

13
20



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES
Y DE TRANSPORTE
EN COMPUESTOS DEL TIPO
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{(2-x)}\text{Nd}_x\text{CuO}_{(4+\frac{x}{2}+5)}$**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Juan Manuel Govea Tinoco



México, D. F.

Junio de 1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice General

LISTA DE FIGURAS.	IV
RESUMEN.	VIII
INTRODUCCIÓN.	i
I SUPERCONDUCTIVIDAD.	1
I.1 Introducción.	1
I.2 Historia.	2
I.2.1 Descubrimiento de la superconductividad.	2
I.2.2 Superconductores cerámicos de alta T_c	4
I.3 Propiedades superconductoras.	6
I.3.1 Resistencia eléctrica <i>ceró</i>	6
I.3.2 Propiedades magnéticas en un conductor perfecto. . .	11
I.3.3 Efecto Meissner-Ochsenfeld.	14

I.3.4	Permeabilidad y susceptibilidad magnéticas en un superconductor.	16
I.3.5	El campo magnético crítico.	18
I.3.6	Propiedades Termodinámicas de un superconductor.	23
I.3.7	Superconductores tipo-II.	26
I.4	Propiedades de los superconductores cerámicos.	29
II	SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O	36
II.1	Introducción.	36
II.2	Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	41
III	TRABAJO EXPERIMENTAL.	50
III.1	Introducción.	50
III.1.1	Métodos de preparación.	51
III.1.2	Coloides.	52
III.2	Síntesis.	53
III.3	Caracterización.	57
III.3.1	Propiedades estructurales	57
III.3.2	Propiedades superconductoras y de transporte.	58
IV	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	60
IV.1	Introducción.	60

<i>INDICE GENERAL</i>	III
IV.2 Propiedades estructurales.	60
IV.3 Propiedades de transporte eléctrico.	66
IV.4 Propiedades magnéticas.	72
V CONCLUSIONES.	80
A TOXICIDAD.	82
REFERENCIAS.	85

Lista de Figuras

I.1	Variación de la resistencia eléctrica en materiales con comportamiento metálico, en función de la temperatura.	7
I.2	Pérdida de resistencia eléctrica en un superconductor.	8
I.3	Transición al estado superconductor y el criterio de pureza.	8
I.4	Circuito cerrado de resistencia eléctrica <i>cero</i> en presencia de un campo magnético B_a	9
I.5	Circuito cerrado de resistencia eléctrica <i>cero</i> después de disminuir el campo magnético aplicado, hasta $B_a=0$	10
I.6	Distribución del flujo magnético creado por el campo magnético aplicado y por la corriente inducida, en un material perfectamente diamagnético.	12
I.7	Distribución neta del flujo magnético en un material perfectamente diamagnético.	12
I.8	Comportamiento magnético en un conductor perfecto.	13
I.9	Comportamiento magnético en un superconductor (<i>Efecto Meissner-Ochsenfeld</i>).	15
I.10	Variación del campo magnético crítico como función de la temperatura.	19

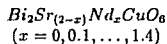
I.11	Comportamiento magnético de un superconductor.	21
I.12	Comportamiento magnético de un superconductor no-ideal.	22
I.13	Comportamiento del calor específico a volumen constante, c_v , como una función de la temperatura.	24
I.14	Entropía del estado normal y del estado superconductor.	25
I.15	Magnetización en un superconductor del tipo-II.	28
I.16	Curvas de magnetización irreversibles para un superconductor del tipo-II.	28
II.1	Diagrama de fases del sistema ternario $BiO_{1.5}-SrO-CuO$	43
II.2	Estructura del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$ (fase 2201), correspondiente al primer miembro $n=1$ de la familia de materiales a base de bismuto.	44
II.3	Representación esquemática de la celda unitaria de la doble capa con estructura del tipo sal de roca, encontrada en el compuesto $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$	45
II.4	Región energética conteniendo la banda del nivel energético $6s$ calculada para la capa Bi_4O_8	45
IV.1	Volumen de la red como una función de la composición (x) de Nd	63
IV.2	Parámetros de red como una función de la composición (x) de Nd	64

- IV.3 Difractogramas de la solución sólida cuya estequiometría es $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$, obtenidos mediante sinterización en atmósfera de oxígeno. Los compuestos mostrados son los siguientes: (a) $x=0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.5$, (d) $x=1.4$. También se presentan los patrones teóricos: (e) fase 2201, (f) fase 2201-colapsada. 65
- IV.4 Medida de la resistencia eléctrica *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$ y (d) $x=0.3$ 68
- IV.5 Medida de la resistencia eléctrica *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0.4$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.55$ y (d) $x=0.6$ 69
- IV.6 Medida de la resistencia eléctrica *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0.7$, (b) $x=0.8$, (c) $x=0.9$ y (d) $x=1$ 70
- IV.7 Medida de la resistencia eléctrica *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=1.1$, (b) $x=1.2$, (c) $x=1.3$ y (d) $x=1.4$ 71
- IV.8 Susceptibilidad magnética *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno. 76
- IV.9 Susceptibilidad magnética *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0.4$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.55$, (d) $x=0.6$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno. 77
- IV.10 Susceptibilidad magnética *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0.7$, (b) $x=0.8$, (c) $x=0.9$, (d) $x=1$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno. 78

- IV.11 Susceptibilidad magnética *versus* la temperatura en la solución sólida con estequiometría $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=1.1$, (b) $x=1.2$, (c) $x=1.3$, (d) $x=1.4$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno. 79

RESUMEN.

En la presente tesis se presta especial atención al compuesto cuya fórmula estequiométrica es: $Bi_2Sr_2CuO_6$, también conocido como la fase o estructura (2201). Se realizaron soluciones sólidas mediante la sustitución de Sr por Nd de acuerdo a la siguiente estequiometría:



El método de síntesis que se utilizó es el de pirólisis de citratos. La reacción se efectuó en un período de tiempo de tan solo 12hrs., sinterizando a los diferentes materiales en atmósfera de aire, oxígeno y argón a una temperatura de $840^\circ C$. Las características estructurales de los compuestos obtenidos se analizaron usando la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Se observó que no es posible obtener una fase pura del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_6$ sin que con éste se presenten trazas de otra fase conocida como 2201-colapsada. Además se concluyó que un tiempo de reacción prolongado se traduce en la desaparición de la fase 2201 deseada. Al sustituir Nd se observó que el incremento en la concentración de éste estabiliza la formación de la fase 2201.

Las propiedades superconductoras y de transporte se estudiaron realizando medidas de susceptibilidad magnética y resistencia eléctrica *versus* temperatura. La temperatura crítica del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_6$ es de $7.74K$, aunque el porcentaje de material superconductor encontrado en este compuesto es de tan solo un 0.002%. En el sistema $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_6$, la temperatura crítica se incrementa al aumentar la cantidad de Nd , llegándose a un máximo en la concentración de $x=0.4$, con $T_c=22.5K$. Al aumentar la concentración de Nd en el intervalo $0.5 \leq x \leq 0.8$, la T_c del sistema disminuye, desapareciendo las propiedades superconductoras a concentraciones, $x \geq 0.9$; el contenido máximo de material superconductor encontrado, es del 3.566% a la concentración de Nd , $x=0.5$

INTRODUCCIÓN.

El descubrimiento de la superconductividad se llevó a cabo en el año de 1911 por Heike Kamerlingh Onnes, quien al estudiar la variación de la resistencia eléctrica de diferentes metales a temperaturas bajas encontró que la resistencia eléctrica del mercurio, alrededor de $4.7K$, disminuía abruptamente hasta un valor extraordinariamente pequeño, incapaz de ser medido con los instrumentos de la época. A este nuevo estado de la materia Kamerlingh Onnes lo nombró: *el estado superconductor*.

Meissner y Ochsenfeld en 1933 demostraron que el estado superconductor, no se manifiesta únicamente mediante la pérdida total de la resistencia eléctrica del material, o conductividad infinita, sino que también a través de cambios notables en sus propiedades magnéticas.

El experimento de Meissner y Ochsenfeld, muestra que cuando un material en presencia de un campo magnético se vuelve superconductor, éste en el preciso instante en que pasa por su temperatura crítica, expulsa el campo magnético de su interior, lo que significa que pasa a un estado diamagnético perfecto.

Así pues, el estado superconductor se caracteriza por:

- resistencia eléctrica cero al flujo de la corriente y,
- diamagnetismo perfecto.

Tales propiedades han acarreado implicaciones tecnológicas de gran importancia, por ejemplo, la acumulación y el transporte de energía sin pérdidas.

En el ámbito científico surge el interés por conocer el mecanismo básico del fenómeno y por obtener compuestos con una temperatura crítica de transición (T_c) mayor que la de licuefacción del N_2 y campos magnéticos críticos (H_c) sumamente grandes (la predicción teórica es de aproximadamente 200-300 Teslas). En la década de los 70's, las aleaciones a base de Nb , particularmente

la familia de las aleaciones A15, trajo consigo un incremento paulatino en las temperaturas críticas de transición, en las densidades de corriente y en los campos magnéticos críticos. De estos compuestos cabe mencionar al Nb_3Ge con $T_c=23.3K$.

En enero de 1986 J. G. Bednorz y K. A. Müller obtuvieron el primer indicio tangible de superconductividad a una temperatura mayor que en los sistemas estudiados con anterioridad, con la gran particularidad de que este sistema era un compuesto cerámico a base de óxido de cobre. El sistema reportado, a base de $La-Ba-Cu-O$, presentaba una transición superconductor a alrededor de $30K$.¹

Dicho descubrimiento estimuló la realización de estudios exhaustivos sobre diferentes compuestos a base de óxidos de cobre, metales alcalino-térreos y tierras raras. El siguiente descubrimiento importante estuvo a cargo de C. W. Chu y colaboradores en la Universidad de Houston, quienes en el año de 1987 reportaron el descubrimiento del sistema cerámico superconductor $Y-Ba-Cu-O$ con T_c arriba de $90K$.^{2,3}

Debido a las características de transporte y a otros aspectos descubiertos en los nuevos sistemas superconductores, el origen de la superconductividad y la posibilidad de que el mecanismo de dicho fenómeno sea o no mediado por la intervención de fonones, ha sido el objeto de diversas discusiones. Existen dos maneras de resolver esta polémica. Una es tratando de esclarecer el mecanismo de la superconductividad desde diferentes puntos de vista teóricos, y la otra es mediante la síntesis de nuevos materiales superconductores tratando de entender su comportamiento.

Desde el descubrimiento de Bednorz y Müller, un gran número de superconductores de alta temperatura crítica, basados en cobre y oxígeno, han sido sintetizados. Un óxido superconductor que contiene Bi como uno de sus principales componentes fue sintetizado por primera vez por Akimitsu⁴ y colaboradores y también, en forma independiente, por Michel⁵ y colaboradores. El compuesto muestra comportamiento superconductor en el intervalo de $7-20K$, y posteriormente se reportó que la composición ideal de dicho compuesto es: $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$.⁶ A este compuesto se le conoce como la fase 2201 por la relación estequiométrica que existe entre sus átomos.

Posteriormente Maeda ⁷ y colaboradores descubrieron dos óxidos superconductores dentro del sistema cerámico *Bi-Sr-Ca-Cu-O* :

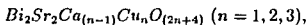
- La fase de alta T_c ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$: $T_c=110K$).
- La fase de baja T_c ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$: $80 < T_c < 90K$).

Una de las características de estos óxidos superconductores es que todos ellos contienen estructuras altamente moduladas, es decir que presentan desplazamientos periódicos de los planos de $(BiO)_2$.^{8, 9, 10, 11, 12, 13} Fujiki ⁸ y colaboradores sugirieron la existencia de por lo menos dos compuestos más en el sistema cerámico *Bi-Sr-Cu-O*, y reportaron que dichos compuestos presentan estructuras diferentes pero bastante relacionadas con la fase superconductora *2201*.

El sistema superconductor *Bi-Sr-Ca-Cu-O* presenta propiedades superiores a las del sistema superconductor *Y-Ba-Cu-O* :

- Es menos sensible a los componentes del ambiente, tales como el agua y el oxígeno, lo que es de suma importancia para utilidades prácticas.
- Presenta un punto de fusión menor, alrededor $900^\circ C$, lo cual es muy conveniente para que el proceso de reacción durante la síntesis, se lleve a cabo a temperaturas más accesibles experimentalmente.

La familia de compuestos representada por la fórmula:



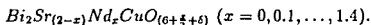
provee de una buena oportunidad para correlacionar las propiedades superconductoras con la estructura cristalina y, en particular, con el número de planos de *Cu*. La mayoría de los trabajos reportados sobre esta familia de compuestos superconductores, han sido enfocados en los compuestos con dos y tres planos de *Cu* ($n=2, 3$) por la razón obvia de que esos compuestos tienen las temperaturas críticas de transición al estado superconductor, más elevadas. Sin embargo, resulta necesario realizar un estudio sistemático del

compuesto con $n=1$, para así tener un entendimiento completo de la superconductividad en esta familia de compuestos.

En la presente tesis se presta especial atención al miembro más simple $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, también conocido como la fase o estructura 2201. En el Capítulo I se realiza una semblanza del desarrollo histórico de la superconductividad, describiendo las características más importantes de dicho fenómeno. En el capítulo II se describen en forma detallada las propiedades estructurales y de transporte de la familia de compuestos cerámicos a base de Bi.

En el capítulo III, referente al trabajo experimental realizado, se muestra el proceso de síntesis seguido para la elaboración de las muestras en estudio, así como la técnica seguida para la determinación de propiedades estructurales, propiedades de transporte y propiedades magnéticas, para cada una de las muestras sintetizadas.

Se realizaron soluciones sólidas mediante la sustitución de Sr por Nd de acuerdo a la siguiente fórmula con estequiometría:



El método de síntesis usado es el de pirólisis de citratos. Las características estructurales de los compuestos obtenidos son analizadas usando la técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos. Las propiedades superconductoras y de transporte se estudian realizando medidas de susceptibilidad magnética y resistencia eléctrica *versus* temperatura.

En el Capítulo IV se presentan los resultados experimentales; aquí se efectúa un análisis de los resultados experimentales, haciendo una discusión de los mismos. Se discuten las perspectivas del método de síntesis utilizado desde el punto de vista de la obtención de fases puras y de la superconductividad.

Para finalizar, en el Capítulo V se enlistan las conclusiones del trabajo.

CAPÍTULO I

SUPERCONDUCTIVIDAD.

I.1 Introducción.

Superconductividad se refiere a la combinación de propiedades tanto eléctricas como magnéticas que aparecen en ciertos materiales cuando son enfriados a temperaturas extremadamente bajas del orden del punto de licuefacción del N_2 , y en algunos compuestos es necesario utilizar $He_{(liq)}$ para alcanzar el estado superconductor. La temperatura en la que dichos materiales sufren la transición al estado superconductor se denomina *temperatura crítica de transición al estado superconductor* (T_c). Por debajo de dicha temperatura se presenta el estado superconductor, mostrando sus dos características primordiales:

- resistencia *cero* al flujo de la corriente eléctrica,
- inducción magnética *cero* dentro del material (diamagnetismo perfecto).

Los compuestos capaces de exhibir tales propiedades se denominan superconductores. Durante muchos años se creyó que todos los superconductores presentaban el mismo patrón de comportamiento, sin embargo hoy es bien sabido que existen dos tipos de superconductores conocidos como

superconductores tipo-I y superconductores tipo-II. Ambos tipos de superconductores tienen muchas propiedades en común pero muestran diferencias considerables con respecto a su comportamiento magnético (Ver sección I.3.7 en la página 26). En la sección I.2 del presente capítulo se citan los acontecimientos históricos más importantes que ocurrieron durante el desarrollo de la superconductividad. A continuación en la sección I.3 se describen los principios físicos que acompañan a dicho fenómeno, así como también las propiedades que mejor lo describen.^{14, 15, 16, 17, 18} Para finalizar con este capítulo, la sección I.4 es dedicada a los materiales cerámicos superconductores, y en particular a los cupratos cerámicos. En esta sección se nombran las propiedades consideradas de mayor importancia para el estudio de dichos compuestos.

