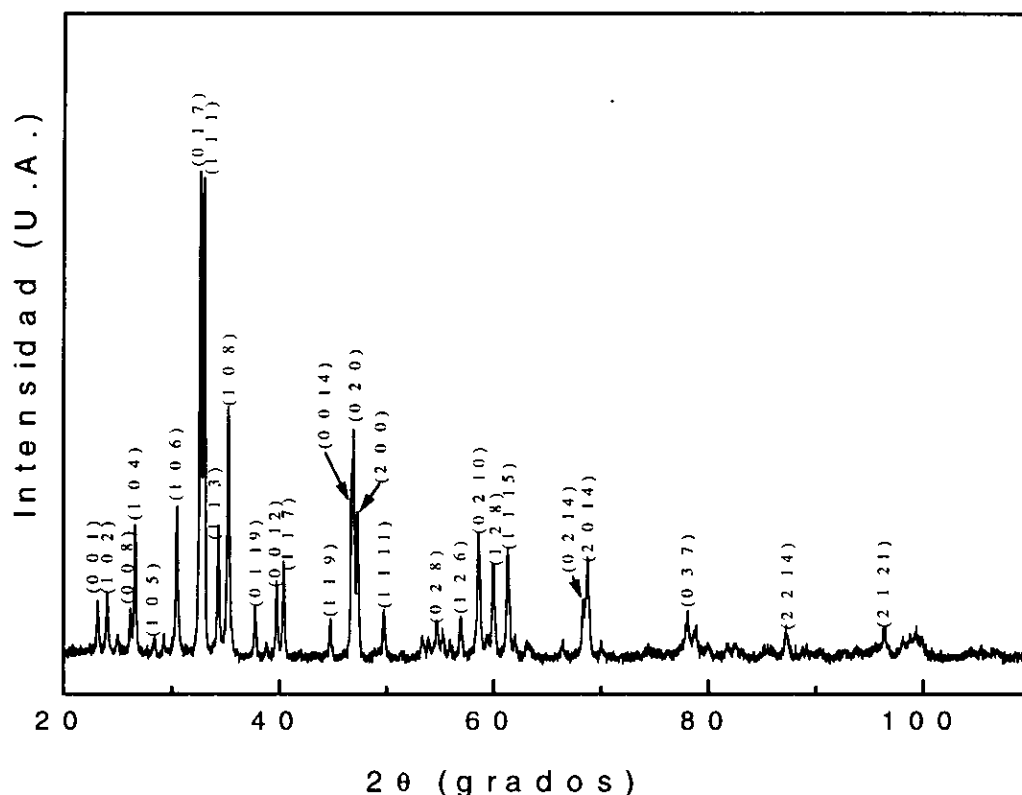
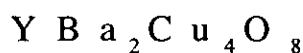


Figura 2.5. Simulación por computadora de un patrón de difracción de rayos X de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

estructurales. Como un ejemplo mostramos los principales resultados obtenidos por I. K. Gopalakrishnan et al.⁶ de una muestra preparada a presión atmosférica:

- i Los sitios ocupados por el O(1) en las cadenas lineales, tienen un 9% de vacancias. El contenido total de oxígeno es de 7.74 por unidad de fórmula. El ángulo formado entre los átomos de O(1)-Cu(1)-O(1) es aproximadamente de 163° , causando que los iones de O(1) vecinos estén un poco más cercanos, a una distancia de 2.53 \AA ; se ha reportado una distancia de 2.63 \AA para muestras de 124 sinterizadas a altas presiones ($\sim 40.52 \times 10^6 \text{ Pa}$), bajo flujo de oxígeno⁹, en las que el contenido de oxígeno es mucho más cercano a 8.
- ii Aparentemente el 14% de los sitios de Ba están vacantes, aún cuando los sitios de O(4) en los planos de Ba están casi completamente ocupados. Los sitios de O(4) están desplazados por 0.20 \AA a lo largo del eje c hacia los sitios de Cu(1).
- iii Las longitudes de enlace de los átomos de Cu(1)-O(4) y Cu(2)-O(4) son significativamente cortas; 1.817 \AA y 2.212 \AA respectivamente.

Defectos estructurales

En la mayoría de los casos quedan pequeñas impurezas de fases no deseadas, tan insignificantes que algunas veces no es posible detectarlas por difracción de rayos X. Aún cuando el patrón de difracción de rayos X muestre una fase perfectamente pura, puede que esto no sea cierto y la red presente algunos pequeños defectos estructurales. Estos defectos pueden ser observados por medio de microscopía electrónica de alta resolución. Por ejemplo, K. Hashimoto et al.¹⁰ encontraron los siguientes defectos en una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, que por difracción de rayos X aparentaba no tener impureza alguna.

- i. La presencia de una estructura local de $\text{YBa}_2\text{Cu}_5\text{O}_9$ con triples cadenas de Cu-O, localizadas en donde normalmente se encuentran las dobles cadenas de Cu-O.
- ii. Rotaciones de 90° alrededor del eje c; es decir, el plano b-c $[1\ 0\ 0]$ reemplaza al plano a-c $[0\ 1\ 0]$.
- iii. Coexistencia de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en un mismo cristal.
- iv. Una dislocación de borde con un vector de Burgersⁱⁱ de dirección $\mathbf{b} = b\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ o de dirección $\mathbf{b} = a\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ sobre las capas de las cadenas simples de Cu-O; la cual también ha sido observada en regiones de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. También se han encontrado dislocaciones con un vector de Burgers $\mathbf{b} = 1/2 [1\ 1\ 0]$ sobre las capas de las dobles cadenas.

Estabilidad térmica

Una de las características de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124) es que debido a la presencia de dobles cadenas de Cu-O a lo largo del eje b, tiene una mejor estabilidad térmica con respecto a pérdidas de oxígeno en comparación con las cadenas simples de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123).

El compuesto 124 es estable cuando se sinteriza a una temperatura menor o igual a 860°C ; por arriba de este límite de temperatura se forma la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123). Así la descomposición del 124 por efectos térmicos da como resultado la formación de la fase 123 con óxido de cobre CuO.

ⁱⁱ La forma más general de una dislocación lineal en un cristal puede ser descrita por un vector que indica la dirección y el sentido del desplazamiento que forma dicha dislocación, a éste se le conoce como vector de Burgers.

Propiedades magnéticas

Según los estudios de susceptibilidad magnética a 4.2K con un campo aplicado de 20.3 Oe¹¹ realizados por G. Triscone et al., se sabe que una muestra con la fase 124 expulsa aproximadamente el 55% del flujo magnético aplicado; es decir, la razón de flujo Meissner f es del orden de $f=55\%$. Esto ha sido reportado además por A. Shilling et al. e independientemente por A. Junod et al.¹² para muestras que se sintetizaron a alta presión bajo flujo de oxígeno. Para muestras que se elaboran a presión atmosférica bajo flujo de oxígeno, Shilling et al. encontraron que la temperatura de transición, determinada por el comienzo de la expulsión de flujo magnético, mientras se enfría la muestra inmersa en un campo externo de $H=100$ Oe, es $T_c^{mag} \approx 86K$ y que la cantidad total de flujo expulsado alcanza solo el 8% del valor ideal, es decir $f=8\%$. Se ha encontrado que la cantidad de flujo expulsado no está relacionada con el valor de la discontinuidad en el calor específico¹⁰ a la temperatura crítica; de hecho, los valores obtenidos por Shilling et al. y A. Junod et al. para $\Delta C/T_c$ son del mismo orden. El pequeño valor de f , reportado para muestras hechas a presión atmosférica, es probablemente una consecuencia de los defectos que se acrecientan cuando las muestras se elaboran a presión atmosférica. De acuerdo con varios autores, la dispersión en los valores de flujo magnético expulsado es causada por efectos del tamaño de grano de las muestras.

Schilling et al. también hicieron medidas de la profundidad de penetración $\lambda(T)$ en muestras de $YBa_2Cu_4O_8$; encontraron que la profundidad de penetración en el plano a-b es $\lambda_{ab}(0) \approx 0.2\mu m$, mientras que la profundidad de penetración para un campo magnético perpendicular al eje c es de $\lambda_c(0) > 1\mu m$; de acuerdo con su artículo, si se considera un factor de anisotropía, usado frecuentemente para superconductores con cobre, se encuentra un valor de $\lambda > 5\mu m$, que es una profundidad de penetración comparable con las dimensiones de grano de su muestra ($1 \times 5 \times 5 \mu m^3$, medidas por microscopía electrónica). De acuerdo con lo anterior es claro que existe alguna relación entre la profundidad de penetración, la cantidad de flujo expulsado y el tamaño de grano de la muestra.

Una de las propiedades intrínsecas del $YBa_2Cu_4O_8$ es que la susceptibilidad χ aumenta con la temperatura, tal que $\frac{d\chi}{dT} > 0$. Esta conducta sugiere un ordenamiento antiferromagnético a altas temperaturas o alternativamente una caída en la densidad de estados, con una fuerte curvatura positiva, a la altura de la energía de Fermi. Si se comparan las susceptibilidades diamagnéticas de las fases 124 y 123 se observa que no hay mucha diferencia; para el 124 la susceptibilidad es del orden de 1.34×10^{-5} uem/g-at y para el 123 es del orden de 1.35×10^{-5} uem/g-at. A pesar de la similitud de la $\chi(T)$ del $YBa_2Cu_4O_8$ y el $YBa_2Cu_3O_{7-8}$, se debe señalar que los dos compuestos exhiben un esquema de estados electrónicos substancialmente diferentes; la principal

diferencia entre estos compuestos es la aparición en el 124 de una brecha de energía adicional, parcialmente ocupada, que se atribuye a las dobles cadenas de Cu-O; además se tiene la brecha de energía atribuida a las cadenas simples de Cu-O.

Calor específico

Las medidas de calor específico $C_p(T)$ de la fase $YBa_2Cu_4O_8$ muestran claramente una anomalía a la temperatura de transición; determinada calorimétricamente, la $T_c^{calor} \approx 88K$. A tal temperatura se observa (figura 2.6) un salto en el calor específico⁵ y de un análisis de conservación de entropía se encuentra que $\Delta C_p/T_c \approx 15 \text{ mJ} / (\text{mol K}^2)$, notablemente menor que el valor calculado para la fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que es del orden de $60 \text{ mJ} / (\text{mol K}^2)$.