I.2 Historia.

I.2.1 Descubrimiento de la superconductividad.

La historia de la superconductividad empieza en 1911 en Leiden, Países Bajos. Allí, Heike Kamerlingh Onnes desarrolló las primeras técnicas criogénicas para enfriar muestras hasta solo algunos grados por encima del *cero absoluto*. En aquella época Kamerlingh Onnes se encontraba trabajando en la licuefacción del He [†]. El campo de las temperaturas bajas estuvo monopolizado hasta el año de 1926, ya que Leiden era el único lugar que disponía de $He_{(liq.)}$. En aquellos días era bien sabido que el comportamiento metálico de los materiales se caracteriza por la disminución lineal de su resistencia eléctrica conforme disminuye la temperatura. Sin embargo, no había sido posible efectuar experimentos por debajo de 20K.

Kamerlingh Onnes utilizó su nueva herramienta para medir la resistencia eléctrica de diferentes metales a temperaturas bajas. Él se dió cuenta de que le era necesario disponer de metales muy puros si quería obtener resultados libres de toda ambigüedad. Eligió al Hg° pues además de ser conductor en

[†]Dicho proceso abrió las puertas al campo de las temperaturas bajas y así a una diversidad de estudios sobre efectos térmicos.

estado metálico, es un elemento que mediante destilaciones sucesivas puede conseguirse con un alto grado de pureza. Al medir la resistencia eléctrica del mercurio, observó que en aproximadamente $4.2K$ el material pasaba en forma abrupta a un estado en el que no ofrecía resistencia alguna al flujo de corriente eléctrica.

La transición descubierta se manifestaba por una caída brusca de la resistencia eléctrica. Kamerlingh Onnes había descubierto la superconductividad. Aproximadamente 20 años después, en el año de 1933, surgió otra característica sorprendente de la superconductividad. Meissner y Ochsenfeld encontraron que los sistemas superconductores no permiten que el flujo magnético penetre en su superficie. A dicha propiedad magnética se le nombró efecto *Meissner*, muy injustamente para Ochsenfeld pues hizo aportaciones interesantes para su descubrimiento. Estas propiedades innovadoras que presentan algunos materiales metálicos fueron tratadas a manera de diagnóstico para un nuevo estado de la materia, denominado desde aquel entonces como estado superconductor. Tales propiedades de los superconductores[†] fueron apreciadas por las implicaciones tecnológicas que podrían acarrear. Sin embargo, existían dos obstáculos muy grandes para tratar de implementar con ellos cualquier tipo de aplicación tecnológica:

- Se requerían temperaturas extremadamente bajas para lograr el estado superconductor. El $He_{(liq.)}$ es el único elemento capaz de lograr tales temperaturas y en esa época se encontraba escaso, pues el proceso para obtenerlo resulta de gran dificultad.
- El estado superconductor en los elementos descubiertos hasta ese entonces era fácilmente destruido por la aplicación de campos magnéticos modestos, así como también por pequeñas densidades de corriente eléctrica, haciendo que su uso para aplicaciones electromagnéticas fuera impráctico.

El mercurio no era el único elemento metálico que presentaba tal comportamiento. En aquellas fechas se había encontrado superconductividad en

[†]Resistencia cero al flujo de corriente eléctrica y diamagnetismo perfecto.

aproximadamente 20 elementos más ⁵ 19. El Pb^0 y el Nb^0 ofrecían la transición al estado superconductor a temperaturas ligeramente más elevadas que la T_c del Hg^0 . A partir de 1930, se observó superconductividad en diferentes compuestos, principalmente en aleaciones metálicas.

Un acontecimiento de gran trascendencia fue la observación de superconductividad en algunas sales orgánicas. ²⁰ Sin embargo, para que tales sales puedan exhibir superconductividad, requieren de ser enfriadas a temperaturas muy bajas, por lo que el único medio para lograrlo es mediante la utilización de $He_{(liq.)}$.

Muy pronto la mayoría de las investigaciones realizadas en el campo de la superconductividad, fueron enfocadas hacia el descubrimiento de compuestos que pudieran lograr el estado superconductor a temperaturas críticas mayores [¶], y también en lograr un aumento en las densidades de corriente y en los campos magnéticos críticos observados hasta ese momento.

Las aleaciones a base de Nb^0 , particularmente las de $Nb-Ti$, eran las responsables de la mayor parte de los avances tecnológicos en el área de la superconductividad. Su habilidad para mantenerse en el estado superconductor soportando corrientes críticas relativamente grandes, llevó a la posibilidad de crear magnetos poderosos ^{||}.

I.2.2 Superconductores cerámicos de alta T_c .

La elevación de las temperaturas críticas (T_c) prosiguió a lo largo de los años, con un progreso un tanto lento pero bastante regular. En 1973, la temperatura crítica más elevada se observaba en apenas $23.3K$, con una aleación de $Nb-Ge$ (Nb_3Ge). ^{21, 22} Trece años más tarde, la situación era la misma y la mayoría de los científicos habían acabado por convencerse de que no se podía llegar más lejos.

⁵La T_c de estos elementos es cercana a la del $He_{(liq.)}$.

[¶]Al menos alcanzar la temperatura de licuefacción del N_2 ($77K$).

^{||}Numerosas aplicaciones de la superconductividad habían ido desarrollándose mediante criogenia con $He_{(liq.)}$, especialmente para la elaboración de electroimanes como los que se utilizan hoy en día tanto en física de las partículas como en ingeniería biomédica.

En enero de 1986, en el laboratorio de investigación de IBM en Rüşhlikon, Zurich, se tuvo el primer indicio tangible de una posible superconductividad a alta temperatura. Al enfriar una muestra de óxido de *Cu-Ba-La-O*, J. G. Bednorz y K. A. Müller¹¹ observaron que la resistividad eléctrica de dicha muestra disminuía rápidamente a una temperatura de aproximadamente $20K$. Luego al cambiar la concentración de bario, se pudo observar la transición a $30K$ ¹².

Al mismo tiempo llegaban las primeras publicaciones de Japón, donde el profesor S. Tanaka y su equipo fueron los primeros en reproducir los resultados obtenidos en Rüşhlikon. Posteriormente, el equipo del profesor Tanaka, en Tokio¹⁴, y también en forma independiente el equipo de los laboratorios AT&T Bell en los Estados Unidos¹³, lograron aumentar la T_c hasta $40K$, sustituyendo al *Ba* por *Sr*.

Por su parte, C. W. Chu y colaboradores, en la Universidad de Houston, Texas, lograron obtener un superconductor con $T_c=50K$, al someter a presión los primeros compuestos de bario obtenidos con anterioridad. El descubrimiento de un superconductor con $T_c=90K$ lo hicieron Chu y su equipo, en colaboración con el de M. K. Wu, de la Universidad de Alabama, en Huntsville. Se trataba de un óxido de *Y-Ba-Cu-O* ($YBa_2Cu_3O_7$).

Inmediatamente después dos equipos llegaron de manera independiente al mismo resultado. Se trata del equipo de J. M. Tarascon, en los laboratorios Bellcore, de Red Bank, y el de Zhao Zhong Xian, del Instituto de física de Pekín. A tal compuesto se le conoce bajo el nombre de *superconductor 1-2-3*, por la relación molar que existe entre sus átomos.

Posteriormente fue descubierta una nueva familia de óxidos superconductores a base de bismuto. La temperatura crítica más alta que se logra alcanzar en estos compuestos, es de $110K$. Otra familia de compuestos que se considera atractiva desde el punto de vista de su T_c es la del Talio, en la que

¹¹Su descubrimiento les llevó a ser ganadores del *Premio Nobel* de física en 1987.

¹²Antes de dicho acontecimiento, solo se conocía un número bastante reducido de óxidos superconductores. Por ejemplo, en el año de 1960 se demostró que el $SrTiO_3$ es superconductor con una $T_c=0.3K$.²³ La mayoría de los compuestos cerámicos eran considerados como aislantes.

la temperatura crítica alcanzada es del orden de $123K$. Las propiedades de dichos compuestos serán descritas en detalle en el capítulo II en la página 36.

I.3 Propiedades superconductoras.

I.3.1 Resistencia eléctrica *cero*.

La resistencia eléctrica decrece en forma lineal con respecto a la temperatura en metales, aleaciones, así como también en algunos compuestos cerámicos. Con la disminución de la temperatura las vibraciones térmicas de los átomos también disminuyen, y los electrones de conducción son desviados con menor frecuencia. La disminución de la resistencia eléctrica es lineal hasta que la temperatura alcanza un valor igual a la tercera parte de la temperatura de Debye (θ_D)¹, pero por debajo de dicha temperatura la resistencia eléctrica decrece con menor rapidez al bajar la temperatura.

En un material con comportamiento metálico perfecto las vibraciones térmicas de la red impiden el movimiento libre de los electrones a través de ella y únicamente se logra alcanzar un valor de resistencia eléctrica *cero* cuando la temperatura se aproxima al *cero* absoluto ($0K$). Dicho comportamiento no es el que describe al fenómeno de la superconductividad.

Cualquier sistema metálico real no se encuentra en un 100% de pureza. Las impurezas presentes impiden el movimiento libre de los electrones a través del material, independientemente de la temperatura del sistema. Como consecuencia de ello, no es posible alcanzar el valor de resistencia eléctrica *cero*, resultando siempre la presencia de una resistencia eléctrica residual que permanece inclusive a temperaturas del orden del punto de licuefacción del *He*, tal como se puede observar en la figura I.1. Mientras más impuro se encuentra el material, mayor es el valor de su resistencia eléctrica residual.

Algunos materiales muestran un comportamiento bastante peculiar; al ser enfriados, su resistencia eléctrica decrece en forma lineal con la temperatura,

¹La temperatura de Debye (θ_D) tiene un valor característico para cada material.

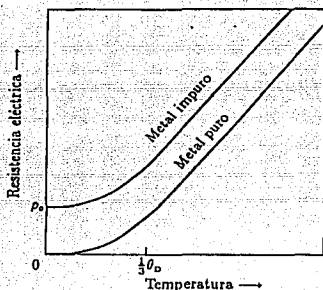
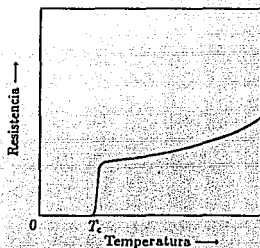
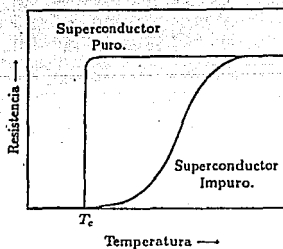


Figura I.1: Variación de la resistencia eléctrica en materiales con contaminación metálica, en función de la temperatura. ¹⁸

pero cuando la temperatura se aproxima a un valor característico, pierden súbitamente cualquier traza de resistencia eléctrica. A tal comportamiento se le conoce bajo el nombre de superconductividad. Dicho fenómeno se representa en la figura I.2. A los materiales capaces de exhibir dicha propiedad se les denomina superconductores, y la temperatura a la cual ocurre la transición al estado superconductor se denomina *temperatura crítica de transición al estado superconductor* (T_c). La transición al estado superconductor puede ocurrir inclusive si el material se encuentra impuro. En general la T_c no es muy sensible a pequeñas cantidades de impurezas, aunque las impurezas magnéticas sí llegan a disminuir la temperatura de transición ¹. Cuando el material en estudio es de pureza alta su transición al estado superconductor es bastante pronunciada, mientras que cuando es de pureza baja la transición ocurre en un intervalo de temperaturas muy amplio. En la figura I.3 se realiza una comparación entre un material superconductor puro y otro impuro.

En un circuito cerrado elaborado de material superconductor el flujo magnético total permanece constante, siempre y cuando el material se encuentre

¹El ferromagnetismo, estado en el cual los espines electrónicos se encuentran alineados en forma paralela, es incompatible con la superconductividad.

Figura I.2: Pérdida de resistencia eléctrica en un superconductor. ¹⁸Figura I.3: Transición al estado superconductor y el criterio de pureza. ¹⁸

en el estado superconductor, es decir, con resistencia eléctrica *cer*o. Supongamos que se tiene un anillo superconductor rodeando un área de magnitud A , tal como el que se encuentra en la figura I.4. Si se considera que la temperatura del sistema se encuentra por debajo de la T_c , entonces el material se mantiene dentro del estado superconductor. Si se aplica al anillo un campo magnético de densidad de flujo uniforme, B_a , la cantidad de flujo magnético a través de la superficie (abierto) definida por el aro, viene dada por la siguiente expresión,

$$\Phi = AB_a. \quad (I.1)$$

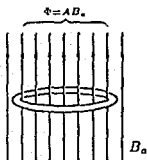


Figura I.4: Circuito cerrado de resistencia eléctrica *cer*o en presencia de un campo magnético B_a .¹⁸

La *ley de Lenz* indica que al modificar la magnitud del campo magnético externo, se inducen corrientes eléctricas que circulan alrededor del anillo en una dirección tal que se crea un flujo magnético, el cual tiende a cancelar el cambio de flujo ocurrido por la alteración efectuada en el campo magnético aplicado.

Conforme se va modificando el campo magnético aplicado, la cantidad de flujo viene dada por,

$$-A \frac{dB_a}{dt} = Ri + L \frac{di}{dt}, \quad (I.2)$$

donde i , R y L representan la corriente inducida, la resistencia total y la inductancia del circuito, respectivamente. En un circuito superconductor $R=0$ y así,

$$-A \frac{dB_a}{dt} = L \frac{di}{dt}, \quad (I.3)$$

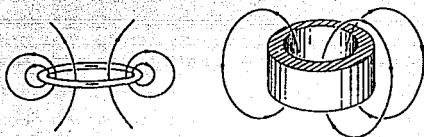


Figura I.5: Circuito cerrado de resistencia eléctrica *cero* después de disminuir el campo magnético aplicado, hasta $B_0=0$.^{26, 28}

por lo que el flujo magnético total permanece constante,

$$Li + AB_0 = \text{constante.} \quad (\text{I.4})$$

En la ecuación I.4 se muestra que el flujo magnético total que se localiza en la superficie interna definida por el anillo de resistencia eléctrica *cero*, no puede sufrir cambio alguno.

Si la intensidad del campo magnético aplicado se llegase a modificar, de inmediato se induciría una corriente eléctrica con una magnitud lo suficientemente fuerte como para crear otro flujo magnético que compense el cambio sufrido en el campo magnético externo. Ya que el circuito no presenta resistencia eléctrica alguna, la corriente inducida puede fluir eternamente y la cantidad de flujo magnético se mantiene por tiempo indefinido.

En la figura I.5 se muestra como el flujo magnético interno se mantiene intacto, aún al reducir el campo magnético aplicado hasta un valor de *cero*; ésto se debe precisamente a la corriente inducida que se encuentra circulando a través del anillo. Por otra parte, si el circuito inicialmente en estado normal, es enfriado hasta por debajo de su T_c en ausencia de un campo magnético aplicado, de tal forma que no haya densidad de flujo dentro del material, y posteriormente se le aplica un campo magnético externo, la cantidad de flujo magnético del interior permanece con un valor de *cero* a pesar de la presencia del antes mencionado campo magnético aplicado.

I.3.2 Propiedades magnéticas en un conductor perfecto.

Como fue mencionado anteriormente en la sección I.3.1, la densidad de flujo en un material superconductor no puede cambiar. Dicha densidad de flujo tiene un valor de *cero* cuando el material al ser enfriado, pasa al estado superconductor en ausencia de campo magnético, permaneciendo intacto aún cuando posteriormente se le aplica un campo magnético externo.

Como se vió en la misma sección I.3.1 ésto se debe a la inducción de corrientes eléctricas que circulan a través de la superficie del material sin que éste ofrezca resistencia eléctrica alguna. La producción de dichas corrientes eléctricas provoca la formación de una densidad de flujo magnético con un valor exactamente igual pero opuesto a la densidad de flujo del campo magnético aplicado, para cualquier zona dentro del material. Debido a que estas corrientes no desaparecen, la densidad de flujo neta dentro del material, permanece con un valor de *cero*.

En la figura I.6 se ilustra esta propiedad; las corrientes de superficie i , generan una densidad de flujo B_i que persiste aún en las fronteras del material. Las líneas de flujo forman curvas cerradas continuas que circulan a través del espacio en las afueras del material, como se puede observar en la misma figura I.6.

La densidad de flujo generada por las corrientes de superficie, cancela en forma exacta la densidad de flujo B_a del campo magnético externo en cualquier lugar dentro del material. Si bien lo anterior es cierto para cualquier zona dentro del material, no ocurre fuera de él. Tal como se puede observar en la figura I.7, la distribución neta de flujo magnético resultante de la superposición del flujo debido al campo magnético aplicado y el generado en el material, no penetra dentro del mismo.

Una muestra en la cual no existe densidad de flujo neta al aplicarle un campo magnético, se dice que exhibe la propiedad de *diamagnetismo perfecto*. Aún al reducir el campo magnético aplicado a un valor de *cero* el material permanece desmagnetizado, tal y como se encontraba originalmente.

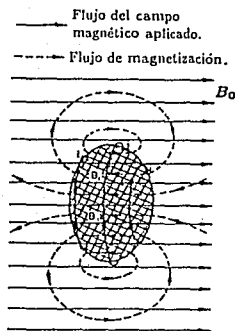


Figura I.6: Distribución del flujo magnético creado por el campo magnético aplicado y por la corriente inducida, en un material perfectamente diamagnético. ¹⁸

Distribución neta del flujo magnético.

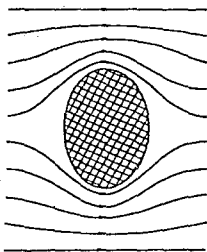


Figura I.7: Distribución neta del flujo magnético en un material perfectamente diamagnético. ¹⁸

Esta secuencia de eventos se ilustra en la figura I.8, incisos ((a)-(d)).

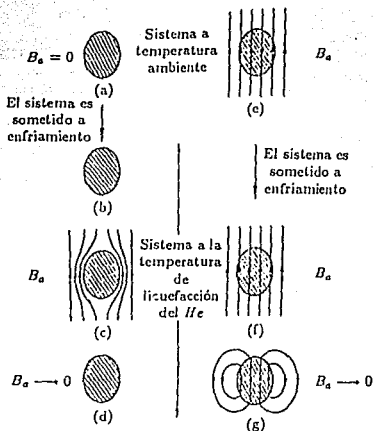


Figura I.8: Comportamiento magnético en un conductor perfecto. (a)-(b) El material pasa a un estado de resistencia eléctrica *cero* en ausencia de campo magnético. (c) Se le aplica un campo magnético al material en estado de resistencia *cero*. (d) Se elimina el campo magnético aplicado. (e)-(f) El material pasa a un estado de resistencia eléctrica *cero* en presencia de un campo magnético. (g) Se elimina el campo magnético aplicado. ¹⁸

Ahora se considera un sistema en el cual el conductor perfecto se somete a un campo magnético B_a estando éste en el estado normal, es decir presentando cierta resistencia al flujo eléctrico (Ver figura I.8 inciso (e)). La mayoría de los sistemas metálicos presentan valores de permeabilidad magnética relativa bastante cercanos a la unidad, y así la densidad de flujo dentro del material es prácticamente la misma que la correspondiente al campo magnético externo. Si el conductor perfecto es enfriado a una temperatura en la

cual pierde su resistencia eléctrica, esto no tiene efecto alguno sobre la magnetización, de tal manera que la distribución del flujo magnético permanece inalterada (Ver figura I.8 inciso (f)).

Aún reduciendo el campo magnético aplicado a un valor de *cero*, la densidad de flujo dentro del conductor perfecto no cambia. Las corrientes eléctricas inducidas en el material mantienen un cierto flujo magnético dentro del mismo, resultando así que éste queda permanentemente magnetizado (Ver figura I.8 inciso (g)).

De la figura I.8 resulta importante hacer notar que, al comparar el inciso (c) con el inciso (f), y el inciso (d) con el inciso (g), la muestra se encuentra en la misma condición de temperatura y bajo la acción del mismo campo magnético externo, y aún así el estado de magnetización del sistema metálico es diferente.

De acuerdo a lo anterior es posible afirmar que en un conductor perfecto el estado de magnetización no está determinado unicamente por las condiciones externas, sino que depende en gran parte de la secuencia de eventos por medio de los cuales se obtiene tal estado de magnetización.

I.3.3 Efecto Meissner-Ochsenfeld.

En la sección I.3.2 (Ver página 11) se dedujo el comportamiento de un conductor perfecto con resistencia eléctrica *cero* mediante la aplicación de algunos principios de electromagnetismo. Durante mucho tiempo se creyó que el comportamiento de un superconductor era el mismo que para un conductor perfecto, es decir como el que se esquematiza en la figura I.8. No fue sino hasta el año 1933 que Meissner y Ochsenfeld encontraron que al enfriar a un material superconductor por debajo de su T_c , éste se transforma espontáneamente en un sistema perfectamente diamagnético, cancelando a cualquier flujo magnético que estuviese dentro de él, sin importar que el enfriamiento haya ocurrido en presencia de un campo magnético externo.

Meissner y Ochsenfeld demostraron que un superconductor es un material bastante diferente a lo que se conocía como un conductor perfecto. Un super-

conductor, a diferencia de un sistema metálico perfecto, posee una propiedad adicional:

Nunca permite la entrada de flujo magnético en su interior.

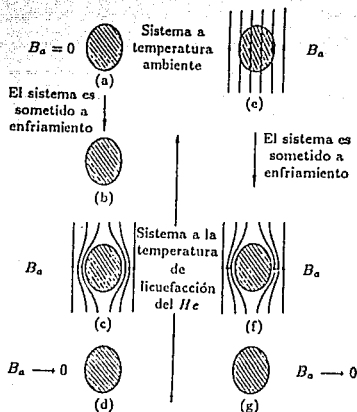


Figura I.9: Comportamiento magnético en un superconductor. (a)-(b) El material pasa a un estado de resistencia eléctrica *cero* en ausencia de campo magnético. (c) Se le aplica un campo magnético al material en el estado superconductor. (d) Se elimina el campo magnético aplicado. (e)-(f) El material pasa al estado superconductor en presencia de un campo magnético externo. (g) Se elimina el campo magnético aplicado. ¹⁴

Esto significa que dentro de un material superconductor,

$$\mathbf{B} = 0. \quad (\text{I.5})$$

Cuando un superconductor es enfriado en presencia de un cierto campo magnético ⁵, las corrientes inducidas por la presencia del campo magnético, persisten aún a la temperatura crítica de transición superconductor sobre la superficie del material. Las corrientes inducidas permanecen circulando alrededor del material superconductor, cancelando así la densidad de flujo magnético que pudiera encontrarse dentro del mismo.

Este comportamiento es idéntico al que se observa cuando se enfría el material en ausencia del campo magnético. Los sucesos mencionados se muestran en la figura I.9.

I.3.4 Permeabilidad y susceptibilidad magnéticas en un superconductor.

Si suponemos que aplicamos un campo magnético B_a a una varilla superconductor larga, en forma paralela a la longitud de la misma, es posible despreciar los efectos debidos a la desmagnetización, para que así se produzca una densidad de flujo igual a $\mu_r B_a$, donde μ_r representa la permeabilidad relativa del material.

Todos los sistemas metálicos, excepto los ferromagnéticos, tienen una permeabilidad relativa muy cercana a la unidad ($\mu_r=1$), de tal forma que la densidad de flujo magnético dentro de ellos es igual a B_a . Dentro de un material superconductor, la densidad de flujo magnético es *cero*. La magnitud de la corriente ($|j|$) que circula a través de una superficie por unidad de longitud, es igual a la fuerza del campo magnético aplicado (H_a),

$$|j| = H_a. \quad (I.6)$$

Ya que no es posible observar las corrientes superficiales inducidas o de "apantallamiento" (screening currents) que fueron generadas al aplicarle al material superconductor un campo magnético, se podría suponer que el diamagnetismo perfecto es creado a partir de una cierta propiedad magnética

⁵El campo magnético aplicado no debe ser mayor a la magnitud del campo magnético crítico, descrito en la sección I.3.5.

característica de la "totalidad del material superconductor" (bulk superconductor). Para un superconductor, $\mu_r=0$ de tal manera que la densidad de flujo magnético creada dentro del material, $B=\mu_r B_a$, permanece siempre con un valor de *cero*.

Con esta aproximación no se está considerando el mecanismo mediante el cual se llegó al estado diamagnético. La fuerza (H_a) del campo magnético aplicado está dada por la siguiente expresión,

$$H_a = \frac{B_a}{\mu_0}, \quad (1.7)$$

y la densidad de flujo en un material magnético está relacionada con la intensidad del campo magnético aplicado por,

$$B = \mu_0(H_a + I), \quad (1.8)$$

donde I es la intensidad de la magnetización, o simplemente la magnetización del material. La magnetización de un superconductor, en el cual $B=0$, está dada por,

$$I = -H_a, \quad (1.9)$$

y la susceptibilidad magnética χ será,

$$\chi = -1. \quad (1.10)$$

De esta manera queda definida la susceptibilidad magnética dentro del sistema internacional de unidades (MKS o SI), sin embargo algunos autores ²⁷ prefieren el uso del sistema de unidades cgs en donde la magnetización viene dada por la siguiente expresión:

$$I = 4\pi\chi H_a, \quad (1.11)$$

y ya que para un material perfectamente diamagnético $M=-H$, la susceptibilidad vendrá dada por,

$$\chi = -\frac{1}{4\pi}. \quad (1.12)$$

De acuerdo a lo anterior existen dos maneras para describir el comportamiento perfectamente diamagnético:

²⁷Susceptibilidad magnética es la relación que existe entre la magnetización y la intensidad del campo magnético.

- Diamagnetismo creado por corrientes de inducción o de "apantallamiento".

Al igual que la mayoría de los sistemas metálicos, un superconductor se encuentra constituido de material no-magnético. Al aplicarle un campo magnético se produce una densidad de flujo B_a dentro del material. Sin embargo, las corrientes de inducción generan una densidad de flujo magnético que en todo lugar presenta exactamente el mismo valor pero opuesto al de la densidad de flujo generada por el campo magnético aplicado. Consecuentemente el valor neto de la densidad de flujo es siempre *cero*.

- Diamagnetismo en la "totalidad del material superconductor".

Se puede considerar que la permeabilidad relativa del material es *cero*, $\mu_r=0$, de tal forma que la densidad de flujo producida en él por la acción del campo magnético aplicado es siempre *cero*.

I.3.5 El campo magnético crítico.

Para que un material permanezca en el estado superconductor, es necesario que el momentum de los "superlectrones" involucrados, no exceda un cierto valor crítico. Por esta razón existe un límite para la densidad de corriente transportada a través de cualquier región del material, en ausencia de resistencia eléctrica. Dicho límite recibe el nombre de densidad de corriente crítica J_c del sistema metálico. La densidad de corriente crítica establece un límite para la corriente aplicada que se encuentra circulando a través del material, así como también para las corrientes inducidas que protegen al material de la acción de algún campo magnético externo. Como resultado de esta densidad de corriente crítica, un material originalmente en el estado superconductor, puede ser trasladado al estado normal, al aplicarle a éste un campo magnético lo suficientemente fuerte como para efectuar el cambio.

Si se incrementa la intensidad del campo magnético, las corrientes de

"blindaje" (shielding currents) deben también crecer, para así mantener al material en un estado perfectamente diamagnético.

Si el campo magnético aplicado continúa en aumento, es posible que las corrientes de "blindaje" se aproximen hasta un valor cercano al de la densidad de corriente crítica, logrando así que el material se traslade inmediatamente al estado normal.

Como resultado de esto, las corrientes de blindaje ya no brindan protección al material, y entonces es posible que el flujo correspondiente al campo magnético aplicado penetre en él. De lo anterior es posible advertir que existe un límite para la intensidad del campo magnético aplicado a un superconductor.

Existe una relación perfectamente definida entre la densidad de supercorriente J_s y la densidad de flujo magnético, la cual está dada por las ecuaciones de London.

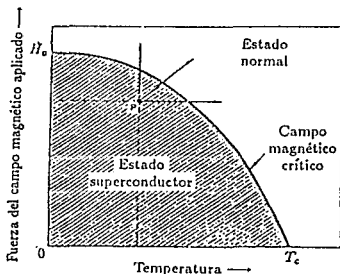


Figura I.10: Diagrama de fases de un superconductor, donde se muestra la relación que existe entre el campo magnético crítico y la temperatura. ¹⁸

Al medir la relación del campo magnético crítico con la temperatura, se encuentra que el campo decrece rápidamente a partir de un valor H_0 , a temperaturas menores, hasta alcanzar el valor de *cero* a la temperatura crítica de transición superconductor (T_c).

El diagrama de fases de un superconductor se muestra en la figura I.10. En esta figura se puede apreciar que un sistema metálico permanece en el estado superconductor, para cualquier combinación de temperatura y campo magnético aplicado, es decir cualquier punto P, dentro de la región sombreada del diagrama de fases.

Tal como lo indican las flechas en la misma figura I.10, el sistema metálico puede trasladarse al estado normal ya sea mediante el incremento de la temperatura, el incremento del campo magnético aplicado, o bien el incremento de ambos. El valor de H_0 es diferente para cada material en particular, por lo que el diagrama de fases variará para cada superconductor. Experimentalmente ha sido comprobado que el campo magnético crítico disminuye con el cuadrado de la temperatura, de tal forma que las curvas de campo magnético crítico se aproximan a una curva parabólica con la forma,

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (I.13)$$

donde H_0 es el campo magnético crítico a una temperatura de $0K$, y T_c es la temperatura de transición al estado superconductor.

Tal como se comentó en la sección I.3.1 en la página 7, la T_c tiene un valor específico para cada superconductor; de igual manera cada superconductor tendrá un valor único de H_0 , por lo que el material puede ser caracterizado por medio de su T_c y su H_0 . Por medio de la ecuación I.13 es posible conocer el valor del campo magnético crítico a cualquier temperatura.

Si se aplica un campo magnético H_a a un cable superconductor, en forma paralela a su longitud, la relación entre el flujo de densidad B y el campo magnético aplicado es lineal mientras el material se encuentre en el estado normal (Ver figura I.11 inciso (a)). Tal comportamiento puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:

$$B = \mu_0 H_a, \quad (I.14)$$

y se muestra en la figura I.11(a) con línea punteada.

Al aplicar un campo magnético a un material que se encuentra en el estado superconductor, a medida que crece dicho campo, la magnetización dentro del

material permanece nula, pero cuando H_a alcanza el valor de H_c , el material se translada al estado normal. A valores mayores que H_c , el material se comporta como un metal normal.

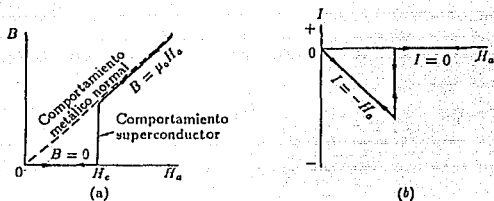


Figura I.11: Comportamiento magnético de un superconductor.¹⁴

Si reducimos el valor de H_a hasta por debajo de H_c el material entra nuevamente al estado superconductor, es decir, el flujo magnético dentro de él es siempre cero. Cuando un metal se encuentra en el estado superconductor, se elimina cualquier traza de flujo magnético dentro del mismo, ésto debido a que las corrientes inducidas generan una cierta magnetización I exactamente igual pero opuesta al campo magnético aplicado, de tal forma que $I = -H_a$.