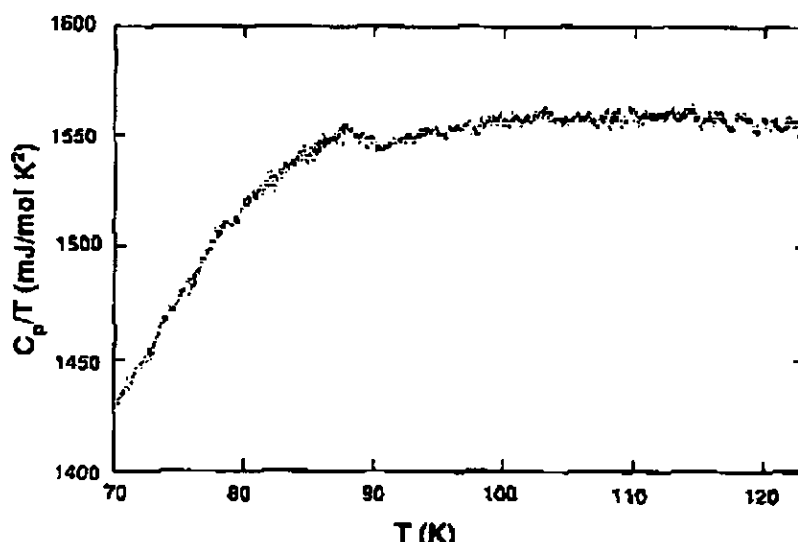


Figura 2.6. Calor específico entre temperatura C_p/T en función de la temperatura de 70 K a 120 K. Una anomalía $\Delta C/T_c \approx 15 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ relacionada con la transición de fase aparece a $T_c^{calor} \approx 88K$. Ref.[6]

Densidad de corriente crítica

G. Triscone⁹ et al. hicieron medidas de la densidad de corriente crítica, utilizando un método inductivo que se basa en el análisis de la forma de onda de las señales detectadas que corresponden al estado mixto. Este método permite distinguir entre la corriente crítica intergranular y la corriente crítica intragranular en una muestra policristalina.

Los valores intragrano j_c , fueron calculados considerando que los granos tienen un radio promedio de $5\mu\text{m}$. Los valores medidos de la densidad de corriente crítica, en función del campo magnético aplicado, son muy parecidos a los de la fase 123.

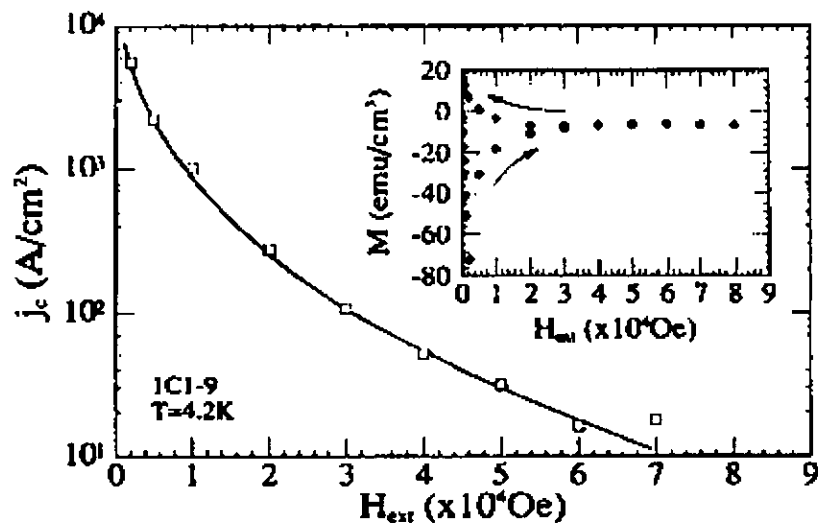


Figura 2.7. Corriente crítica en función del campo magnético a 4.2 K, determinada con el modelo del estado crítico de Bean. La gráfica insertada muestra una medida de magnetización en función del campo magnético a 4.2 K. Ref.[9]

La densidad de corriente crítica también se puede determinar usando la magnitud de la histéresis de las medidas de magnetización DC a bajas temperaturas, utilizando para ello la relación basada en el modelo del estado crítico de Bean¹³,

$$j_c = -\frac{3(M_+(H) - M_-(H))}{\phi},$$

donde j_c es la corriente crítica, $M_+(H)$ y $M_-(H)$ son respectivamente la magnetización cuando el campo magnético externo se incrementa y la magnetización cuando el campo magnético decrece y ϕ es el diámetro de la muestra cilíndrica colocada perpendicularmente al campo magnético aplicado. Un ejemplo de tales medidas se muestra en la figura 2.7. La gráfica insertada es la curva de magnetización a 4.2 K, medida hasta los 80 kOe. Triscone et al. encontraron que la magnetización es prácticamente reversible por encima de los 40 kOe, lo cual implica que la corriente crítica por arriba de este valor de campo magnético es muy débil. La histéresis aparece sólo por debajo de los 40 kOe. Una notable característica de la fase 124 (ver figura 2.7) es que por encima de los 40 kOe, a bajas temperaturas, se observa la persistencia de un diamagnetismo casi constante con una densidad de corriente crítica casi nula.

2.3 Estudios Realizados en el Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con Calcio

En 1989, T. Miyatake et al. reportaron que si se hacen sustituciones parciales de calcio en los sitios de itrio, para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, ocurre que la temperatura crítica T_c se incrementa. Esto se atribuye a un aumento en la concentración de huecos en el material debido a que el Ca tiene valencia 2+ y el Y valencia 3+. Sin embargo, el calcio no puede sustituir al itrio tanto como uno desee, existe un límite máximo de solubilidad por unidad de fórmula de éste, tal que la temperatura crítica más alta que se logra haciendo sustituciones de Ca es del orden de 90 K, lo cual ocurre para $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

En cuanto a la estructura cristalina, ésta se conserva ortorrómbica como la del $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; sin embargo, conforme la concentración de calcio se incrementa el parámetro c sufre un ligero alargamiento, pero los parámetros a y b permanecen más o menos sin cambio. En cuanto al contenido de oxígeno, éste continúa teniendo una alta estabilidad térmica, siempre y cuando no se exceda el límite de temperatura por debajo del cual la fase es estable; ésta temperatura es del orden de 850 °C, la misma que para el 124.

El tamaño de los granos que constituyen una muestra depende mucho de la técnica que se utilice para su elaboración. Por la técnica de reacción en estado sólido se han reportado¹⁴ tamaños de grano del orden de $2\mu\text{m}$, para muestras con concentraciones de calcio de 0.0, 0.02 y 0.04 y con tamaño de grano de $5\mu\text{m}$ para muestras con una concentración de calcio de 0.06, 0.08 y 0.1. Por la técnica de sol-gel se han reportado¹⁵ muestras con tamaños de grano del orden de $0.5\mu\text{m}$. Al decir tamaño de grano me refiero al tamaño del diámetro promedio de los granos de la muestra.

También se han hecho estudios¹² acerca del módulo de elasticidad de muestras con distintas concentraciones de calcio, encontrándose que este módulo se incrementa continuamente con el aumento en el contenido de calcio. Consecuentemente la temperatura de Debye del material también aumenta con el incremento de la concentración de calcio. Se ha propuesto que el comportamiento del módulo elástico sea explicado en términos de la distancia interiónica entre los iones de cobre y oxígeno. En el artículo publicado por K. Ganesh et al. se utiliza una relación entre el módulo elástico (E) y la distancia interatómica (r), dada por

$$E = \frac{(Ze)^2}{r^4},$$

donde Z es la valencia, e es la carga electrónica y r la distancia interiónica. En este caso tenemos que el radio iónico del Ca^{2+} (1.12 \AA) es ligeramente mayor que el del

Y^{3+} (1.019 Å) y la valencia del calcio es una unidad de carga menor que la del Y; la fuerza de interacción entre el Ca^{2+} y el O(2) o el O(3) es diferente a la fuerza de interacción entre el Y^{3+} y el O(2) o el O(3). Como un resultado de que el itrio sea remplazado por el calcio, la distancia interatómica entre el Cu(2) y los oxígenos O(2) u O(3), y por lo tanto la distancia interiónica, se ve reducida con la concentración de Ca. Adicionalmente, como la distancia interiónica decrece continuamente, se espera un incremento en el valor del módulo elástico de acuerdo con la ecuación anterior. Wu Ting y Fossheim¹⁶ también observaron que una sustitución parcial de Y por Ca aumenta los principales acoplamientos interatómicos y observaron una alta temperatura de Debye en muestras de 124 dopadas con Ca.

Por el hecho de que el Ca tiene valencia 2+, el Y tiene valencia 3+ y el Ba valencia 2+, se ha desarrollado una polémica en cuanto a la cuestión de si el Ca ocupa los sitios de Y o si ocupa los sitios de Ba en la red cristalina. Otro problema con la determinación de donde se posiciona el Ca es que ambas estequiometrías $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$ e $Y_1(Ca_xBa_{2-x})Cu_4O_8$, dan la misma temperatura crítica y la misma estructura de fase superconductor determinada por difracción de rayos X.

A. P. Sinha et al.¹⁷ hicieron un análisis directo de la concentración de otras fases (impurezas) formadas en muestras de 124 dopadas con distintas cantidades de Ca para ambas estequiometrías: $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$ e $Y_1(Ca_xBa_{2-x})Cu_4O_8$. Este grupo observó que las impurezas sí son distintas de acuerdo con el lugar que ocupa el Ca en la muestra. Se encontró que si aparecen impurezas de Y_2O_3 , CuO o $(Y,Ca)_4Cu_5O_{10}$, el Ca está posicionado en los sitios de Y; por otra parte, si se observa la aparición de impurezas de $(Ba,Ca)_2Cu_3O_{5+\delta}$ sucede que el Ca está ocupando los sitios de Ba. Del análisis de sus muestras encontraron que el Ca ocupa preferentemente los sitios de Y, independientemente de la estequiometría inicial. Estos resultados de Sinha coinciden con los resultados experimentales obtenidos por estudios de difracción de neutrones hechos por P. Fisher et al.¹⁸ e independientemente por V. A. Hjar et al.¹⁹.