En la figura I.11, inciso (b) se muestra la relación entre la intensidad del campo magnético aplicado y la magnetización de un superconductor. Cuando el campo magnético aplicado alcanza el valor de H_c el material pasa del estado superconductor al estado normal, y la magnetización del material deja de ser negativa. Al sobrepasarse el valor de H_c , el material se comportará como cualquier metal normal, sin presentar magnetización dentro de sí mismo.

Las propiedades magnéticas descritas con anterioridad, son las correspondientes a un material superconductor ideal, es decir un material superconductor que no presenta impurezas ni defectos cristalinos. Cualquier material superconductor real no es perfecto, y su comportamiento frente a un campo magnético es diferente. Es posible, si se presta bastante cuidado, producir compuestos muy cercanos a la perfección y que sus propiedades, por lo tanto, sean también lo bastante aproximadas al comportamiento ideal.

Mientras más grande sea el grado de impureza de la muestra preparada, mayor será la desviación que presenten sus propiedades con respecto al comportamiento ideal. Un superconductor ideal presenta una caída bastante brusca en la magnetización a un valor de campo magnético, H_c , perfectamente definido, y su curva de magnetización es reversible (Ver figura I.11, incisos (a) y (b)).

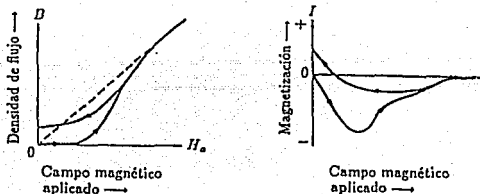


Figura I.12: Comportamiento magnético de un superconductor no-ideal. ¹⁸

En la figura I.12 se muestra el comportamiento magnético que presenta un material superconductor no-ideal. En dicha figura puede apreciarse que la transición al estado superconductor se manifiesta en un intervalo de fuerzas de campo magnético, bastante grande. En la misma figura I.12 se observa que la magnetización para un sistema no-ideal no es reversible; al disminuir el campo magnético surge un comportamiento diferente al que se obtiene aumentándolo. A esta propiedad se le conoce como *histeresis* del campo magnético.

Finalmente cuando el campo magnético aplicado es reducido a *cero*, llega a permanecer una cierta cantidad de magnetización positiva dentro del material, dando como resultado la formación de una densidad de flujo residual, B_T , y la aparición de cierta magnetización con un valor, I_T . En estas condiciones se dice que el superconductor se comporta como un magneto permanente. Estas desviaciones del comportamiento superconductor ideal, pueden no presentarse en forma simultánea.

Una muestra puede exhibir un campo magnético crítico en un intervalo de fuerzas magnéticas bastante amplio e inclusive presentar *histéresis*, sin que con ello atrape flujo magnético.

En general, los defectos debidos al gran número de átomos, tales como partículas de otras sustancias o las dislocaciones [¶] presentes en el material, tienden a incrementar la *histéresis* y el flujo magnético atrapado en el material, mientras que las impurezas presentes en el material y la no homogeneidad del compuesto aumentan el intervalo de fuerzas magnéticas en el que se presenta la transición al estado superconductor. Estos efectos son de una gran importancia e inclusive son considerados en forma independiente, dependiendo de las características requeridas del material.

I.3.6 Propiedades Termodinámicas de un superconductor.

La transición del estado normal al estado superconductor es una transición termodinámica de segundo orden, caracterizada por la ausencia de calor latente. Se manifiesta como una discontinuidad en el comportamiento del calor específico a volumen constante c_v , a la temperatura crítica de transición superconductor. ²⁷ Este comportamiento se ilustra en la figura I.13. En esta figura se puede observar como la curva correspondiente al calor específico en el estado superconductor, cae rápidamente hasta alcanzar valores por debajo de la curva de calor específico en el estado normal.

Si calentamos un material superconductor a través de un intervalo de temperaturas dT , a volumen constante, el incremento de la entropía viene dado por,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_v dT}{T}, \quad (I.15)$$

donde dQ representa el calor adicionado al sistema, y c_v el calor específico.

Integrando esta expresión desde $T=0$ hasta alguna temperatura T , y haciendo uso de la tercera ley de la termodinámica considerando que $S=0$ a

[¶]Una dislocación es una cadena de átomos que presenta cierto desplazamiento.

una temperatura de $0K$, obtenemos la siguiente expresión para la entropía, S :

$$S = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT', \quad (I.16)$$

donde la integral se lleva a cabo a volumen V , constante.

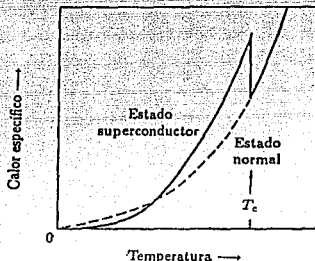


Figura I.13: Comportamiento del calor específico a volumen constante, c_v , como una función de la temperatura, T . El calor específico presenta una discontinuidad a la temperatura crítica, T_c . Por encima de esta temperatura el metal se encuentra en el estado normal y el calor específico viene dado por la ecuación I.17. Por debajo de la temperatura crítica, el metal es superconductor, y el calor específico cae rápidamente alcanzando valores por debajo de la curva correspondiente al estado normal. ¹⁸

Ahora consideremos una temperatura T , menor a la T_c , pero en una zona cercana a esta temperatura de transición, tal como se indica en la figura I.13. El valor de la integral I.16 en esta zona, es mayor para un superconductor que para un metal normal.

Para un metal normal, el comportamiento a bajas temperaturas del calor específico viene dado por la expresión,

$$c_v = aT + bT^3. \quad (I.17)$$

El término bT^3 corresponde al calor específico asociado a las vibraciones de la red; a bajas temperaturas, el término lineal aT es el que domina y de acuerdo a la ecuación I.16, va a tener una contribución importante en la entropía del material.

En mecánica estadística la entropía se identifica como el grado de desorden del sistema, de tal manera que el estado superconductor es considerado desde este punto de vista, como un estado altamente ordenado con respecto al estado normal.

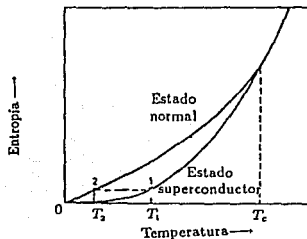


Figura I.14: Entropía del estado normal y del estado superconductor. T_1 y T_2 se refieren a las temperaturas del proceso de magnetización adiabática. ¹⁸

Este ordenamiento considera al movimiento libre de los electrones dentro del metal. En la figura I.14 se muestra la relación entre la entropía de un material superconductor y la temperatura, por debajo y por encima de su T_c . Al aplicarle un campo a un material magnético ordinario, los dipolos atómicos presentes se alinean, produciéndose una disminución en la entropía. Este decremento de la entropía por la aplicación de un campo magnético es la base del método para disminuir la temperatura por *desmagnetización adiabática*; en dicho método, la temperatura de un sistema aislado térmicamente, cae a medida que se reduce el campo magnético externo.

La aplicación de un campo magnético lo suficientemente fuerte a un material originalmente en el estado superconductor, ocasiona que éste pase in-

mediatamente al estado normal, y que justo a la temperatura en que éste ocurra haya un incremento en la entropía del sistema. Ya que el material se encuentra aislado térmicamente, éste impide la entrada de calor, de tal forma que el calor latente de la transición vendrá dado por la energía libre de la red cristalina, lográndose una disminución en la temperatura.

En contraste con un material paramagnético, un superconductor puede ser enfriado por *desmagnetización adiabática*. Este proceso se esquematiza en la figura I.14. Si el superconductor se encuentra inicialmente a una temperatura T_1 , la destrucción adiabática de la superconductividad por la acción de un campo magnético aplicado provoca que el material pase del estado #1 al estado #2 y que la temperatura disminuya hasta T_2 .

I.3.7 Superconductores tipo-II.

Una de las características de los superconductores tipo-I es el llamado efecto Meissner-Ochsenfeld, que es el cancelamiento dentro del material del flujo magnético originado por la presencia de un campo magnético externo. Este estado de diamagnetismo perfecto implica la existencia de una cierta energía de superficie generada en las fronteras entre regiones del metal en estado normal y regiones en estado superconductor.

Al sector que contiene a las fronteras entre los estados normal y superconductor, se le conoce bajo el nombre de "*estado intermedio*" (intermediate state). El "*estado intermedio*" ocurre en aquellos superconductores tipo-I que tienen un factor de desmagnetización diferente de *cero*, y éste va a depender de la forma del material.

La energía de superficie juega un papel muy importante en la determinación del comportamiento en un superconductor; el valor de dicha energía nos indica si el material en estudio corresponde a un superconductor del tipo-I o bien a uno del tipo-II.

En un superconductor del tipo-I, la energía de superficie es siempre positiva. Si una porción del material superconductor se encontrara en el estado normal, se detectaría un incremento en la energía libre total del sistema.

Por esta razón un material superconductor del tipo-I, permanece en el estado superconductor aún después de aplicarle un campo magnético con una fuerza menor a la del campo magnético crítico, H_c .

Por otra parte, un superconductor del tipo-II contiene una energía de superficie negativa ^{††}. La aparición de una región de estado normal dentro del material superconductor, ocasiona una disminución en la energía libre. Un superconductor del tipo-II tiende a formar un gran número de regiones en estado normal, cuando es expuesto a la presencia de un campo magnético aplicado, lográndose con ello la obtención de una energía libre total, menor.

El material superconductor del tipo-II, se divide en varios sectores mínimos, que contienen una mezcla de estados normales y superconductores, cuyas fronteras permanecen paralelas al campo magnético aplicado, de tal manera que se logra obtener la mayor superficie de contacto posible entre los estados normal y superconductor antes mencionados; el sector de superficie en la frontera, es mayor que el área formada por los estados normales presentes en el material. A esto se le conoce como "mezcla de estados" (mixed state). La "mezcla de estados" ocurre aún cuando el material tiene un factor de desmagnetización igual a *cero*.

A la fuerza magnética necesaria para que un superconductor del tipo-II logre establecer una "mezcla de estados", se le denomina campo magnético crítico bajo, H_{c1} . Sin embargo, al incrementar la intensidad del campo magnético aplicado es posible trasladar al material del estado superconductor al estado normal. A la fuerza del campo magnético, mínima para destruir la "mezcla de estados", se le denomina campo magnético crítico alto, H_{c2} .

Un material superconductor del tipo-II, al encontrarse en presencia de un campo magnético aplicado de magnitud H_a , menor que H_{c1} , va a experimentar un comportamiento exactamente igual al de un material superconductor del tipo-I, exhibiendo la propiedad de diamagnetismo perfecto y presentará una magnetización igual a $-H_a$. Ahora bien, si el campo magnético aplicado es superior a H_{c2} , el material se traslada al estado normal y va a poseer una densidad de flujo magnético con un valor igual a $\mu_0 H_a$, y una magnetización igual a *cero* (Ver figura I.15).

^{††}Una energía negativa significa que el sistema libera energía.

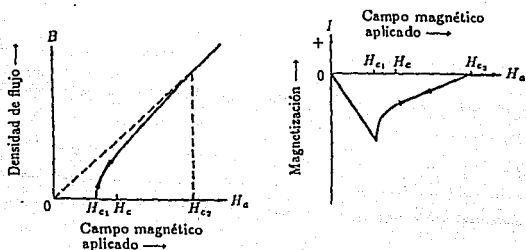


Figura I.15: Magnetización en un superconductor del tipo-II. ¹⁶

Si un superconductor del tipo-II llegara a presentar una composición perfectamente homogénea, su magnetización sería reversible, lo que significa que las curvas de la figura I.15 serían siempre las mismas sin importar si el campo magnético aplicado es incrementado a partir de cero o bien disminuido a partir de un valor mayor que H_{c2} .

Una muestra real, sin embargo, presenta cierta irreversibilidad en su comportamiento magnético, tal como puede observarse en la figura I.16.

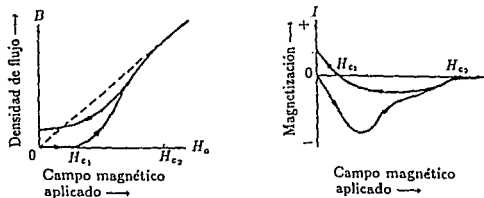


Figura I.16: Curvas de magnetización irreversibles para un superconductor del tipo-II. ¹⁶

I.4 Propiedades de los superconductores cerámicos.

Los materiales descubiertos por Bednorz y Müller, así como por otros investigadores, presentan un patrón de comportamiento bastante similar al de los superconductores metálicos, hecho que no implica que los procesos físicos microscópicos llevados a cabo para la formación del apareamiento de Cooper sea o pueda ser diferente. Así mismo, dentro de este punto cabe mencionar que el comportamiento en el estado normal, es enteramente diferente al de cualquier otro material conocido. Estos compuestos se encuentran entre los pocos materiales cerámicos que no presentan propiedades aislantes. El hecho de que un compuesto cerámico presente un comportamiento metálico o un comportamiento aislante, va a depender de la manera en que se comporten las bandas electrónicas y las excitaciones elementales.

Los electrones se distribuyen alrededor de los átomos en orbitales. Los electrones de las capas internas del átomo se encuentran fuertemente unidos al núcleo, mientras que los electrones de las capas externas son más fáciles de remover y así, éstos son los que juegan un papel muy importante en los fenómenos químicos y eléctricos que acontecen en los materiales. El intercambio electrónico constituye la base fundamental para que exista el enlace químico entre los diferentes átomos que forman a los materiales.

En algunos materiales cerámicos el oxígeno es el elemento que mantiene unidos a los demás átomos metálicos. Un átomo de oxígeno contiene seis electrones en su capa más externa. Debido a que una capa externa llena representa una configuración más estable que una capa parcialmente llena, un átomo de oxígeno adquiere un estado de energía mucho menor al recibir un par de electrones del átomo metálico vecino. Así pues, un átomo de oxígeno tiene una valencia de 2-.

Un gran número de materiales cerámicos a base de óxido de cobre, son buenos conductores debido a que algunos de los electrones dentro del material tienen la libertad de moverse de un átomo a otro. En este tipo de materiales, los electrones no se encuentran localizados. En materiales como el Cu_2O , el cobre se encuentra listo para donar un electrón al átomo de oxígeno vecino, quedando así el cobre con una capa externa llena. Así, los dos átomos de

cobre, donando cada uno un electrón, forman un enlace iónico con el oxígeno. Ya que los electrones se encuentran localizados alrededor de los átomos, el material cerámico presenta un comportamiento aislante. Sin embargo, en el CuO , el cobre no puede ceder con facilidad un par de electrones, pues la pérdida del segundo electrón crea un estado vacante en su capa externa, por lo que el átomo de oxígeno requiere de una gran energía para obtener el segundo electrón necesario para completar su orbital externo.

En materiales cerámicos superconductores, el cobre parece tener una valencia fraccionaria. El valor de dicha valencia depende de la influencia que ejerzan el oxígeno y los demás átomos que constituyen al superconductor. Cuando la valencia del cobre es $2+$, los electrones están localizados en el enlace formado entre el cobre y el oxígeno. En algunos casos, cuando se encuentran presentes varios átomos de elementos oxidantes tales como La y Ba , más de dos electrones son obligados a abandonar los átomos de cobre, dando como resultado una valencia de $3+$ para los átomos de cobre. En otros casos, la presencia de átomos reductores pueden llegar a abastecer de electrones a algunos átomos de cobre, quedando éstos con valencia de $1+$. En todos los casos los electrones no se encuentran localizados y por ello pueden llegar a participar en la conducción electrónica.