Las impurezas que se forman en compuestos de 124 dopados con calcio también son de gran utilidad porque actúan como centros normales, mismos que aumentan la densidad de corriente crítica J_c , que es del orden de 4.2×10^4 A/cm² para una muestra con la fase $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$; aunque en realidad el valor de la J_c depende mucho de la técnica utilizada para preparar la muestra.

Una más de las características de la fase 124 dopada con Ca es que contiene algunos defectos planares en su estructura cristalina; ésto se ha podido detectar utilizando técnicas de transmisión de microscopía electrónica de alta resolución. Yoshio et al.²⁰ reportaron que la densidad de defectos planares aumenta con la concentración de Ca, y concluyeron que los defectos planares observados pueden clasificarse en tres tipos:

- i Sustitución local de dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ por cadenas simples, para formar capas delgadas de 123.
- ii Inserción local de capas adicionales de Y (ó Ca) en medio de los planos de Cu-O de las dobles cadenas, para formar triples capas de Cu-O.
- iii Rotación local de 90° de las dobles cadenas de $(\text{Cu-O})_2$ alrededor del eje c.

Estos defectos se acentúan más con el incremento del contenido de Ca en la muestra, especialmente el tercero. Por otra parte se ha encontrado que la ortorrumbicidad γ del material se hace más pequeña conforme se aumenta la concentración x de Ca; siendo $\gamma=0.007$ para $x=0$ y $\gamma=0.0057$ para $x=0.1$.

Los defectos en la red también dependen de la forma en que se prepara la muestra; por ejemplo, se ha encontrado²¹ que los defectos en la estructura son mucho mayores para muestras preparadas a 3.039×10^5 Pa de presión bajo flujo de oxígeno, que para muestras preparadas a 40.52×10^6 Pa. Así pues, con las técnicas de alta presión se obtienen redes cristalinas con mayor perfección.

2.4 Estudios Realizados en el Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con Praseodimio

Existen muy pocos reportes acerca del sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (YPr124) debido a que su síntesis no es sencilla y especialmente para $0.7 \leq x \leq 1.0$ es extremadamente difícil obtener la fase del compuesto. La síntesis del compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ fue reportada casi simultáneamente por dos grupos de investigadores: Y. Yamada et al.²² y Nobuaki Seiji et al.²³; ambos grupos observaron que este compuesto no es superconductor y encontraron que la dependencia de la resistividad en función de la temperatura alcanza su mínima resistividad a 150 K. Para su síntesis se requiere utilizar una técnica de presión bajo calor isostático (HIP, "hot isostatic pressing") o una técnica de alta presión con oxígeno gaseoso ($P(\text{O}_2) \approx 60.78 \times 10^4$ Pa).

El efecto que el praseodimio tiene en el compuesto $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ es que la superconductividad es gradualmente suprimida con el incremento de la concentración de praseodimio x que sustituye a los sitios de itrio. La dependencia de la temperatura crítica en función de la concentración de praseodimio x , es una función decreciente y el compuesto pierde por completo todas sus propiedades superconductoras cuando $x=0.8$. En 1998, S. Horii et al.²⁴ reportaron la síntesis de este compuesto en el intervalo completo de $0 \leq x \leq 1$, con $\Delta x = 0.1$.

Las curvas de resistividad en función de la temperatura para las muestras de YPr124 muestran que, para $x \leq 0.7$, la forma de las curvas para temperaturas por encima de las temperaturas críticas son del tipo metálico; sin embargo, para las muestras con concentraciones de praseodimio $x \geq 0.8$, las cuales no son

superconductoras, se observa un mínimo en la resistividad a cierta temperatura, a la que Horii et al.¹⁴ denotaron como T_p . Entonces T_p podría ser tomada como una temperatura a la cual la conducta cambia de metálica a semiconductora. El valor de T_p decrece con la disminución de x y se hace cero cuando $x \approx x_c = 0.8$; es decir, a la concentración crítica x_c de la fase $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_4O_8$ en la que se pierde la superconductividad.

Otra característica de la fase cuando $x \geq 0.8$, es que exhibe una anomalía en el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a bajos valores de ésta (< 17 K). Ocurre que por debajo de cierto valor de la temperatura, conocida como temperatura de Néel T_N , el compuesto YPr124 tiene un comportamiento antiferromagnético. El valor de T_N decrece casi linealmente con el decremento de la concentración de praseodimio.

También se han hecho estudios^{25, 14} para determinar el valor de la valencia con que interviene el praseodimio en el compuesto YPr124. El praseodimio puede tener valencias 3+ y 4+ y de los estudios realizados, se ha llegado a la conclusión de que es más probable que el ion de praseodimio se encuentre en estado trivalente.

En cuanto a los parámetros de red a , b y c se sabe que incrementan su tamaño cuando se aumenta la concentración de praseodimio en el compuesto. Esto es consistente con el hecho de que el praseodimio tenga valencia 3+; los radios iónicos del Y^{3+} , Pr^{3+} y Pr^{4+} son de 1.019Å, 1.126Å y 0.96Å, respectivamente, para el número de coordinación de oxígeno igual a ocho.

Se han hecho estudios de refinamiento de patrones de difracción de rayos X y de difracción de neutrones por el método de Rietveld^{26, 27}, en los que se ha encontrado que la distancia promedio entre Y/Pr y los O(2) u O(3) se incrementa casi linealmente con el aumento de la concentración de praseodimio x . Esto se puede considerar como una prueba más de que el praseodimio tiene valencia 3+. El hecho de que la valencia del ion Pr sea trivalente en el intervalo de $0 \leq x \leq 1$, para la fase YPr124, significa que el número de portadores en este sistema permanece inalterado, porque los iones en los sitios de Y/Pr siempre mantienen la misma valencia. Por lo tanto, la supresión de la superconductividad con el aumento en la concentración de praseodimio no puede ser explicada en términos de un modelo basado en una disminución de los portadores de carga responsables de la superconductividad, en los planos de CuO_2 .

Horii et al. sugieren que la supresión de la superconductividad en el compuesto $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y/Pr123) con el incremento de la concentración de praseodimio, puede ser explicada dentro del contexto del modelo de Fehrenbacher y Rice²⁸, en el que se propone que la hibridación entre los orbitales Pr-4f y O-2p juega un papel clave en la supresión de la superconductividad. Se argumenta que la hibridación entre estos dos orbitales es responsable de una separación de los estados electrónicos en estados ligados y antiligados, causando una sustancial reducción en la movilidad de

los portadores al nivel de Fermi. Para el caso del sistema Y/Pr124 el efecto de la hibridación del Y/Pr-O es más débil que en el sistema YPr123, cuando se comparan para la misma concentración de praseodimio x. Esto es consistente con la diferencia en la concentración crítica x_c a la cual se pierde la superconductividad: $x_c=0.8$ para la fase YPr124 y 0.5 para el compuesto YPr123. Esto sugiere que la supresión completa de la superconductividad se alcanza cuando el grado de hibridación entre los orbitales Pr-4f y O-2p exceden algún nivel crítico.

Referencias

- ¹ J. L. Tallon, C. Bernhard, R.L. Hitterman y D. Jorgens. *PHYSICAL REVIEW B*. **51** (1995) 12911.
- ² H. W. Zandbergen R. Gronsky. K. Wang y G. Thomas, *Nature* **331** (1988) 596.
- ³ R.J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Batlogg et. al., *Nature* **338** (1989)328.
- ⁴ D.M. Pooke, R. G. Buackley, M.R. Prestand y Tallon, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6614.
- ⁵ H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara y S. Tanaka, *Jpn. Appl. Phys.* **29** (1990) L445.
- ⁶ A. Shilling, A. Bernasconi, H. R. Ott y F. Hullinger, *Physica C*, **169** (1990) 237.
- ⁷ I. K. Gopalakrishnan, J.V. Yakmi, H. Rajagopal, A. Sequeira y R.M. Iyer, *Physica C*, **182** (1991) 67.
- ⁸ A.Sequeira, H. Rajagopal, I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakmi, R.M. Iyer. *Journal of Superconductivity*, **6** (1993).
- ⁹ R. J. Nelves, J.S. Loveday, E. Kaldis y J. Karpinski, *Physica C* **172** (1990) 311.
- ¹⁰ K. Hashimoto, M. Akiyoshi, A. Wisniewski, M. L. Jenkins, Y. Toda y T. Yano, *Physica C*, **269** (1996) 139-148.
- ¹¹ G. Triscone, T. Graf, A. Junod, D. Sánchez, O. Brunner, D. Cattani y J. Muller, *Physica C*, **168**, (1990) 40-46.
- ¹² A. Junod, D. Eckert, T. Graf, E.Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, D. Sánchez, G. Triscone y J. Muller, *Physica C*, **168** (1990) 47.
- ¹³ C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- ¹⁴ K. Genesh, R. J. Topare, N. K. Sahuji, S. S. Shah y P. Venugopal Reddy, *Physica C*, **274** (1997) 342-350.
- ¹⁵ Wolfgang König y Gerhard Gritzner, *Physica C*, **202** (1992) 37-41.
- ¹⁶ Wu Ting y K. Fosshim, *Supercond. Sci. Technol.* , **6** (1993) 827.
- ¹⁷ A. P. B. Sinha, K. K. Singh, D. E. Moring, *Physica C* **266** (1996) 44-50.
- ¹⁸ P. Fisher, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Jilek, V. Trounov, A. W. Hewat, *Physica C*, **205** (1993) 559.
- ¹⁹ V. A. Torounov, T. Yu Kaganovich, P. Fischer, E. Kaldis, J. Karpinski y E. Jilnek, *Physica C*, **227** (1994) 285.
- ²⁰ Yoshio Matsui, Fujio Izuni, Kasumi Yanagisawa, Yuh Yamada, Takehiko Matsumoto y Yasuharu Kodama, *Physica C* **185** (1991) 533-534.
- ²¹ Kiji Yamaguchi, Takayuki Miyatake, Takahiro Wada, Nobuo Suzuki, Tsutomu Takata, Naoki Koshizuka, H. Yamauchi y Shoji Tanaka. *Physica C*, **169** (1990) 289-293.
- ²² Y. Yamada, S. Horii, N. Yamada, Z. Guo, Y. Kodama, K. Kawamoto, U. Mizutani e I. Hirabayashi, *Physica C*, **231** (1994) 131.
- ²³ Nobuaki Seiji, Seiji Adachi y H. Yamauchi, *Physica C*, **227** (1994) 377-380
- ²⁴ S. Horii, Y. Yamada, H. Ikuta, N. Yamada, Y. Kodama, S. Katano, Y. Funahashi, S. Morii, A. Matsushita, T. Matsumoto, I. Hirabayashi y U. Mizutani, *Physica C*, **302** (1998) 10-22.
- ²⁵ S. Adachi, N. Watanabe, N. Seiji, N. Koshizuk, H. Yamauchi, *Physica C*. **207** (1993) 127
- ²⁶ Z. Guo, N. Yamada, K. Godaira, T. Iri, K. Kohn, *Physica C*, **220** (1994) 41.
- ²⁷ P. Berastegui, L. G. Johansson, M. Kall, L. Borjesson, *Physica C*, **204** (1992) 147.
- ²⁸ R. Fehrenbacher, T. M.Rice, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 3471.