Tal como se vió con anterioridad, en los compuestos cerámicos superconductores los átomos de cobre y oxígeno comparten electrones para satisfacer así sus requerimientos energéticos. Estos electrones pueden moverse de un átomo de cobre a uno de oxígeno, formando una banda de conducción. Si los átomos de cobre son reducidos a valencias menores a $2+$ —o bien, si llegaran a donar menos de dos electrones en promedio— entonces únicamente muy pocos electrones podrían moverse a través de la banda de conducción. Si los átomos de cobre fueran oxidados a valencias mayores que $2+$, donando más de dos electrones en promedio, la banda de conducción contendría a la mayoría de los electrones, dejando regiones de carga positiva conocidas como *huecos*. Así pues, el concepto de valencias fraccionarias sí tiene sentido, pues de hecho los electrones son removidos o adicionados hacia una banda de conducción.

El cobre no es el único elemento capaz de alcanzar una valencia fraccionaria en presencia de oxígeno. El bismuto y el plomo tienen orbitales

electrónicos que, al igual que el cobre, presentan requerimientos energéticos similares a los del oxígeno. Bajo circunstancias adecuadas ambos metales forman enlaces covalentes con el oxígeno y van a permitir a los electrones que se muevan libremente dentro de la banda de conducción. Varios investigadores han encontrado superconductividad en óxidos de bismuto y de plomo a temperaturas del orden del punto de licuefacción del *He*. Aún no se sabe si las propiedades superconductoras que exhiben estos materiales suceden por las mismas razones que lo hacen los óxidos de cobre.

Las estructuras de los cerámicos superconductores por lo general pueden ser descritas en términos de sus poliedros de coordinación, que es una figura geométrica que encierra a un átomo metálico y a varios átomos de oxígeno, los cuales se encuentran directamente ligados al átomo metálico vecino. Así pues, el poliedro revela la cantidad de átomos de oxígeno que puede soportar un átomo metálico como primeros vecinos. El número de átomos de oxígeno puede variar, por ejemplo, de dos vecinos para el $Cu(1+)$ a quince vecinos para el $Cs(1+)$.

El número de átomos de oxígeno que pueden coordinarse a un ion, depende tanto del tamaño de los iones, como de los requerimientos particulares de los demás átomos metálicos que se encuentren en la celda. Para el caso particular del compuesto La_2CuO_4 , los átomos de cobre se encuentran coordinados a seis átomos de oxígeno, que se encuentran en las esquinas de un octaedro distorsionado.

Debido a la energía que posee el oxígeno en su capa externa en el estado de valencia $2+$, los átomos de oxígeno que se encuentren en esquinas opuestas del octaedro preferirán estar más alejados del átomo de cobre central, que los cuatro átomos de oxígeno restantes. A esta distorsión estructural se le conoce bajo el nombre de efecto Jahn-Teller y es precisamente lo que motivó a Bednorz y Müller a trabajar con óxidos de cobre en busca de superconductividad.

El efecto Jahn-Teller, sugiere una fuerte interacción electrónica entre el cobre y el oxígeno, dependiendo de la posición en la que éstos se encuentren en la estructura cristalina. Dicha interacción es muy importante para que ocurra la superconductividad.

El compuesto $La_{(2-x)}CuO_4$, no presenta propiedades superconductoras, esto debido a la presencia de antiferromagnetismo en el compuesto; sin embargo, la estructura del cristal La_2CuO_4 puede ser modificada para eliminar el antiferromagnetismo e introducir así propiedades superconductoras. Bednorz y Müller crearon su famoso superconductor de alta T_c reemplazando algunos de los átomos de La por átomos de Ba , quedando finalmente el material con la estequiometría siguiente: $La_{(2-x)}Ba_xCuO_4$.

La carga neta del compuesto permanece neutra si un átomo de cobre es oxidado de $2+$ a $3+$ por cada átomo de Ba introducido. El electrón extra donado por el cobre, no se encuentra localizado sino que se encuentra libre de trasladarse a través de la banda de conducción. Cuando los átomos de cobre alcanzan su valencia crítica, ($2.2+$),¹¹ el antiferromagnetismo desaparece completamente, dando lugar a la aparición de propiedades superconductoras. Los átomos de Ba pueden ocupar los sitios estructurales correspondientes a los átomos de La , distribuyéndose al azar a través de la estructura cristalina. A este tipo de sustitución atómica en el que los átomos involucrados se acomodan en sitios cristalinos fijos, se le conoce como solución sólida.

La idea de una solución sólida es de fundamental importancia para la aparición de superconductividad en los óxidos de cobre. En la mayoría de los casos una solución sólida puede ser formada si los tamaños de los iones involucrados son similares, así como también el tipo de enlace que se lleve a efecto, aunque es factible una diferencia de tamaños iónicos de hasta el 40%. Cuando el ion estroncio es utilizado para reemplazar al La , en un cristal de La_2CuO_4 , el resultado obtenido es $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, con una transición al estado superconductor de $40K$.

En medio de dos capas consecutivas de bario, los átomos de cobre se coordinan a cuatro átomos de oxígeno, formando un plano de forma tipo-diamante. Las esquinas de dichos diamantes se encuentran conectadas entre sí formando una cadena. La peculiaridad de los enlaces cobre-oxígeno es que mediante ellos se logra obtener un espacio tridimensional lleno, a través de una combinación de planos de cadenas unidimensionales y de pirámides

¹¹Esta valencia crítica se obtiene al sustituir parcialmente al ion La por cualquiera de los iones divalentes Ba , Sr , o Ca según lo indica la siguiente fórmula con estequiometría: $La_{1.8}M_{0.2}CuO_4$ ($M=Ba, Sr, Ca$)

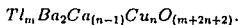
bidimensionales. Cabe destacar que en el compuesto 1-2-3, la cantidad de átomos de oxígeno presente es crucial para la superconductividad. Cuando el contenido de oxígeno es reducido de siete a seis, el compuesto resultante $YBa_2Cu_3O_6$ presenta propiedades aislantes.

En ambos compuestos $YBa_2Cu_3O_7$ y $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, los átomos de cobre llegan a oxidarse a valencias superiores a 2+. Como resultado de ello, se introducen huecos con carga positiva dentro de la banda de conducción. Por ésto se dice que estos materiales son superconductores tipo-*p*. Los superconductores en los que los electrones son los que acarrean la carga, se les denomina superconductores tipo-*n*.

Todos los superconductores cerámicos descubiertos hasta antes de 1988, eran del tipo-*p*. En 1988 Y. Tokura, H. Takagi y Shin-ichi Uchida de la universidad de Tokyo, descubrieron al compuesto Nd_2CuO_4 , que es un superconductor tipo-*n*. La estructura de dicho compuesto, es similar a la del La_2CuO_4 , excepto por la cantidad de oxígeno que prefieren los iones lantánidos. El ion *Nd*, que es un ion más pequeño que el *La*, prefiere coordinarse a tan solo ocho átomos de oxígeno, mientras que el *La* se encuentra unido a nueve. En el compuesto Nd_2CuO_4 , los átomos de oxígeno forman un prisma cuadrangular alrededor del átomo de *Nd*, por lo que los átomos de cobre se coordinan a cuatro átomos de oxígeno en una geometría cuadrado plano.

En el año de 1988, Allen M. Hermann y colaboradores en la universidad de Arkansas descubrieron una familia de compuestos superconductores a base de talio, bario, calcio, cobre y oxígeno. La toxicidad de los óxidos de talio dificulta el manejo de estos compuestos. Su estructura cristalina confirmó que el factor importante para que ocurran temperaturas de transición más elevadas, son los planos de cobre-oxígeno.

En estos materiales, el talio se encuentra coordinado al oxígeno formando un octaedro de gran tamaño. Este octaedro forma un plano que descansa sobre otro plano constituido de pirámides de cobre-oxígeno. La fórmula general para los superconductores a base de talio es la siguiente:



El subíndice m en la fórmula anterior indica el número de capas de octaedros de talio-oxígeno. Únicamente se conocen los compuestos con una y dos capas de este tipo. El número de capas de cobre, n , varía de uno a cuatro. Todos los compuestos de la serie son superconductores a altas temperaturas. La temperatura crítica más alta alcanzada es de $125K$ y corresponde al superconductor $Tl_2Ba_2CaCu_3O_{10}$.

Recientemente fue descubierto un compuesto superconductor basado en mercurio ²⁸ que presenta una estructura similar a la del compuesto a base de talio. La estequiometría de dicho material es: $HgBa_2Cu_{4+\delta}$ (*Hg-1201*), con solo un plano de CuO_2 . Este compuesto muestra superconductividad a $94K$. La disponibilidad de un material de alta T_c con tan solo una capa de óxido metálico (*HgO*) puede ser importante para aplicaciones tecnológicas, ya que parece ser que una menor distancia entre los planos de CuO_2 conduce al mejoramiento de las propiedades superconductoras en presencia de un campo magnético.

Aunque los compuestos superconductores basados en óxido de cobre que han sido descubiertos en los últimos años contiene estructuras cristalinas bastante más complejas que sus correspondientes antecesores, todos ellos se encuentran constituidos por planos de cobre-oxígeno electrónicamente activos. Estos planos se encuentran incrustados en la estructura en medio de varias capas de otros óxidos metálicos, que son los dispositivos encargados de almacenar carga eléctrica positiva y negativa. El estado electrónico de estas capas determina la cantidad de carga de los planos de cobre-oxígeno así como la temperatura de transición del compuesto.

Por otra parte, C. W. Chu y colaboradores en la universidad de Houston, al reemplazar *La* por *Y* en el compuesto La_2CuO_4 , descubrieron un óxido superconductor con fórmula $YBa_2Cu_3O_7$ y transición al estado superconductor de $90K$. Dicho compuesto presenta una estructura cristalina completamente ordenada, que consiste de planos de iones de itrio, bario y cobre. En este compuesto, los iones metálicos ocupan sitios fijos en el cristal. El ion Y^{3+} , que es el más pequeño de los tres, se encuentra siempre unido a ocho átomos de oxígeno; el ion Ba^{2+} que es el más grande, se encuentra enlazado a diez átomos de oxígeno. En medio de las capas de itrio y bario, se encuentra el ion cobre, coordinado al oxígeno formando pirámides. Las bases de las pirámides

de cobre-oxígeno, se encuentran unidas una con otra a través de un plano de átomos de itrio. Así pues, las bases de las pirámides forman los planos de cobre-oxígeno necesarios para que la superconductividad ocurra.

Arthur W. Sleigh y colaboradores en Du Pont fabricaron un compuesto cerámico a base de bario, plomo, bismuto y oxígeno. Aunque dicho material presentaba la transición al estado superconductor en apenas $12K$, éste fue el compuesto que inspiró a Bednorz y Müller para encontrar compuestos cerámicos superconductores. En 1988, Cava y colaboradores en los laboratorios AT&T Bell descubrieron que un compuesto basado en bario, bismuto y oxígeno presentaba superconductividad a una temperatura de $30K$. Estos materiales, aunque no contienen cobre, tienen mucho en común con los óxidos de cobre, por lo que su estudio podría proveer nuevas rutas para el entendimiento de la superconductividad en los compuestos cerámicos.

CAPÍTULO II

SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O

II.1 Introducción.

Para lograr entender el mecanismo de la superconductividad en los sistemas cerámicos superconductores de alta T_c , se requiere entre otras cosas conocer cual es el patrón de comportamiento que presentan los electrones de conducción cuando los sistemas superconductores se encuentran en el estado normal. El estudio de las propiedades físicas de los cupratos superconductores cuando éstos se encuentran en el estado normal, se ve limitado por los altos valores de temperaturas críticas que éstos pueden alcanzar. Por ejemplo, un tema de gran interés ha sido la observación de un comportamiento lineal al efectuar medidas de resistencia eléctrica como una función de la temperatura, en un intervalo de temperaturas en el que el material se localiza en el estado normal.

Diversos modelos teóricos convencionales sobre interacciones fonón-electrón, corroboran la existencia de una relación lineal entre la resistencia eléctrica y la temperatura por encima de la temperatura de Debye, y predicen una saturación en la resistencia eléctrica a temperaturas cercanas al punto de licuefacción del He . Dicha predicción no puede ser evaluada en la mayoría de los cupratos superconductores, ya que tales materiales presentan la transición al estado superconductor a una temperatura bastante

alta, que se encuentra por encima de la región de interés. Así pues, el sistema superconductor $Bi_{(2+x)}Sr_{(2-x)}CuO_{(6+\delta)}$ ($T_c=10K$), conocido como la fase 2201, brinda una gran oportunidad para lograr estudiar las propiedades de los superconductores de alta T_c , en el estado normal a temperaturas del orden del punto de licuefacción del *He*, lográndose con ello, quizá un mejor entendimiento del mecanismo de apareamiento electrónico. Sin embargo, un requerimiento muy importante para dichos estudios, es la disponibilidad de materiales preferentemente monocristalinos de excelente calidad y perfectamente caracterizados, de tal forma que los resultados obtenidos sean libres de toda ambigüedad. La síntesis de dichos cristales resulta difícil de llevar a cabo sin que se lleguen a presentar otras fases; de ahí el impedimento para poder observar una transición al estado superconductor limpia, y la expulsión total del flujo magnético.²⁹

Cabe mencionar que el crecimiento de monocristales del sistema 2201 es bastante complejo, especialmente por la química involucrada para la obtención de esta fase, así como también por la incongruencia existente en los puntos de fusión de los compuestos de partida; por ésto la mayoría de las técnicas convencionales para crecimiento de cristales no pueden ser aplicadas.^{30,31} Solamente es posible obtener resultados favorables a partir de métodos que involucran técnicas de flujo, para así obtener monocristales de un tamaño lo suficientemente grande; sin embargo, estos métodos acarrear algunos problemas experimentales tales como:

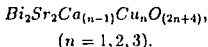
- La penetración de flujo dentro del cristal.
- Dificultad para remover los cristales obtenidos del flujo remanente sin que éstos se dañen.
- Tener un control suficientemente preciso de la relación molar Bi/Sr , que es crucial para las propiedades de transporte resultantes.

Los primeros estudios realizados en la familia de compuestos a base de *Bi* estuvieron a cargo de Michel³² y colaboradores. Ellos lograron incrementar la T_c del compuesto $La_{(2-x)}Sr_xCuO_{(4-y)}$, al agregarle una cierta cantidad de *Bi*. Esto los motivó a efectuar estudios exhaustivos sobre el sistema *Bi-Sr-Cu-O*. Michel y colaboradores descubrieron el primer compuesto superconductor dentro de este sistema. Originalmente se reportó

que tenía la estequiometría siguiente $Bi_2Sr_2Cu_2O_{(7+\delta)}$, con una estructura ortorrómbica; los valores encontrados para los parámetros de red de dicho compuesto son $a=5.32\text{Å}$, $b=26.6\text{Å}$ y $c=48.8\text{Å}$.³

Numerosos informes de datos cristalográficos sobre este compuesto, coinciden en que éste contiene un eje bastante largo ($c=26.6\text{Å}$), y una subcelda que presenta dos tipos de simetrías, ortorrómbica y tetragonal (Ver sección II.2 en el pág. 42); además es bien sabido que esta fase puede llegar a presentar varias superestructuras. A esta fase actualmente se le conoce como fase de *Raveau*, que fue caracterizada como una solución sólida con parámetros de red diferentes a los encontrados en un principio por Michel y colaboradores.

Posteriormente con los trabajos realizados por Maeda⁷ y colaboradores de superconductividad de alta temperatura de transición en el sistema *Bi-Sr-Ca-Cu-O*, se llegó a la identificación de por lo menos tres diferentes compuestos, pertenecientes a este sistema. La fase *2201* fue identificada como el primer miembro ($n=1$) de una familia de materiales superconductores con fórmula general:

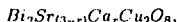


A los patrones de difracción de rayos X del sistema anterior, se les puede asignar los índices de Miller de acuerdo a estructuras primitivas tetragonales con el parámetro de red c incrementándose conforme el contenido de Ca y Cu aumenta.