CAPÍTULO 3

MARCO EXPERIMENTAL

3.1 Métodos Experimentales

Síntesis del sistema superconductor $Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ por la técnica de citratos

La técnica que se utilizó para sintetizar las muestras del sistema $Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ se conoce como citratos* (ver figura 3.1). Se eligió esta técnica porque facilita la reacción en estado sólido debido a que el tamaño de grano obtenido por la misma es muy fino. Los reactivos iniciales fueron: Y_2O_3 (99.999%), Pr_6O_{11} (99.99%), $CaCO_3$ (99.995+%), $BaCO_3$ (99.999%) y CuO (99.9999%).

El cálculo para obtener la estequiometría deseada para la preparación de las muestras se realiza utilizando las masas atómicas de cada elemento, como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} & \frac{(0.8-x)}{2} [2M_Y + 3M_O] + \frac{0.2}{6} [6M_{Pr} + 11M_O] + x[M_{Ca} + M_C + 3M_O] \\ & + 2[M_{Ba} + M_C + 3M_O] + 4[M_{Cu} + M_O] = M \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde M_Y es la masa atómica del Y, M_O es la masa atómica del O, M_{Pr} es la masa atómica del Pr y así respectivamente (ver tabla 3-1). Las muestras elaboradas en este trabajo se hicieron con las concentraciones de Ca $x= 0.000, 0.025, 0.05, 0.075, 0.100, 0.125, 0.1375$ y 0.150 . Evaluando la ecuación (3.1) para las anteriores concentraciones de Ca, se procede a calcular las fracciones en gramos f para cada muestra. Así se tiene:

$$f_{Y_2O_3} = \frac{(0.8-x)[2M_Y + 3M_O]}{M} \text{ g de } Y_2O_3, \quad (3.2)$$

$$f_{Pr_6O_{11}} = \frac{0.2[6M_{Pr} + 11M_O]}{M} \text{ g de } Pr_6O_{11}, \quad (3.3)$$

* Los polvos obtenidos por esta técnica son muy finos (del orden de nanómetros) y mantienen los valores estequiométricos correctos.

$$f_{CaCO_3} = \frac{x[M_{Ca}+M_C+3M_O]}{M} \text{ g de CaCO}_3, \quad (3.4)$$

$$f_{BaCO_3} = \frac{2[M_{Ba}+M_C+3M_O]}{M} \text{ g de BaCO}_3 \text{ y} \quad (3.5)$$

$$f_{CuO} = \frac{4[M_{Cu}+M_O]}{M} \text{ g de CuO.} \quad (3.6)$$

A continuación se pesaron los polvos de cada compuesto de acuerdo con las fracciones calculadas previamente, para lo cual se utilizó una balanza electrónica digital (mínima escala: 0.00001 g). Posteriormente se mezclaron los polvos en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea de color gris.

Por otra parte, en un vaso de precipitado pyrex de 1000 ml, se preparó una solución con ácido nítrico, agua desionizada y ácido cítrico. Por cada gramo de reactivo que se preparó se agregaron 1.88 ml de HNO₃ (65%) (ácido nítrico al 65%), 0.96 ml de agua desionizada y 1.69 g de ácido cítrico.

Posteriormente los polvos se disolvieron en la solución ácida. El siguiente paso es neutralizar la solución con NH₄OH (25%) (hidróxido de amonio al 25%), el valor ideal de pH para la formación de la fase YBa₂Cu₄O₈ es de 6.8¹. Durante la neutralización, la sustancia adquiere un color azul oscuro; a continuación la solución se calienta sobre un agitador térmico comercial (estabilidad de ± 3 °C y un control de velocidad de agitación de 60 a 1000 rev/min). Por último, se inicia una combustión interna espontánea provocada por el nitrato de amonio formado en la reacción. La espuma resultante de la reacción está constituida por pequeñísimos granos homogéneos color café formados de partículas del tamaño de 50 a 100 nanómetros. Después de este proceso llamado pirólisis se calcinan los polvos a 800°C durante 24 horas en un horno, cuya escala mínima es de 1°C.

Los polvos resultantes son de color negro y el siguiente paso es la sinterización de éstos para formar la fase 124. Para esto, los polvos se empastillaron y se les dieron varios tratamientos térmicos a 800°C bajo flujo de oxígeno, utilizando un horno tubular "21100 Tube Furnace ThermoLyne" (mínima escala 1°C).

Tabla 3-1.

Elemento	Masa Atómica
Ca	40.08
Pr	140.907
Y	88.905
Ba	137.34
Cu	63.54
C	12.01115
O	15.9994

En el primer tratamiento, a los polvos se les agrega el 20% en masa del reactivo NaNO₃ (nitrato de sodio)[†] para propiciar la formación de la fase intermedia BaCuO₂ que ayuda, primeramente a la formación del 123² y posteriormente, ya que se tienen las fases de 123+CuO, a que se forme la fase 124. No es sencillo eliminar las

impurezas de BaCuO₂, porque en ocasiones esta fase puede ser estable incluso hasta los 900°C, su eliminación se dificulta aún más cuando la síntesis se realiza a presión atmosférica como en nuestro caso y también, como veremos más adelante, cuando se hacen sustituciones de calcio por itrio, ya que en este caso, se incrementan los defectos de la red.

[†] El nitrato de sodio se funde a los 800°C, lo que permite que los polvos se mezclen homogéneamente.

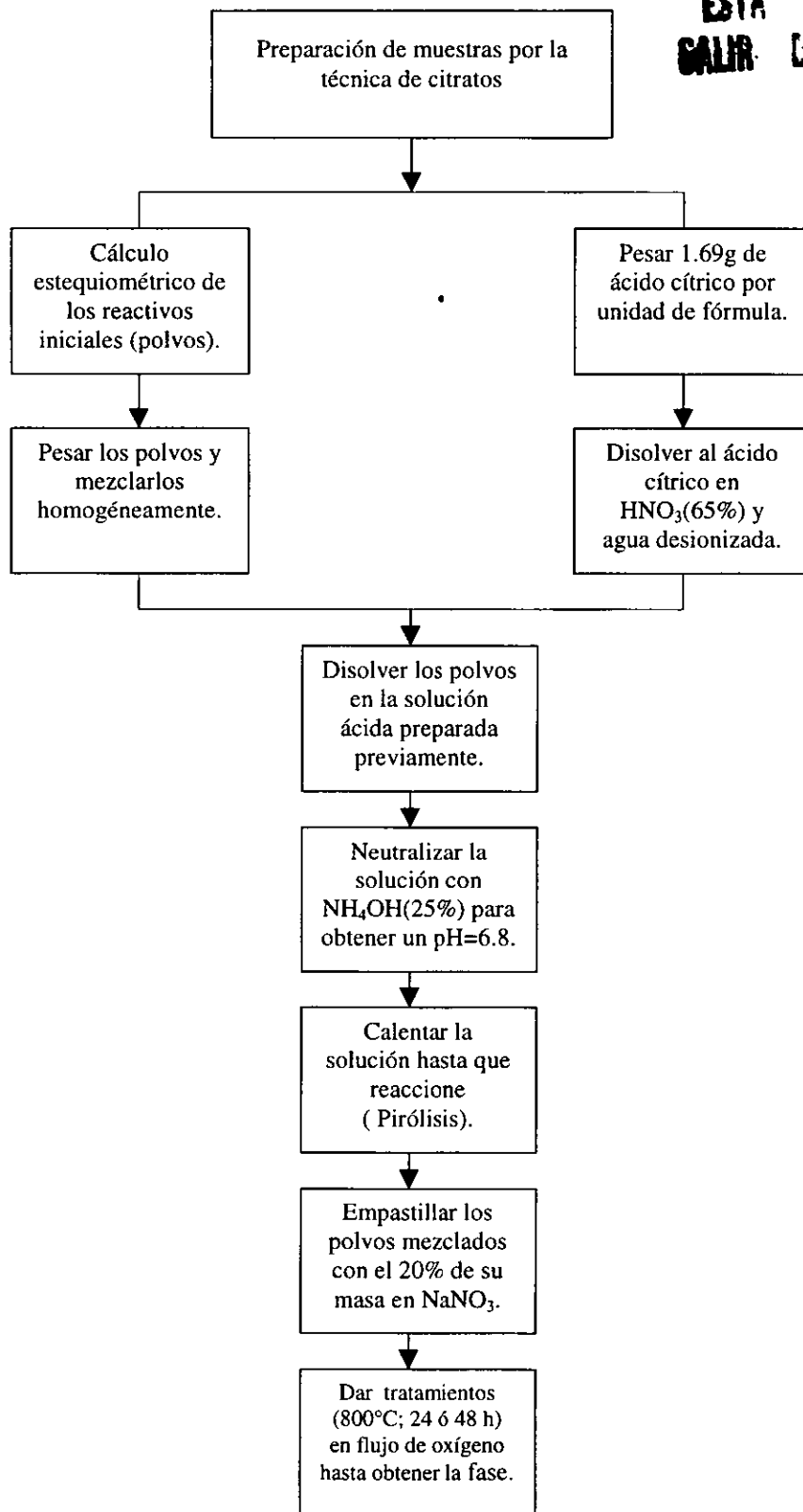


Figura 3.1. Diagrama de flujo que esquematiza la preparación de las muestras por citratos.

El número de tratamientos que se le da a cada muestra depende mucho de la concentración de calcio x que contienen. Para las muestra con $x \leq 0.25$ fue suficiente con dos o tres tratamientos de 24 a 48 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de oxígeno, mientras que para las muestras con mayor concentración de calcio fueron necesarios hasta 12 o 13 tratamientos bajo flujo de oxígeno.

Técnica de difracción³ de rayos X

Los haces de rayos X interfieren destructivamente cuando son difractados por un cristal, a menos que cada haz difractado esté en fase con todos los demás. Esta condición se satisface sólo para ciertos valores de θ tales que el haz incidente a ese ángulo sea difractado por los planos del cristal separados por una distancia interplanar d (figura 3.2) que cumplen con la condición:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.7)$$

que se conoce como la Ley de Bragg. Para cada haz incidente, de longitud de onda λ , encontraremos un haz reflejado sólo si θ es una de las soluciones de la Ley de Bragg, para $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Si tomamos $n=1$ tendremos la difracción de primer orden, para $n=2$ la de segundo orden y así sucesivamente; sin embargo, para fines prácticos sólo utilizaremos aquí la difracción de primer orden. Utilizando la ley de Bragg se pueden cuantificar fácilmente las distancias entre los planos cristalinos de un sólido y con ello obtener información de su estructura.

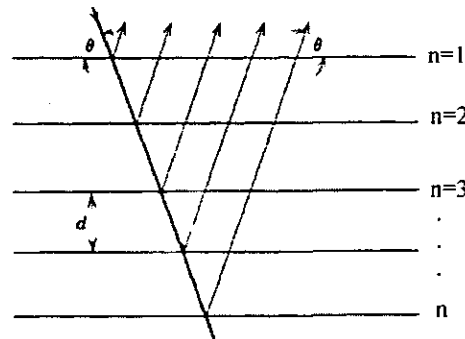


Figura 3.2. Difracción parcial de un haz de rayos X en cada plano de la red de un cristal. Ref .[3]

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se puede identificar la fase cristalina del compuesto, la estructura de la red y modelar la celda unitaria básica. El patrón de difracción de rayos X de muestras en polvo permite tener todas las orientaciones posibles de un cristal; por esto las muestras son molidas y colocadas en

un portamuestras de acrílico o de vidrio para obtener el espectro de difracción de rayos X.

En el presente trabajo, se utilizó un difractómetro marca Siemens modelo D-500 para obtener los patrones de difracción de rayos X. A grandes rasgos, el montaje experimental del difractómetro, se esquematiza en la figura 3.3.

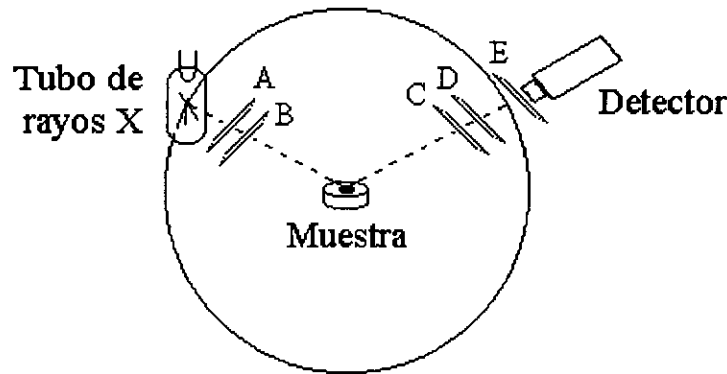


Figura 3.3. Esquema del montaje experimental de un difractómetro de rayos X. Las líneas marcadas como A, B, C, D y E son rejillas de control o colimadores.

Los rayos X se hacen incidir sobre la muestra y la intensidad del haz difractado se registra en un detector; cada vez que la muestra gira un ángulo θ , el detector se gira un ángulo 2θ . El espectro de difracción de rayos X, no es más que la curva de la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ ; el lugar donde aparece un pico corresponde a la reflexión de todos los planos del cristal que tienen la misma distancia interplanar en la red cristalina.

Se hicieron corridas en los intervalos $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ con las siguientes condiciones de operación:

- Radiación Cu-K α
- Abertura de las rejillas A, B y C de 1° .
- Abertura de la rejilla D de 0.15° .
- Abertura de la rejilla E de 0.018mm .
- Tamaño de paso 0.02°
- Posición inicial 20°
- Posición final 70°
- Duración de la corrida 17 horas (aproximadamente)

Los parámetros de red a , b y c fueron medidos utilizando el método de Rietveld, para lo cual se utilizó el programa de cómputo conocido como Rietquan v2.3⁴. El método consiste en modelar, mediante métodos matemáticos, la

forma y el tamaño de la celda unitaria a partir de las posiciones angulares de los picos del patrón de difracción, con lo que se obtienen los parámetros de red. También calcula las posiciones atómicas en la celda, para lo cual, el método se vale de las intensidades de los picos del patrón de difracción; sin embargo, para nuestros fines sólo interesan los parámetros.

Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura

Una característica de los materiales superconductores es que su resistencia eléctrica cae abruptamente a cero cuando la temperatura de la muestra llega a la temperatura de transición y permanece en cero por debajo de la misma. Para determinar el valor de la temperatura crítica los compuestos son caracterizados por mediciones de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

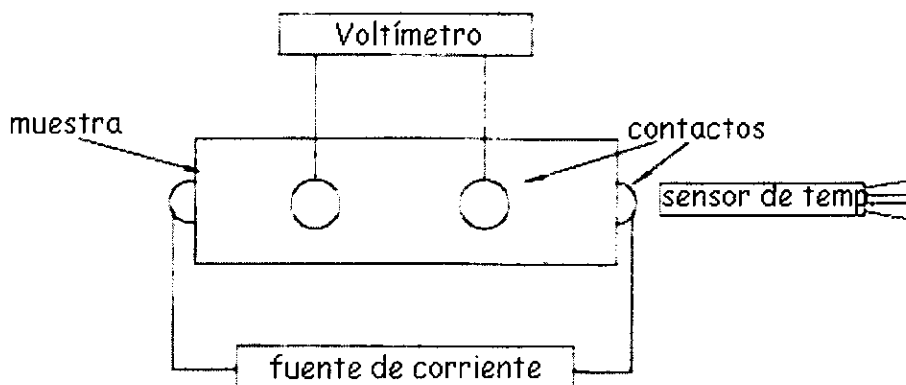


Figura 3.4. Esquema de las conexiones utilizadas en la técnica de cuatro puntas para medir la resistencia eléctrica dc en función de la temperatura.

Las medidas de la resistencia eléctrica en función de la temperatura se llevaron a cabo por la técnica de cuatro puntas. El objetivo principal de estas medidas es conocer la temperatura crítica de las muestras preparadas.

La resistencia dc de una muestra se mide por la caída de voltaje a través de la misma cuando una corriente eléctrica de magnitud conocida pasa a través de la muestra; para nuestras medidas se utilizó una corriente de 3 mA y un voltímetro de sensibilidad mínima (10^{-7} V). Por las terminales para medir el voltaje pasa poca corriente cuando son conectadas a un voltímetro de impedancia alta. Estas terminales son distintas de aquellas usadas para pasar la corriente a través de la muestra, donde la caída de voltaje en ambos contactos a los extremos es significativa. La figura 3.4 muestra un diagrama esquemático de la técnica de medición por cuatro puntas, las

cuales, están conectadas a una muestra cuya temperatura se mide mediante un sensor en contacto térmico con la muestra; el sensor utilizado para este trabajo es un termopar de arsenuro de galio (GaAlAs). En este arreglo los contactos deben tener una baja resistencia eléctrica óhmica, ya que la interface entre el metal y el superconductor es crítica. En nuestras muestras se utilizaron contactos de pintura de plata, la cual tiene una resistencia entre 10^{-1} y $10^0 \Omega/\text{cm}^2$. Para variar la temperatura, la muestra se introduce junto con sus contactos en un crióstato, que consta de un ciclo cerrado de refrigeración de gas de helio y suministra a la muestra de un ambiente criogénico que alcanza un mínimo de 12 K de temperatura.

3.2 Resultados

En el presente trabajo, el sistema superconductor $\text{Y}_{0.8-x}\text{Ca}_x\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ fue caracterizado de acuerdo a las técnicas experimentales que se presentan en el siguiente cuadro sinóptico.

Resultados	{	Patrones de difracción de rayos X	{	<ul style="list-style-type: none"> - Identificación de fases - Parámetros de red
		Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura		

Patrones de difracción de rayos X

-Identificación de fases.

En la figura 3.5 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para el sistema superconductor $\text{Y}_{0.8-x}\text{Ca}_x\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ con $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.1375$ y 0.15 . Se observa que los picos de los difractogramas de rayos X pueden ser indexados mayoritariamente a la fase Y124 más algunas pequeñas trazas de CuO^\ddagger . Para $x \geq 0.05$ se observan trazas de Y123. Para mayores concentraciones de calcio ($x \geq 0.125$) se observan además trazas de BaCuO_2 y de Y_2O_3 . Otra característica notoria en los difractogramas de rayos X es la degradación de la intensidad de los picos asociados con la fase Y124 con el incremento de la concentración de calcio.

[‡] La presencia de CuO en las muestras probablemente se deba a que el CuO no reaccionó completamente para formar de la fase 124.