Debido a la composición pronosticada por la serie homóloga anterior para $n=1$, a esta fase suele atribuírsele la estequiometría $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, aunque la mayoría de los autores afirman que dicho compuesto presenta una notable deficiencia en SrO . Esta deficiencia de SrO originalmente fue reportada por Roth,^{32,34} quien observó que la composición ideal, $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, representaba una nueva fase con un patrón de difracción de rayos X un tanto diferente al de la fase encontrada por Michel.

Los compuestos a base de *Bi* presentan características estructurales bastante peculiares; se encuentran constituidos por el apilamiento de estructuras tipo-perovskita alternando con estructuras distorsionadas del tipo sal de roca.^{7,35}

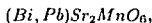
En esta familia de compuestos, Hazen ³⁶ y colaboradores identificaron al superconductor cuya estructura se encuentra constituida de dos planos de CuO ($n=2$). Subramanian ³⁷ encontró que este compuesto, conocido como la fase 2212, pertenece a una solución sólida con estequiometría:



en donde $0.4 < x < 0.9$. La estructura de dicho compuesto se encuentra formada por capas tipo perovskita en donde se localizan los dos planos de CuO y tres capas de $(Sr+Ca)$, contenidos en una subcelda tetragonal con parámetros de red $a=b=5.4\text{Å}$ y $c=30.8\text{Å}$. Esta fase contiene una periodicidad bastante amplia de aproximadamente 26Å a lo largo de la dirección y , ésto debido principalmente a los desplazamientos periódicos de los átomos de Bi ocurridos en las capas de $(BiO)_2$, y a las distorsiones de la red que se localizan dentro de cada una de las capas tipo-perovskita. A dichos desplazamientos periódicos se les conoce como modulación. La celda unitaria de la estructura modulada presenta una simetría ortorrómbica con parámetros de red $a=5.4\text{Å}$, $b=26\text{Å}$ y $c=30.8\text{Å}$, donde b es aproximadamente 4.8 veces el valor del parámetro de la subcelda tetragonal.

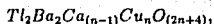
Por otra parte, la fase de alta T_c , ($n=3$) contiene capas tipo perovskita con tres planos de CuO y cuatro capas de $(Sr+Ca)$ contenidas en una subcelda tetragonal con parámetros de red $a=b=5.4\text{Å}$ y $c=37\text{Å}$. Esta fase está compuesta de una estructura altamente modulada, localizada dentro de una celda con simetría ortorrómbica y con parámetros de red $a=5.4\text{Å}$, $b=26\text{Å}$ y $c=37\text{Å}$. Este compuesto ha resultado difícil de sintetizar. Sin embargo, es posible obtener una fase bastante pura mediante la introducción de Pb en la celda, o también fundiendo parcialmente la muestra, e inclusive mediante tratamientos térmicos bajo una presión parcial de oxígeno baja. ³⁸

Debido a la existencia de una alta modulación en este tipo de materiales, ha resultado difícil de entender la naturaleza del enlace bismuto-oxígeno. Esta modulación estructural es debida a la inserción excesiva de oxígeno dentro de las capas de BiO . Compuestos isoestructurales a la fase 2201, tal como el compuesto



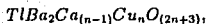
no muestran modulación ni la presencia de una superestructura.

Diversos trabajos realizados posteriormente, pudieron identificar a una nueva familia de compuestos, bastante similar a los compuestos a base de Bi. Estos materiales se encuentran formados por Tl, y presentan una fórmula general:



$$(n = 1, 2, 3).$$

Son varios los estudios realizados sobre estos compuestos, que pudieron revelar la existencia de una nueva familia de materiales, que a diferencia de la anterior, está constituida de una sola capa de óxido de talio, y en la cual es posible apilar hasta 4 planos de CuO. Dicha familia se representa por la fórmula: †



$$(n = 1, 2, 3, 4).$$

Finalmente, dentro de la familia de los bismuto-cupratos superconductores de alta T_c , existen varios informes acerca de observaciones experimentales de cierta tendencia que ofrece el Bi^{3+} a reemplazar los iones divalentes (Sr^{2+} y Ca^{2+}), sin que se logre observar el efecto inverso. ³¹ La dificultad encontrada por Remschnig y colaboradores para la cuantificación de las deficiencias de Sr^{2+} existentes en la fase de Ravau, $Bi_{(2+x)}Sr_{(2-x)}CuO_{(6+y)}$, corrobora los resultados anteriores.

Tomando en cuenta únicamente el tamaño de los iones involucrados en este sistema ($r_{Bi^{3+}} = 0.96 \text{ \AA}$ y $r_{Sr^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$), el ion Sr^{2+} también podría ocupar los sitios del Bi^{3+} . Sin embargo, debido a que el ion Sr^{2+} es bastante electropositivo, la probabilidad de que éste reemplace al ion Bi^{3+} en las capas de BiO es muy baja, pues el Bi^{3+} es un ion que posee una cantidad considerable de covalencia asociada a él. ³⁹ Además, la coordinación de los sitios donde se localizan los iones Bi^{3+} es de seis, mientras que donde se encuentran los iones Sr^{2+} y Ca^{2+} es de ocho. Por otra parte, cabe destacar que es más común encontrar al ion Bi^{3+} en sitios de coordinación ocho que en sitios de coordinación seis, hecho que podría explicar la alta tendencia del Bi^{3+} a ocupar los sitios de coordinación ocho donde se localiza el Sr^{2+} .

† Los compuestos análogos a base de Bi aún no han sido publicados.

A continuación, en la sección II.2, se describirá en forma un tanto más detallada las características más importantes que caracterizan a la fase 2201.

II.2 Sistema $Bi_2Sr_2CuO_6$.

Antes del descubrimiento de los nuevos óxidos superconductores de alta T_c , el sistema $Bi-Sr-Cu-O$ había recibido muy poca atención; la mayoría de los trabajos realizados eran enfocados principalmente al estudio de relaciones de fases y a la caracterización de la porción de dos componentes perteneciente al sistema ternario $Bi_2O_3-SrO-CuO$.

Sillen y Aurivillius⁴⁰ dedujeron la estructura del sistema binario que da lugar a la solución sólida $Bi_2O_3 \cdot xSrO$, para el intervalo de composiciones $x=0.14-0.25$. Levin y Roth delinearon las relaciones de fases para la región rica en Bi_2O_3 ($0-0.25SrO$) del sistema binario Bi_2O_3-SrO , usando difracción de rayos X de alta temperatura. Takahashi y colaboradores prepararon diferentes compuestos en el sistema $Bi_2O_3 \cdot SrO$ ($0-0.6SrO$), y demostraron que la solución sólida formada era un buen conductor iónico. Aplicando la técnica de difracción de rayos X, se pudo concebir la posibilidad de sintetizar nuevas fases con un contenido de $SrO > 0.5$, sin embargo, no se logró identificarlas. Guillermo y colaboradores utilizaron la técnica de difracción de rayos X de alta temperatura, y lograron completar el diagrama de fases del sistema Bi_2O_3-SrO .

Ellos lograron identificar 4 fases en la región rica en SrO : $Bi_2O_3 \cdot SrO$, $Bi_2O_3 \cdot 2SrO$, $Bi_2O_3 \cdot 3SrO$ y una solución sólida cercana a la composición $Bi_2O_3 \cdot 0.615SrO$. Cassedanne y Campelo presentaron un diagrama de fases para el sistema Bi_2O_3-CuO , e identificaron al compuesto $2Bi_2O_3 \cdot CuO$ cuyo patrón de difracción de rayos X es bastante similar al del sistema Bi_2O_3-CuO , para el cual se han reportado dos diferentes estructuras cristalinas. Así se lograron sintetizar y caracterizar los compuestos Sr_2CuO_3 , $SrCuO_2$ y $SrCu_2O_2$.

La fase 2201 fue descubierta por primera vez por Michel y sus colaboradores.⁴¹ Aunque en un principio se encontró que la estructura cristalina de este

compuesto era ortorrómbica (Ver sección II.1 en la pág. 38), posteriormente se observó que podía presentar una estructura tetragonal, constituida por diferentes capas de BiO y de perovskitas alternando en forma repetitiva a lo largo del eje z .⁴² Durante mucho tiempo se creyó que la fase descubierta por Michel⁵ y colaboradores, tenía la composición ideal $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, exhibiendo la transición al estado superconductor ("onset") ya sea en $7K$ o en $22K$, dependiendo de si la muestra era preparada con reactivos comerciales o bien con óxidos ultrapuros, respectivamente. Akimitsu y colaboradores, entre otros, corroboraron estos resultados al preparar diversas muestras alrededor de la composición $0.5Bi_2O_3 \cdot CuO \cdot SrO$. Ellos observaron la transición al estado superconductor ("onset") a una temperatura de $8K$ para las composiciones $Bi_2Sr_2Cu_{(1.33-4)}$ y $Bi_{1.1}Sr_{2.75}Cu_{4.25}$, así como también para las diferentes composiciones de la solución sólida $Bi_{(4-x)}Sr_{(2+x)}Cu_{1.33}$ ($x=0-2$).

Saggio y colaboradores mediante microscopía electrónica lograron identificar 4 compuestos ternarios: $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, $Bi_4Sr_3CuO_x$, $Bi_2Sr_7Cu_2O_y$ y una solución sólida $Bi_{(2.2-x)}Sr_{(1.8+x)}CuO_z$, con $x=0-0.08$. Posteriormente se confirmó que dicha solución sólida presenta comportamiento superconductor ($T_c=9K$) para la composición $x=0.08$. En la figura II.1 se presenta el diagrama ternario $BiO_{1.5} \cdot SrO \cdot CuO$, mostrándose las composiciones mencionadas con anterioridad.

Diversos trabajos realizados posteriormente,^{43, 44, 45, 46} demuestran que la composición real para la fase superconductor es muy cercana a la estequiometría $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, aunque con cierta deficiencia en Sr , hecho que puede ser corroborado mediante microscopía electrónica.

Algunos autores^{47, 48} mencionan que la fase no-estequiométrica es superconductor únicamente cuando el compuesto llega a tener un contenido máximo de SrO , aunque no existe evidencia de ello. La fase 2201 en realidad se encuentra constituida por una solución sólida de varios compuestos ternarios pertenecientes al sistema $Bi_2O_3 \cdot SrO \cdot CuO$, con un contenido de Sr que varía entre 1.7 y 1.9; cabe destacar que este compuesto únicamente exhibe superconductividad con un contenido de Sr de 1.9.⁴⁹ La estructura del compuesto 2201 se encuentra constituida por el apilamiento tridimensional de varios eslabones de $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$ a lo largo del eje c .⁴⁵ Cada uno de estos eslabones contiene una capa de CuO_2 rodeada en cada lado primera-

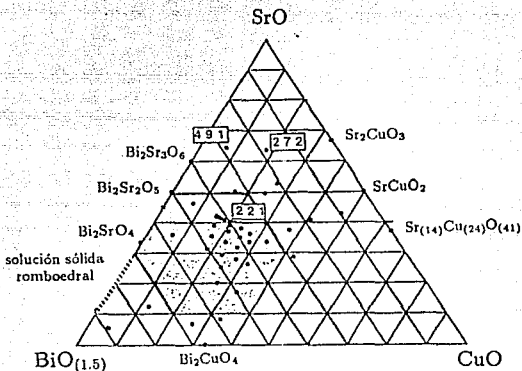
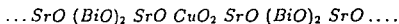


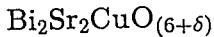
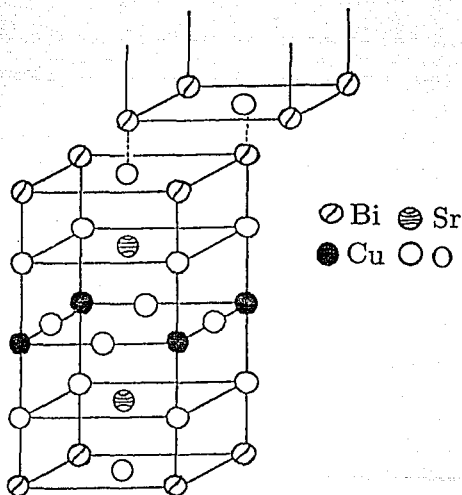
Figura II.1: Diagrama de fases del sistema ternario $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ en donde se muestra la composición ideal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+8)}$ así como también algunas otras composiciones de interés, cercanas a este compuesto. ⁴⁰

mente por una capa de SrO y posteriormente por una doble capa de Bi-O . Los eslabones adyacentes se encuentran compartiendo la doble capa de Bi-O . La distancia Bi-Bi es de 3.25\AA . ^{42,43} La fuerza con la que se encuentran unidos estos eslabones es relativamente baja, lo que le confiere al material un carácter parecido al de la mica. La secuencia de las capas a lo largo de la dirección z puede ser descrita de la siguiente manera:



En la figura II.2 se puede observar la estructura de la fase 2201 a base de bismuto. La doble capa con estructura del tipo sal de roca A_4O_8 que forma parte de este compuesto, se puede observar en la figura II.3.

Estudios sobre cálculos energéticos revelan que la banda correspondiente al bloque $6s$ perteneciente a la capa del tipo sal de roca, permanece por



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

$$T_c \simeq 10 \text{ K}$$

Figura II.2: Estructura del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$ (fase 2201), correspondiente al primer miembro $n=1$ de la familia de materiales a base de bismuto.

debajo de la energía de Fermi de la banda semillena x^2-y^2 calculada para la capa de CuO_2 del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$.⁵⁰

En la figura II.4 se muestra una caja rectangular que representa la banda del nivel energético 6s.

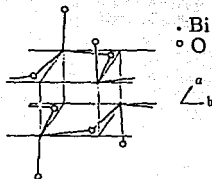


Figura II.3: Representación esquemática de la celda unitaria de la doble capa con estructura del tipo sal de roca, encontrada en el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$.⁵⁰

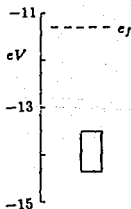


Figura II.4: Región energética conteniendo la banda del nivel energético 6s calculada para la capa Bi_4O_8 . La línea punteada representa el nivel energético de Fermi de la banda semillena x^2-y^2 calculada para la capa de CuO_2 del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$.⁵⁰

Este resultado significa que cada catión constitutivo de la capa con estructura del tipo sal de roca, contiene dos electrones ocupando el nivel energético

6s. Como consecuencia de ello es posible predecir un estado de oxidación 3+ para el ion Bi.

La adición de una o dos unidades de $CaCuO_2$ en medio de la capa de CuO_2 y la de SrO , produce la formación de las fases 2212 y 2223, respectivamente. Por otra parte, la alta modulación estructural encontrada en la fase 2201 a lo largo del eje b , cuyo origen es debido al contenido de oxígeno excesivo dentro de las capas de BiO , indica la presencia de una estructura con simetría monoclinica con parámetros de red $a = 24.473\text{\AA}$, $b = 5.4223\text{\AA}$ y $c = 21.9592\text{\AA}$, y $\beta = 105.401^\circ$.⁵¹

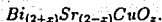
Esta estructura monoclinica fue confirmada por varios autores.^{42, 46} La periodicidad de la modulación estructural para este compuesto, es cercana a 5.⁵² El papel del oxígeno en este compuesto fue estudiado mediante difracción de rayos X en monocristales, y posteriormente fue confirmado por el descubrimiento de que la modulación en un manganato de bismuto isoestructural a la fase 2201, puede ser destruida o creada en forma reversible dependiendo de si se adiciona o remueve oxígeno.