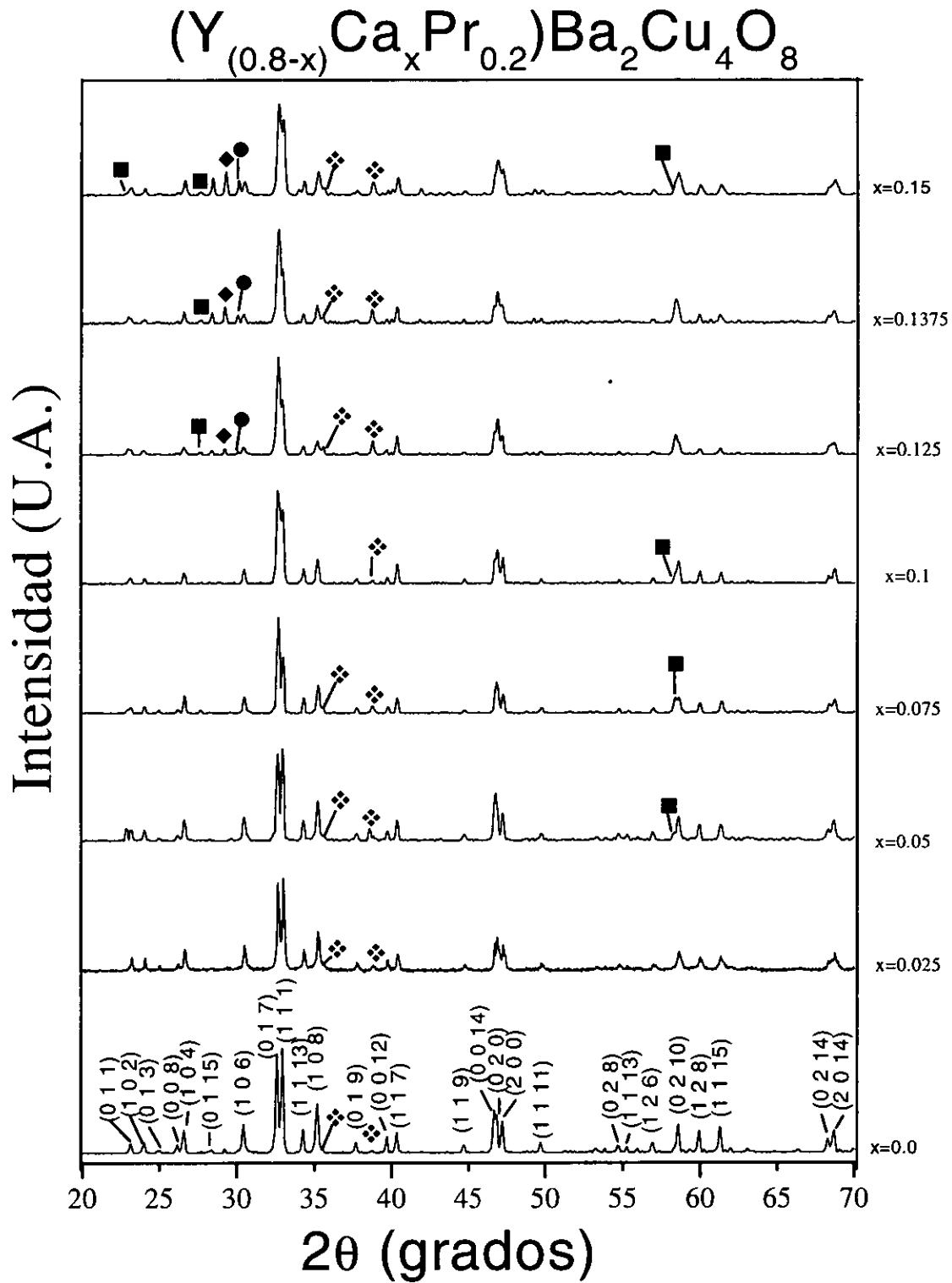


Figura 3.5. Difractogramas de rayos X del sistema $Y_{0.8-x}Ca_xPr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$ obtenidos para cada concentración de calcio. Las impurezas son denotadas como: CuO (♣), el $BaCuO_2$ (●), Y_2O_3 (◆) y la fase 123 (■).

-Parámetros de red

Los parámetros de red fueron calculados con el programa de cómputo Rietvan v2.3 para refinamiento de estructuras cristalinas, este programa utiliza las posiciones angulares de los picos del patrón de difracción de rayos X y las intensidades del difractograma de polvos, con los que mediante el método de Rietveld⁵ refina automáticamente varios parámetros; por mencionar algunos, refina el corrimiento del cero, el factor de escala, los parámetros de red, da información sobre el tamaño de grano y los esfuerzos en la muestra entre otros.

En la tabla 3-2 se reportan los parámetros de red a , b y c de la celda unitaria y en la figura 3.6 se grafican estos parámetros en función de la concentración de calcio, se observa que los parámetros de red permanecen esencialmente constantes.

Tabla 3-2. Parámetros de red del sistema $Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_xBa_2Cu_4O_{8-\delta}$.

Contenido de Ca x	Parámetro a (Å)	Parámetro b (Å)	Parámetro c (Å)
0	3.8468 ± 0.0002	3.8765 ± 0.0002	27.220 ± 0.003
0.025	3.8475 ± 0.0002	3.8756 ± 0.0002	27.226 ± 0.002
0.05	3.8461 ± 0.0002	3.8761 ± 0.0001	27.216 ± 0.001
0.075	3.8464 ± 0.0002	3.8763 ± 0.0002	27.219 ± 0.001
0.1	3.8483 ± 0.0002	3.8767 ± 0.0002	27.232 ± 0.003
0.125	3.8547 ± 0.0001	3.8763 ± 0.0002	27.218 ± 0.001
0.1375	3.8521 ± 0.0002	3.8755 ± 0.0001	27.2270 ± 0.001
0.15	3.8495 ± 0.0001	3.8749 ± 0.0001	27.215 ± 0.002

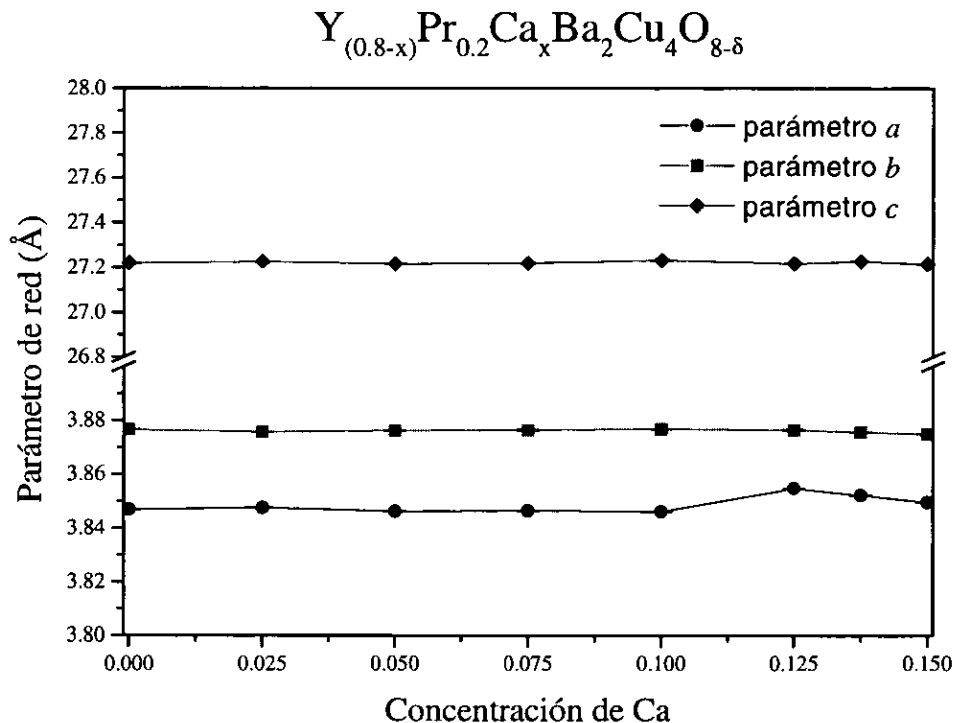


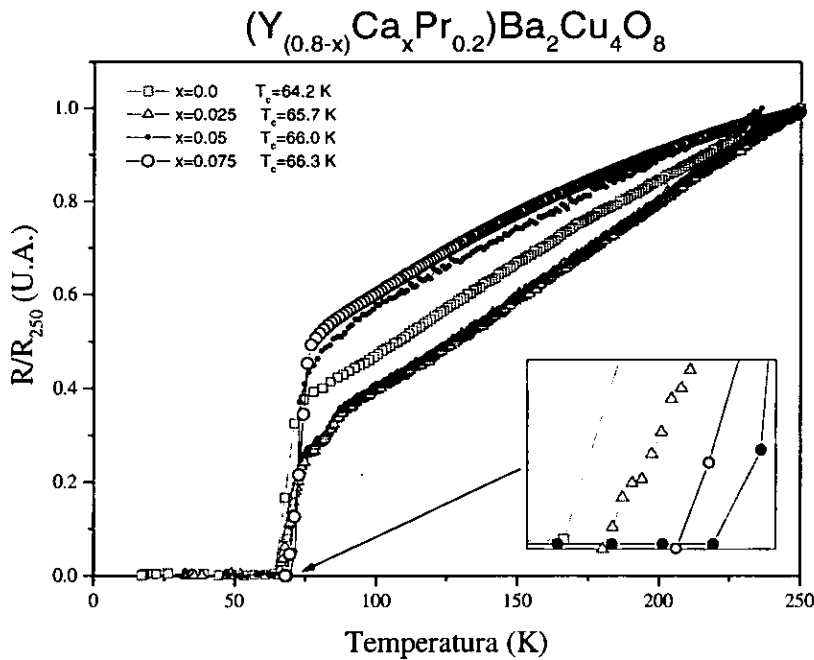
Figura 3.6. Variación de los parámetros de red en función de la concentración de Ca.

Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura

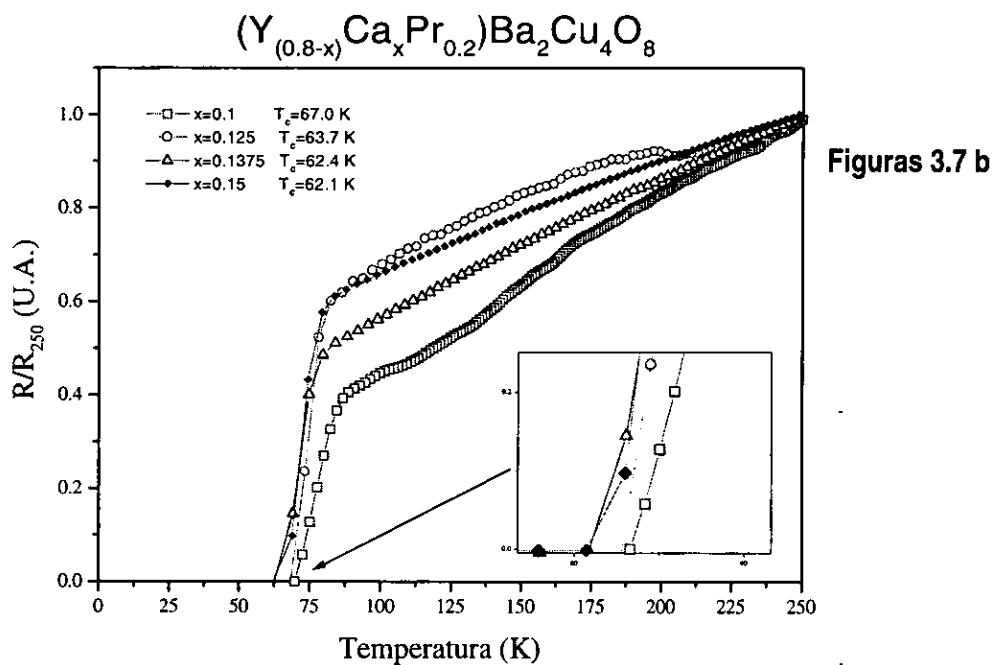
En las figuras 3.7a y 3.7b se muestran las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura; se observa que para todas las concentraciones de calcio, la resistencia eléctrica disminuye "linealmente" con la disminución de la temperatura. En la tabla 3.3 se reportan las temperaturas críticas de las muestras y en la figura 3.8 se aprecia el comportamiento de la temperatura crítica (T_c) en función de la concentración de calcio (x); se observa que conforme aumenta x , el valor de la T_c aumenta hasta llegar a un valor máximo de $T_c = 67.0$ K para $x = 0.1$. Para concentraciones mayores el valor de la T_c disminuye hasta $T_c = 62.1$ K para $x = 0.15$, este valor es más pequeño que el observado para $x = 0.0$ ($T_c = 64.2$).

Tabla 3-3. Temperaturas críticas de las muestras medidas por la técnica de cuatro puntas.

Concentración de Ca	Estequiometría	($T_c \pm 0.05$) K
0	$Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	64.2
0.025	$Y_{0.775}Ca_{0.025}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	65.7
0.05	$Y_{0.75}Ca_{0.05}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	66.0
0.075	$Y_{0.725}Ca_{0.075}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	66.3
0.1	$Y_{0.7}Ca_{0.1}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	67.0
0.125	$Y_{0.675}Ca_{0.125}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	63.7
0.1375	$Y_{0.663}Ca_{0.1375}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	62.4
0.15	$Y_{0.65}Ca_{0.15}Pr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	62.1



Figuras 3.7 a



Figuras 3.7a (hoja anterior) y **b** (arriba). Resistencia eléctrica en función de la temperatura. Los recuadros en las esquinas inferiores derechas son una ampliación de las gráficas correspondientes a temperaturas cercanas cuando $R/R_{250}=0$.

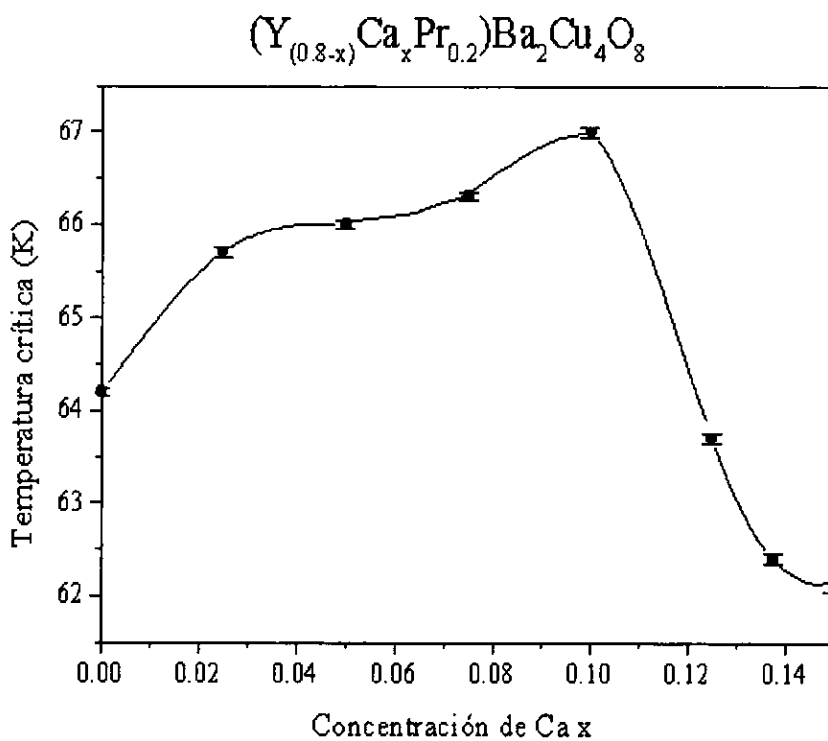


Figura 3.8. Temperaturas críticas en función de la concentración de Ca(x).

3.3 Discusión

En este trabajo se han investigado los efectos que causan las sustituciones parciales de calcio y praseodimio en los sitios de itrio del sistema superconductor con estequiometría $(Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$; es decir, un sistema en el que se fijó una concentración de praseodimio igual a 0.2 para todas las muestras; el problema se enfoca en determinar lo que sucede con la estructura cristalina y con la temperatura crítica debido a las variaciones en la concentración de calcio (x) en el intervalo de $0 \leq x \leq 0.15$.

Se sabe que en el sistema superconductor $Y_{(1-x)}Pr_xBa_2Cu_4O_8$, el praseodimio es soluble hasta $x=1$ aplicando técnicas de alta presión; sin embargo, a presión atmosférica el praseodimio alcanza su límite de solubilidad para $x=0.5$. La razón por la que se eligió la concentración $x=0.2$ fue porque para esta concentración se observa que el Pr ocupa parcialmente los sitios de itrio y no otros, las muestras son fácilmente sintetizables y no aparecen otras fases cristalográficas como impurezas.

Por otra parte, se sabe que en el sistema $Y_{(1-x)}Ca_xBa_2Cu_4O_8$, el límite de solubilidad del Ca es de $x=0.1$. Estudios de difracción de neutrones en estas muestras indican que el Ca ocupa preferentemente los sitios de Y, pero nada le impide ocupar de manera parcial los sitios de Ba en el compuesto ⁶.

De acuerdo con Sinha et al.⁵, quienes hicieron estudios con muestras de Y124 con sustituciones de calcio en los sitios de itrio y bario, la identificación de las impurezas formadas por la sustitución del calcio permite identificar el sitio que ocupa el calcio en la estructura cristalina siguiendo la siguiente regla: si el Ca ocupa los sitios de Y, entonces aparecerán impurezas de Y_2O_3+CuO y de $Ca_4Cu_5O_{10}$; mientras que si aparece la fase $Ba_2Cu_3O_5$, el Ca ocupa los sitios del Ba.

Ocupación de los sitios del calcio

De acuerdo con Sinha et al. la presencia de impurezas de CuO y de Y_2O_3 en los patrones de difracción de rayos X de este trabajo ($x > 0.0$), indica que el Ca ocupa preferentemente los sitios de Y. Cabe mencionar que las muestras analizadas por Sinha et al. fueron preparadas por alta presión de oxígeno; en cambio, nuestras muestras fueron hechas a presión atmosférica; en consecuencia, se obtuvo la impureza $BaCuO_2$ en lugar de $Ba_2Cu_3O_{5+x}$ ⁷. Por lo anterior, la presencia de $BaCuO_2$ en el intervalo de concentraciones $0.125 \leq x \leq 0.15$, sugiere que el calcio también puede estar ocupando los sitios de bario. En cuanto al límite de solubilidad del Ca, no lo podemos fijar ya que desde la mínima concentración de calcio se observan otras fases como impurezas. Lo que sí podemos decir es que hasta $x=0.1$ el Ca ocupa preferentemente los sitios de Y y para concentraciones mayores el Ca comienza a distribuirse también en los sitios de Ba. El incremento en la intensidad de los picos de

los difractogramas de rayos X asociados a las impurezas de $Y_2O_3 + CuO$ y $BaCuO_2$ se debe al incremento de la población de calcio en los sitios de itrio y bario respectivamente, esto puede sugerir que hay un sobredopamiento de calcio en el sistema superconductor $(Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$.

Presencia de la fase 123

La presencia de la fase 123 para $x \geq 0.05$ como impureza, hace pensar en varias posibilidades para su formación; por ejemplo: las condiciones de síntesis no son las adecuadas para la completa reacción del 123 y CuO como fases intermediarias (temperatura, presión, etc.); o bien puede ser atribuida al incremento de los defectos planares en la red por el aumento en la concentración de Ca, como se especifica en el artículo de Yoshio Matsui et. al.⁸.

Variación de los parámetros de red con la concentración de calcio

Para muestras de 124 dopadas con Pr se sabe que los parámetros a , b y c aumentan de tamaño conforme se incrementa la concentración de Pr. S. Horri et al.⁹ estudiaron el compuesto $Y_{(1-x)}Pr_xBa_2Cu_4O_8$, encontrando que para $x=0$ los parámetros de red a , b y c son del orden de 3.84 Å, 3.87 Å y 27.22 Å, para $x=0.2$, que es la concentración utilizada en el presente trabajo, $a \approx 3.845$ Å, $b \approx 3.88$ Å y $c \approx 27.21$ Å y para $x=1$ los parámetros aumentan hasta 3.88 Å, 3.90 Å y 27.33 Å; este incremento se ha atribuido a que el radio iónico del praseodimio es más grande que el del Y (ver tabla 3-4). Para muestras con sustituciones de Ca en los sitios de Y, $Y_{(1-x)}Ca_xBa_2Cu_4O_8$, según el artículo de K. Ganesh et al.¹⁰ ocurre que los parámetros de red a y b permanecen esencialmente constantes ($a=3.42(1)$ Å y $b=3.6(1)$ Å), a pesar de que el radio iónico del Ca también es mayor que el del Y, mientras que

Tabla 3-4. Radios iónicos y números de coordinación de los elementos utilizados en la elaboración del compuesto superconductor $Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_xBa_2Cu_4O_8$. Se encuentran con negritas los valores que corresponden al sistema superconductor estudiado en el presente trabajo.