Se han reportado diversos trabajos enfocados al estudio de la sustitución catiónica en la fase de *Raveau*, tanto en los sitios del Bi, del Sr o del Cu.^{53, 54, 55, 56, 57, 58} Todos estos trabajos se han efectuado asumiendo que las diferentes fases obtenidas presentan propiedades isoestructurales a la fase de *Raveau* no sustituida. Algunos de estos estudios han sido efectuados en forma sistemática en cuanto a lo que la preparación de muestras se refiere; así pues las fases obtenidas son de una notable pureza y presentan una estequiometría perfectamente caracterizada. Tales estudios y materiales, son de gran importancia para el mejor entendimiento de la relación que existe entre las propiedades estructurales y las de transporte eléctrico.

Por su parte, Tarascon⁵² y colaboradores han efectuado diversos estudios para tratar de determinar si existe alguna relación entre la superconductividad y la modulación en la fase 2201. Ellos estudiaron las propiedades físicas y químicas del sistema $Bi_{(2-x)}Pb_xSr_{(2-y)}La_yCuO_z$, encontrando que mediante esta doble sustitución catiónica, es posible destruir la modulación estructural, sin que con ello desaparezca la superconductividad. Así pues,

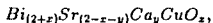
es posible afirmar que la modulación estructural no es un factor importante para que exista superconductividad.

La fase de *Raveau* es representada mediante la siguiente fórmula:



La fase de *Raveau* presenta ciertas diferencias con respecto a la composición estequiométrica ideal $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$.^{47, 51, 59, 60} La fase ideal exhibe un comportamiento eléctrico semiconductor, mientras que el compuesto con alto contenido de Sr, $Bi_{2.1}Sr_{1.9}CuO_{(6+\delta)}$, perteneciente a la fase de *Raveau*, es superconductor. Los patrones de difracción y las temperaturas de fusión son diferentes para ambos compuestos.

El compuesto $Bi_{2.1}Sr_{1.9}CuO_{(6+\delta)}$ presenta una $T_c=10K$ con el parámetro de red $c \approx 25 \text{ \AA}$. Esta fase puede llegar a formar una solución sólida bastante extensa por medio de la sustitución parcial de *Ca* por *Sr* según la siguiente estequiometría:⁶¹



con $0 < y \leq 0.45$ y $0.15 \leq x \leq 0.40$. Esta fase presenta una estructura tetragonal con parámetros de red $c=24.64 \text{ \AA}$ y $a=3.804 \text{ \AA}$. Es posible obtener dicha fase efectuando la reacción en un lapso de tiempo corto, aunque siguiendo este mecanismo cinético suele obtenerse una mezcla de fases, entre las que se encuentra principalmente *CuO*. Al incrementar el tiempo de reacción, la fase de *Raveau* desaparece, obteniéndose entonces la fase *2201* monoclinica. Esta fase es el resultado de la alta modulación estructural que existe en el compuesto.

Chakoumakos^{40, 62} y colaboradores también identificaron esta fase, y la nombraron como la fase "*2201-colapsada*" (collapsed *2201* phase).

La estructura modulada de la fase *2201* no es un oxicarbonato y presenta diferencias estructurales respecto a la fase *2201* de *Raveau*. Es un compuesto ternario muy cercano a la composición *2201* ideal, que tiene una simetría cristalina monoclinica, con grupo espacial $C2/m$ o Cm , y con parámetros de red $a=24.473 \text{ \AA}$, $b=5.422 \text{ \AA}$ y $c=21.959 \text{ \AA}$. Esta fase puede llegar a presentar deficiencias en *CuO* de hasta el 1%/mol.⁵¹

Tanto la fase de *Raveau*, como la fase "2201-colapsada", pueden distinguirse fácilmente una de otra por medio de sus patrones de difracción de rayos X. La fase de *Raveau* presenta un plano al que se le puede asignar un índice de Miller de (002) en una celda pseudotetragonal en aproximadamente $7.1-7.2^\circ 2\theta$ ($d=12.4-12.3\text{\AA}$) mientras que el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$ contiene el mismo plano desplazado en aproximadamente $7.5^\circ 2\theta$ ($d=11.8-11.7\text{\AA}$). Además la solución sólida o fase de *Raveau* siempre tiene un pico en aproximadamente $25.75^\circ 2\theta$ ($d\approx 3.457\text{\AA}$), mientras que en la fase "2201-colapsada" no aparece ningún pico en 25.75° , pero en cambio se localiza una señal en aproximadamente $26.75^\circ 2\theta$ ($d\approx 3.330\text{\AA}$) así como también otros picos entre 20° y $30^\circ 2\theta$, no encontrados en la fase de *Raveau* y a los que no se les puede asignar índices de Miller de la subcelda tetragonal.⁵¹

Al someter la muestra a tratamiento térmico, la primera fase que se logra formar es la solución sólida de *Raveau*. Conforme el tiempo transcurre, ésta va desapareciendo gradualmente mientras que la fase monoclinica se forma. La fase $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ aparece siempre en pequeñas cantidades. Varios experimentos efectuados a diferentes presiones parciales de oxígeno⁵² indican que una atmósfera rica en O_2 puro, puede llegar a reducir la cinética de formación de la fase monoclinica 2201 mientras que una ligera deficiencia en O_2 ($P_{\text{O}_2}\approx 0.1-0.15\text{ Torr}$), acelera la cinética de reacción para su formación.

Existen tres posibles razones por las cuales ocurre lo anterior:

- La fase 2201 de *Raveau* es termodinámicamente inestable bajo una presión parcial de oxígeno menor de 0.2bar.
- El SrCO_3 es estable y puede subsistir aún a altas temperaturas, y es muy difícil de ser descompuesto.
- Es factible la pérdida de Bi, a una temperatura de reacción relativamente baja, de 800°C , pues el Bi puede llegar a evaporarse a una temperatura de 700°C .

Masaki Kato⁵³ y colaboradores lograron obtener una fase pura del compuesto Bi-2201 con la relación catiónica estequiométrica, efectuando la reacción mediante presiones de oxígeno de hasta 30bar, sin que se presente la fase

"2201-colapsada". Sin embargo, si bien la muestra elaborada por Masaki Kato presenta un comportamiento metálico, no se llega a observar la transición al estado superconductor, aún trabajando a temperaturas cercanas al punto de licuefacción del *He*. Para corroborar su resultado, prepararon la muestra $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_y$. Este compuesto sí presenta superconductividad, aunque la fracción de la fase intrínseca superconductor dentro de él, es bastante pequeña. Con los resultados anteriores concluyeron que la superconductividad observada en el compuesto no-estequiométrico se debe al acoplamiento mediante enlaces débiles, entre diferentes fases superconductoras extrañas aún no identificadas.

Tal como fue mencionado con anterioridad, la presión de oxígeno ha demostrado ejercer una gran influencia en la síntesis de cupratos superconductores. Por ejemplo, $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{MgCu}_3\text{O}_8$ se prepara con una presión parcial de oxígeno baja (1% O_2/N_2) mientras que el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ se forma a presiones mayores.^{64, 65} Schneemeyer²⁹ y colaboradores encontraron que al sintetizar al compuesto $\text{Bi}_{(2+x)}\text{Sr}_{(2-y)}\text{CuO}_{(6+\delta)}$ en atmósfera de aire, éste únicamente es estable en un intervalo de composiciones en el que no se encuentra el compuesto superconductor ni tampoco el de composición estequiométrica ideal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$. También observaron que al incrementar la presión de oxígeno surgen fuertes alteraciones en el diagrama de fases cerca de la región donde se localiza la composición estequiométrica ideal (Ver figura II.1).

Es importante resaltar que las propiedades de transporte del sistema 2201 dependen en gran parte de la atmósfera en la cual se lleva a cabo la síntesis.³¹ Al someter las muestras a un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 , se obtienen compuestos con comportamiento semiconductor/aislante. Si se calientan las muestras en atmósfera de O_2 , se restablecen las propiedades metálicas. Remschig y colaboradores atribuyen estos cambios electrónicos a cambios en el contenido de oxígeno, hecho que corroboran mediante un análisis termogravimétrico (TGA).

CAPÍTULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL.

III.1 Introducción.

El *Bi-cuprato* superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$ ⁶, a la fecha no ha podido ser sintetizado con la composición estequiométrica requerida, sin que con ésto se presente una mezcla de diferentes fases, muchas de ellas desconocidas. Se han realizado numerosos trabajos para tratar de introducir cationes dentro de la estructura de la fase de *Raveau* ^{53,54} (Ver sección II.2 en la pág. 47).

Muchos de los trabajos realizados coinciden en que mediante dicha sustitución catiónica es posible obtener la fase de *Raveau* en alta pureza. Tales estudios resultan necesarios para lograr el mejor entendimiento de la relación que existe entre las propiedades estructurales y las propiedades de transporte en estos compuestos superconductores.

En los métodos de reacción al estado sólido es bien sabido que el factor cinético juega un papel muy importante en la síntesis de cerámicas superconductoras. Así pues, el tamaño de partícula es fundamental para el aumento o disminución de la velocidad de una reacción. Para el caso particular del *Bi-cuprato* superconductor 2201, el tiempo de reacción es determinante para la obtención de la fase deseada en un grado de pureza aceptable ya que, como

se vió en la sección anterior en la página 48, la fase *2201-colapsada* se forma a partir de la fase de *Raveau* conforme el tiempo de reacción aumenta.

III.1.1 Métodos de preparación.

Con el descubrimiento de superconductividad de alta T_c en materiales cerámicos policristalinos, se han efectuado numerosas investigaciones para lograr mejorar las técnicas de sinterizado, y así aumentar la calidad de los materiales. Son varios los métodos de síntesis que se han tratado de implementar para lograr disminuir el tiempo de reacción, disminuyendo el tamaño de partícula y aumentando la homogeneidad de las mezclas reaccionantes.

Uno de los métodos de síntesis más utilizado para la preparación de cerámicas superconductoras es la reacción directa en estado sólido. En dicho método los reactivos de los que se parte son molidos finamente añadiendo un disolvente volátil para facilitar el homogeneizado de la mezcla. El tamaño mínimo de partícula que se puede lograr alcanzar mediante dicho proceso de mezclado mecánico es del orden de $10\mu\text{m}$, por lo que el tiempo de sinterizado generalmente se prolonga, aún después de someter las muestras a presiones altas.

Entre las técnicas usadas para la preparación de sólidos policristalinos se encuentran los métodos denominados de coprecipitación, en los que se tiene como finalidad la precipitación simultánea de los iones metálicos involucrados, partiendo de una solución que contenga los iones de interés en condiciones de pH tales que la cuantitividad del proceso se vea favorecida.

Otro método de gran importancia es el de pirólisis de citratos. En este método los reactivos de los que se parte son disueltos en HNO_3 , se les adiciona ácido cítrico y la solución resultante se neutraliza agregándole NH_4OH , hasta lograr obtener un valor de pH de aproximadamente 6.8, condiciones en las cuales se forman los complejos citratos metálicos correspondientes, obteniéndose como subproducto NH_4NO_3 . Al calentar la mezcla a aproximadamente 230°C , el NH_4NO_3 , que es el producto de neutralización, se descompone exotérmicamente calcinando la mayor parte de la materia orgánica presente.

La importancia de dicho método radica en lograr obtener partículas de tamaño coloidal [†], además de que la homogeneidad de la mezcla de reacción es notable. Con ésto se garantiza que la reacción se efectúe dentro de un intervalo de tiempo bastante corto. Con el método de pirólisis de citratos es posible obtener fragmentos de tamaño coloidal cada uno de los cuales con la composición estequiométrica requerida.

III.1.2 Coloides. ^{**}

Una dispersión coloidal está compuesta de partículas divididas finamente suspendidas en un medio continuo. Las partículas mismas se denominan fase dispersa, o coloide, y el medio en el que se localizan es el medio dispersante. La dispersión coloidal se diferencia de una solución ordinaria por el tamaño de las partículas. El tamaño de las partículas en una solución coloidal es de 10^{-4} - 10^{-7} cm. Como las partículas son tan pequeñas, presentan una gran área por unidad de volumen. Así, los defectos de superficie se destacan, lo cual implica que el comportamiento de las dispersiones coloidales se interprete principalmente sobre la base de propiedades tales como la tensión superficial [‡].

El medio dispersante puede ser un sólido, un líquido o un gas y la fase dispersa puede ser sólida, líquida o gaseosa. (Los gases no pueden estar coloidalmente dispersos en gases.) Los tipos de dispersiones y sus nombres se indican en la tabla III.1. En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático de la fase 2201, efectuando una sustitución catiónica de Sr por Nd. A continuación se presenta la metodología de trabajo seguida para la síntesis y caracterización del sistema en estudio. El método de síntesis utilizado es el de pirólisis de citratos. Para la caracterización de las muestras desde el punto de vista de sus propiedades estructurales, se usó el método de difracción de rayos X por la técnica de polvos. Las propiedades de transporte se determinaron mediante medidas de resistencia eléctrica versus la temperatura. Las propiedades superconductoras se obtuvieron realizando medidas

[†]El tamaño de un fragmento coloidal es del orden de 100nm.

[‡]La tensión superficial de un líquido se describe como la energía requerida para aumentar la superficie en 1cm^2 , resultado de la interacción entre fuerzas intermoleculares.

Tabla III.1: Tipos de dispersión coloidal.

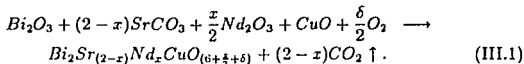
Medio dispersante	Fase dispersa		
	Gas	Líquido	Sólido
Gas	-	Niebla	Humos
Líquido	Espuma	Emulsión	Suspensión
Sólido	Espuma sólida	?	Suspensión

de susceptibilidad magnética versus la temperatura.

III.2 Síntesis.

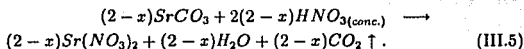
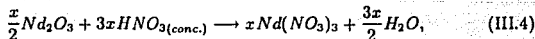
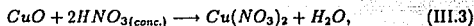
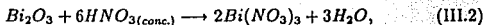
Se utilizaron los siguientes reactivos: $SrCO_3$ (99.996%, Apl. engineered materials, inc.), Bi_2O_3 (99.99%, Anderson physics laboratories, inc.), CuO (99.0%, Baker analyzed), y Nd_2O_3 (99.99%, Anderson physics laboratories, inc.). Estos reactivos presentan una toxicidad moderada (Ver el apéndice A, en la página 82).

El $CaCO_3$ se sometió a una temperatura de $250^\circ C$ durante 12hrs. para secarlo antes de ser pesado, ya que éste presenta propiedades higroscópicas. El Nd_2O_3 fue calentado a una temperatura de $500^\circ C$ para eliminar la posible formación del oxo-carbonato correspondiente. Los reactivos fueron pesados en cantidades estequiométricas según lo requiere la siguiente expresión química:



Las cantidades resultantes normalizadas para un peso total de muestra de 8g se muestran en la tabla III.2. Una vez que los reactivos fueron pesados de acuerdo a las cantidades requeridas según las diferentes composiciones estequiométricas, éstos fueron transferidos a un vaso de precipitados de 250 ml. Dichos reactivos se hicieron reaccionar con aproximadamente 40 ml. de HNO_3 (dil.50%), calentando bajo agitación constante durante

20min. Las reacciones efectuadas en solución acuosa se representan por las ecuaciones químicas mostradas a continuación:



A continuación se le adicionó a las diferentes soluciones, ácido cítrico dihidratado (99.93%, Baker analyzed) con un 10% de exceso respecto a la cantidad estequiométrica requerida, para cada una de las composiciones (x) en estudio. Las soluciones resultantes fueron calentadas durante 15min. Posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente, y se procedió a su neutralización mediante la adición de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{conc.})}$ hasta lograr obtener un pH en las soluciones de aproximadamente 6.8.