Elemento	Radio iónico (Å)	Número de Coordinación
Ca(+2)	1.00	6
	1.12	8
	1.23	10
	1.34	12
Pr(+3)	0.99	6
	1.13	8
Pr(+4)	0.85	6
	0.96	8
Y(+3)	0.90	6
	1.02	8
	1.08	9
Ba(+2)	1.35	6
	1.42	8
	1.61	12
Cu(+1)	0.46	2
	0.60	4
	0.77	6
Cu(+2)	0.57	4sq
	0.76	6

sq = "square" (configuración cuadrada).

el parámetro c se incrementa ligeramente de 27.194 Å para $x=0$ hasta 27.221 Å para $x=0.1$ conforme aumenta la concentración de Ca. En particular, las muestras que se estudiaron en este trabajo tienen una concentración fija de Pr = 0.2 y como lo que se varía es el Ca, podría esperarse que los parámetros a y b permanecieran constantes y c aumentara ligeramente con el incremento de Ca. De los resultados experimentales mostrados en las figuras 3.6, se observa que los tres parámetros de red a , b y c permanecen prácticamente constantes (3.84 Å, 3.876 Å y 27.22 Å respectivamente) y se puede ver que estos valores son muy parecidos a los que obtuvieron S. Horri et al. para $x=0.2$.

Cambios en la estructura cristalina con el incremento de calcio.

De acuerdo con los patrones de difracción de rayos X, podemos decir que para $x \leq 0.1$ tenemos mayoritariamente una fase el tipo 124; sin embargo, para $x \geq 0.125$ se observa un fuerte incremento en las impurezas; es decir, aparecen otras fases que son indicio de que cuando se introduce Ca por encima de $x > 0.1$ en el compuesto comienzan a aparecer defectos planares¹¹ en la estructura cristalina, mismos que son más significativos en tanto más Ca se introduce en el compuesto.

Variación de la T_c con la concentración de calcio

Debido a la semejanza en el comportamiento de la T_c en función de la concentración de calcio, mostrado en la figura 3.8, y el comportamiento de la curva de la correlación universal que existe entre T_c y p (concentración de huecos), recurrimos a este último modelo para explicar, en parte, la variación de la T_c en función de la concentración de calcio en el sistema $(Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$.

La sugerencia anterior se fundamenta en el hecho de que para concentraciones con $x < 0.1$, la sustitución del Y^{3+} por Ca^{2+} induce al aumento de la T_c , lo que puede interpretarse como una donación de huecos (p) por parte del Ca. Para $x = 0.1$ debido a que el valor de la T_c alcanza su valor máximo (67 K) se infiere que la concentración de huecos donados por el Ca alcanza su valor óptimo. Para concentraciones con $x > 0.1$, el Ca^{2+} sustituye simultáneamente a los sitios de Y^{3+} y Ba^{2+} (este resultado es confirmado experimentalmente por la presencia de $BaCuO_2$) y la T_c disminuye. La interpretación que se puede dar a estos resultados es que todos los sitios de Y, que podían ser sustituidos por Ca para aportar huecos, ya están ocupados y como ahora el Ca ocupa los sitios de Ba, éste ya no sigue donando más huecos; aunado a esto, los defectos en la red cristalina para $x > 0.1$, mismos que van en aumento conforme se introduce más y más calcio podrían ser responsables de la caída en el valor de la T_c , ya que al tener una mezcla de fases y en consecuencia

mayores defectos en la red cristalina, es probable que haya una disminución de huecos en la estructura cristalina.

En base a la discusión anterior, en la figura 3.9 podemos definir las siguientes regiones de T_c en función de la concentración de calcio (x):

1. Para $[0 \leq x < 0.1]$ se observa que el valor de la T_c se incrementa conforme aumenta la concentración de calcio, a esta región la podemos llamar "región de dopamiento bajo".
2. La "región de dopamiento óptimo" la identificamos con $x^{\text{ópt}} = 0.1$ para la cual se obtiene la máxima $T_c = 67\text{K}$.
3. Para $[0.1 < x \leq 0.15]$ se observa que el valor de la T_c disminuye conforme se incrementa la concentración de calcio mayor a la óptima, a esta región la podemos nombrar como "región sobredopada."

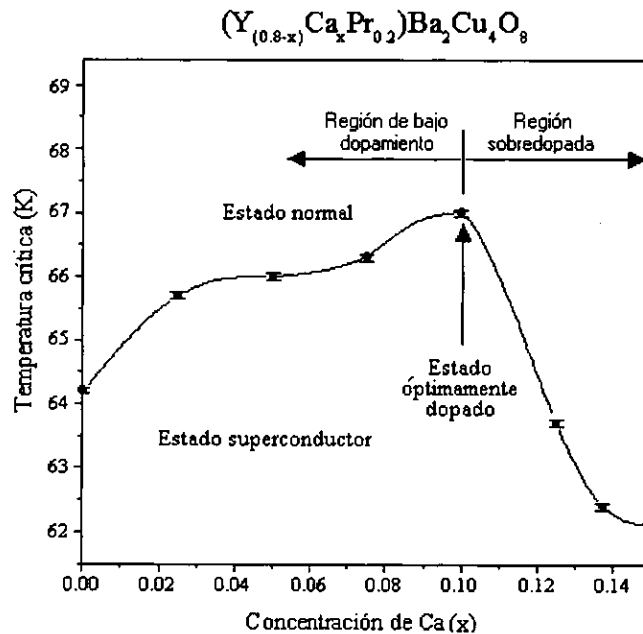


Figura 3.9. Diagrama de fases del sistema superconductor $(Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$.

Con los datos obtenidos en este trabajo es posible, mediante análisis de Rietveld, hacer un estudio más detallado de las características del sistema; como por ejemplo, obtener información a cerca de las longitudes de enlace interatómicas, de la cantidad de oxígeno presente en las muestras (en particular para las concentraciones con $x \geq 0.125$), del tipo de estructura (ortorrómbica o tetragonal) que se tiene en la fase 123 obtenida en las últimas concentraciones, entre otras. Sin embargo, ésto se deja para estudios posteriores.

Referencias

- ¹ S. R. Sheen, D. H. Chen, C. T. Chang, Y. Huang y M. K. Wu, *Physica C* **235** (1994) 437.
- ² Weir-Mirn Hurng, Sheng Feng Wu, *Journal of Materials Science* **27** (1992) 4333.
- ³ Eisberg, Robert Martin. *Fundamentos de física moderna*. Ed. Limusa-Wiley, México, 1973.
- ⁴ L. Lutterotti & P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **23** (1990) 246-252.
- ⁵ H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 5.
- ⁶ A. P. B. Sinha, K. K. Singh, D. E. Moring, *Physica C* **266** (1996) 44-50.
- ⁷ J. G. Thompson, J. D. Fitzgerald, R. L. Withers, P. J. Barlow y J. S. Anderson. *Mat. Res. Bull.* **24** (1989) 505.
- ⁸ Yoshio Matsui, Fujio Izumi Yanagisawa, Yuh Yamada, Takehiko Matsumoto y Yasuharu Kodama. *Physica C* **185-189** (1991) 533-534.
- ⁹ S. Horii, Y. Yamada, H. Ikuta, N. Yamada, Y. Kodama, S. Katano, Y. Funahashi, S. Morii, A. Matsushita, T. Matsumoto, I. Hirabayashi y U. Mizutani. *Physica C* **302** (1998) 10-22.
- ¹⁰ K. Ganesh, R.J. Topare, N.K. Sahuji, S.S. Shah y P. Venugopal Reddy. *Physica C* **274** (1997) 342-350.
- ¹¹ Yoshio Matsui, Fujio Izumi, Kasumi Yanagisawa, Yuh Yamada, Takehiko Matsumoto y Yasuharu Kodama, *Physica C* **185** (1991) 533-534.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el sistema superconductor $Y_{(0.8-x)}Ca_xPr_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$ con el fin de investigar los efectos que tiene el calcio en la estructura cristalina y en el valor de la temperatura crítica. De los principales resultados pueden concluir los siguientes puntos:

- Los muestras obtenidas a presión atmosférica por la combinación de las técnicas de síntesis por citratos y el catalizador $NaNO_3$, no tienen una pureza alta.
- Se observa que la aparición de impurezas está asociada con el aumento de la concentración de Ca, por lo que éste fomenta los defectos en la red cristalina. Analizando el tipo de impurezas observadas en los difractogramas de rayos X sugerimos que para bajas concentraciones de calcio ($0 \leq x \leq 0.1$), éste ocupa sitios de Y y para altas concentraciones de calcio ($x > 0.1$) ocupa sitios de Y y Ba simultáneamente, mientras que el Pr únicamente ocupa sitios de Y, ya que no hay evidencias físicas que constaten otra cosa.
- Podemos explicar el incremento de la T_c y su valor máximo en función de la concentración de Ca en el sistema superconductor $(Y_{(0.8-x)}Pr_{0.2}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$ en términos de la contribución de huecos a los planos de CuO_2 debido a la sustitución de Y^{3+} por Ca^{2+} en la región donde la T_c aumenta; mientras que en la región donde el Ca tiende a ocupar simultáneamente los sitios de Y y Ba y la T_c disminuye, esto puede ser atribuido a que el sobredopamiento de calcio ocasiona un incremento en los defectos de la red cristalina.
- Por último, no se observaron cambios sustanciales en los parámetros de red debido a las sustituciones de Ca en el sistema estudiado, por lo que no se puede proponer, al menos con esta información, una correlación entre los cambios de la T_c y dichos parámetros.

FE DE ERRATAS

Por un lamentable error, no hay páginas 65, 66, 67 y 68. El índice dado es consistente con este error sistemático.