A dicho valor de pH se encuentran formados los citratos de los iones metálicos correspondientes, obteniéndose como producto de la neutralización al NH_4NO_3 , que es el reactivo usado como agente pirolizante gracias a la propiedad que posee de lograr una ignición espontánea arriba de aproximadamente 260°C . Las ecuaciones químicas de formación de los complejos citratos correspondientes se muestran a continuación:

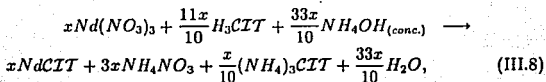
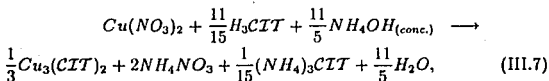
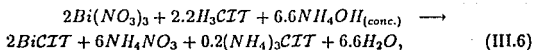
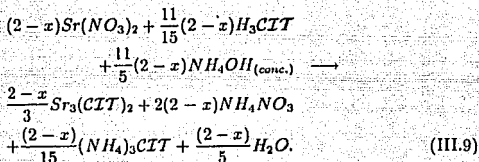


Tabla III.2: Cantidades estequiométricas requeridas de reactivos para la síntesis de la serie de compuestos: $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$.

Composición x	Bi_2O_3 (g)	CuO (g)	$SrCO_3$ (g)	Nd_2O_3 (g)	Acido cítrico ^a (g)
0	4.4338	0.7569	2.8093	-	8.8030
0.1	4.4230	0.7550	2.6623	0.1597	8.8550
0.2	4.4122	0.7531	2.5161	0.3186	8.9064
0.3	4.4014	0.7513	2.3705	0.4768	8.9575
0.4	4.3907	0.7495	2.2257	0.6341	9.0084
0.5	4.3801	0.7477	2.0815	0.7907	9.0590
0.55	4.3748	0.7468	2.0097	0.8687	9.0843
0.6	4.3695	0.7459	1.9380	0.9466	9.1095
0.7	4.3590	0.7441	1.7952	1.1017	9.1596
0.8	4.3485	0.7423	1.6532	1.2560	9.2095
0.9	4.3380	0.7405	1.5118	1.4097	9.2592
1	4.3277	0.7387	1.3710	1.5626	9.3086
1.1	4.3173	0.7370	1.2310	1.7147	9.3578
1.2	4.3071	0.7352	1.0916	1.8661	9.4068
1.3	4.2968	0.7335	0.9529	2.0168	9.4556
1.4	4.2866	0.7318	0.8148	2.1668	9.5041

^aEl peso del ácido cítrico mostrado en esta tabla, se encuentra con un 10% de exceso respecto al necesario estequiométricamente.



en donde $H_3CIT = HOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$ = ácido cítrico monohidratado.

Las soluciones resultantes son translúcidas y de color azul oscuro. Cada una de las soluciones fue transferida a un vaso de precipitados de 4 litros, y fue calentada a ebullición durante aproximadamente 1 hora.

Transcurrido este tiempo de calentamiento y conforme procedía la etapa de evaporación de H_2O , fue posible advertir un aumento considerable en la tensión superficial de la solución, hecho que se manifestó mediante la formación de un gel (La definición de gel se dió en la sección III.1.2 en la página 52 del presente capítulo.) que conforme iba perdiendo H_2O , producía una espuma de aproximadamente 5 veces el volumen inicial de la solución.

Con la formación de la espuma se dió por terminado el proceso de evaporación, y se procedió a elevar la temperatura del sistema con el fin de que se llevara a cabo la pirólisis de los citratos metálicos correspondientes. Al aumentar la temperatura ocurrió en forma espontánea y violenta la descomposición exotérmica del NH_4NO_3 a gases de NO_x y NH_3 . En dicha reacción se consumió la mayor parte de la materia orgánica presente.

Para lograr una mayor homogeneidad en el producto de reacción, los polvos resultantes de la pirólisis se transfirieron a un mortero de ágata y fueron molidos.

Posteriormente esta mezcla se colocó en un crisol de alúmina, y se sometió a calentamiento a una temperatura de aproximadamente $400^\circ C$ en atmósfera de aire durante 12 hrs., con el fin de que cualquier fragmento de materia orgánica remanente fuera consumida en su totalidad.

Una vez finalizado el proceso de pirólisis y calcinación de las diferentes muestras en estudio, éstas fueron nuevamente molidas en un mortero de ágata y divididas en tres porciones; los polvos fueron empastillados bajo una presión de aproximadamente 5tons., para efectuar el proceso de sinterizado de las mismas en atmósfera de oxígeno, aire y argón, durante 12hrs., usando alúmina como soporte de las muestras. La sinterización en atmósfera de oxígeno se realizó a una temperatura de 800°C, mientras que el sinterizado en atmósfera de aire y argón se efectuó a 815°C y 830°C, respectivamente.

La temperatura de la mufla se monitoreó usando un termopar externo *chromel-allumel* conectado a un multímetro marca *OMEGA* modelo 650/660 previamente calibrado, con precisión $\pm 0.1^\circ\text{C}$; esto es muy importante ya que de no registrarse correctamente el valor de la temperatura de las muflas, existe la posibilidad de que las muestras se fundan.

Los resultados obtenidos de la caracterización se muestran en el capítulo IV en la página 60. A continuación se presentan las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.

III.3 Caracterización.

III.3.1 Propiedades estructurales

La técnica utilizada para analizar los productos obtenidos desde el punto de vista de sus propiedades estructurales, es la difracción de rayos X por el método de polvos. Dicha técnica permite identificar cualitativamente las fases superconductoras cristalinas, para determinar si se trata de muestras puras ó bien de una mezcla de varias fases.

Las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata, y fueron analizadas en un difractómetro marca *SIEMENS D-500*, con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$, diseñado para proveer alta resolución. El análisis se realizó en el intervalo 2θ de 2° - 70° . Los difractogramas resultantes fueron comparados con dos difractogramas teóricos. El difractograma correspondiente a la

fase *2201-ideal* se generó mediante el programa *LAZY-PULVERIX*, y el de la fase *2201-colapsada* se obtuvo de la literatura.⁴⁰

Las medidas de los parámetros de red se realizaron por el método del estándar interno, utilizando *KCl* como muestra patrón.

III.3.2 Propiedades superconductoras y de transporte.

Las propiedades de transporte fueron determinadas por medio de medidas de resistencia eléctrica *versus* la temperatura usando la técnica de 4 puntas, utilizando pintura de plata marca *Electrodag 915-High Conductivity Paint-Acheson Colloids Company.*, para pegar contactos en las muestras. Se trabajó con un puente de baja resistencia *Barras-Provence* y sensibilidad de $10^{-7} \Omega$ y un termopar de *Au-Fe-Constantan*, calibrado con una precisión de $\pm 0.01 K$. Se utilizó un crióstato de ciclo cerrado, conectado a una microcomputadora *HP-9845B* la cual almacena los datos obtenidos, procesándolos automáticamente para obtener las curvas de resistencia *versus* la temperatura correspondientes.

También se realizaron medidas de susceptibilidad magnética *versus* la temperatura en el intervalo de temperatura de $2K-90K$, utilizando para ello un 'Sistema para medición de propiedades magnéticas' completamente automatizado, marca *Quantum Design* conectado a una microcomputadora *HP-150*. Se observaron dos tipos de efectos magnéticos:

- Meissner
- Shielding.

El efecto *Meissner* se refiere a la medida de las propiedades magnéticas enfriando en presencia de un cierto campo magnético de valor conocido. El blindaje o *Shielding* por su significado en inglés se refiere a la medida de propiedades magnéticas enfriando en ausencia de campo magnético. Tal comportamiento tiene que ver con las corrientes de apantallamiento que surgen debido al diamagnetismo.

Experimentalmente, las muestras fueron enfriadas a una temperatura de $2K$ en ausencia de campo magnético, posteriormente se le aplicó el campo magnético requerido, y la medida de las propiedades magnéticas del material se realizaron calentando el sistema. Al comportamiento resultante se le denomina blindaje (*Shielding*). Una vez alcanzada la temperatura de $90K$, las propiedades magnéticas se midieron nuevamente, pero esta vez enfriando al sistema. A este efecto se le denomina *Meissner*.

Se calculó el porcentaje de material superconductor contenido en las muestras, de acuerdo a las medidas de efecto *Meissner*. El valor de densidad tomado, fue considerado de un 40% del valor calculado mediante medidas de parámetro de red.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV.1 Introducción.

En el presente capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos al caracterizar las diferentes muestras sintetizadas. El capítulo se divide en tres secciones que contienen las propiedades estructurales, las propiedades de transporte eléctrico, y las propiedades magnéticas, respectivamente. Se siguió la metodología de trabajo descrita en el capítulo anterior (Ver página 50.).

IV.2 Propiedades estructurales.

Analizando los diferentes difractogramas presentados en la figura IV.3, se puede apreciar que el uso del método de pirólisis de citratos facilita la formación de la fase *2201*. El tiempo en el que se efectuó la etapa de sinterización, se realizó en un período de de tan solo *12hrs.*, impidiéndose así que la fase *2201* se transformara en su totalidad a la fase *2201-colapsada*. Se hicieron varias pruebas para tratar de purificar la fase obtenida mediante tratamientos térmicos adicionales. Se observó que aún y cuando la temperatura de reacción empleada en tratamientos térmicos subsecuentes era menor

Tabla IV.1: Parámetros de red de la estructura tetragonal del sistema: $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+6)}$.

Composición (x)	Parámetro $a=b(\text{Å})$	Parámetro $c(\text{Å})$
0	3.860	24.641
0.1	3.862	24.450
0.2	3.860	24.445
0.3	3.794	24.415
0.4	3.794	24.197
0.5	3.804	24.133
0.55	3.778	24.108
0.6	3.760	24.080
0.7	3.750	23.990
0.8	3.733	23.889
0.9	3.685	23.890
1	3.685	23.751
1.1	3.677	23.660
1.2	3.660	23.534
1.3	3.642	23.501
1.4	3.624	23.358

^aAunque aquí únicamente se muestran los parámetros de red de los compuestos tratados en atmósfera de oxígeno, cabe destacar que los correspondientes a tratamientos en atmósfera de aire y argón, no presentan variación alguna en dichos parámetros.

Tabla IV.2: Volumen de la red en el sistema: $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+6)}$.

Composición (x)	Volumen (Å^3)
0	367.138
0.1	364.632
0.2	364.169
0.3	351.483
0.4	348.206
0.5	349.160
0.55	344.130
0.6	340.433
0.7	337.287
0.8	332.826
0.9	324.443
1	322.583
1.1	319.839
1.2	315.185
1.3	311.783
1.4	306.680

a la utilizada en el primer período de sinterización, la fase 2201 se modificaba dando lugar a la aparición de diferentes picos adicionales en los difractogramas. Tomando en cuenta la posición de dichos picos y comparando estos difractogramas con los difractogramas teóricos, se pudo advertir la presencia de la fase 2201-colapsada, inclusive en el segundo tratamiento térmico adicional. Los difractogramas teóricos se muestran en la figura IV.3 incisos (e) y (f).

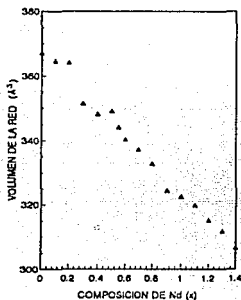


Figura IV.1: Volumen de la red como una función de la composición (x) de Nd .

La adición de Nd como sustituyente de Sr en este compuesto, provoca la estabilización de la fase 2201, tal como se puede observar en la figura IV.3. Se encontró que con una baja concentración de Nd , es decir con una concentración $x=0.1, 0.2, 0.3$, se logra disminuir la intensidad de los picos pertenecientes a la fase 2201-colapsada (Ver figura IV.3-(b)). Con una concentración de Nd mayor o igual a $x=0.4$, y hasta $x=1.4$ [†] la fase 2201-colapsada desaparece, estabilizándose la fase 2201 (Ver figura IV.3-(c),(d)).

[†]Esta es la concentración máxima que se utilizó en el presente trabajo, y no se observó la destrucción de la solución sólida.

Este comportamiento puede ser explicado en función de un aumento en la presión química de oxígeno dentro del material. Tal presión es ejercida por el ion Nd , que además de ser un elemento con valencia mayor a la del Sr , posee también un radio iónico menor.

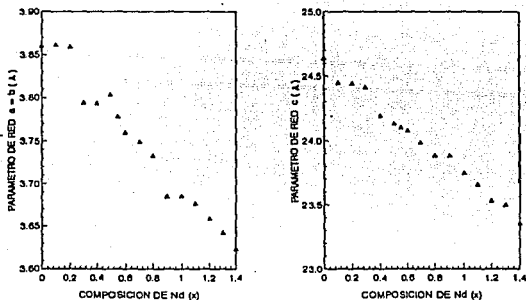


Figura IV.2: Parámetros de red como una función de la composición (x) de Nd .

Los difractogramas de las muestras tratadas en atmósfera de aire y argón, fueron comparados con los difractogramas de las muestras tratadas en oxígeno y no se observó ningún tipo de cambio en la estructura cristalina del compuesto. Se efectuaron medidas de parámetros de red, y se observó que los valores obtenidos son independientes de la atmósfera usada en la etapa de sinterización. Sin embargo, se pudo apreciar que los parámetros de red, tanto el c como el $a=b$, disminuyen conforme la concentración de Nd (x) aumenta (Ver tabla IV.1), tal como se puede apreciar en la figura IV.2. Este hecho podría corroborar un aumento en la presión química de oxígeno dentro del compuesto.

Cabe mencionar que las curvas de parámetros de red como función de la composición x de Nd , presentadas en la figura IV.2, muestran una cierta

discontinuidad; ésto se debe a errores experimentales que pudieron llevarse a cabo durante la etapa de caracterización e inclusive en la etapa de síntesis, sin embargo, es posible observar en ellas la tendencia a aumentar el parámetro de red a medida que la concentración de *Nd* disminuye.

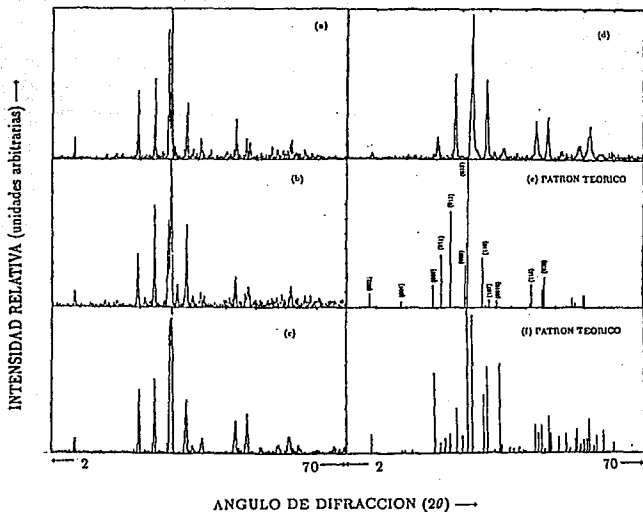


Figura IV.3: Difractogramas de la solución sólida cuya estequiometría es $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(8+\frac{x}{2}+\delta)}$, obtenidos mediante sinterización en atmósfera de oxígeno. Los compuestos mostrados son los siguientes: (a) $x=0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.5$, (d) $x=1.4$. También se presentan los patrones teóricos: (e) fase 2201, (f) fase 2201-colapsada.

Al observar la tabla IV.2 y la figura IV.1, se puede notar como disminuye el volumen de la celda unitaria a medida que se incrementa el contenido de *Nd*. Este comportamiento es hasta cierto punto esperado, si se toma en consideración la diferencia de radio iónico existente entre el ion Sr^{2+} 1.33Å, y el ion Nd^{3+} 1.08Å.

IV.3 Propiedades de transporte eléctrico.

Las medidas de resistencia eléctrica *versus* la temperatura en el sistema estudiado, muestran que estos compuestos presentan una fuerte tendencia a mostrar carácter metálico a medida que la cantidad de oxígeno presente durante la etapa de sinterización, aumenta. Así pues, las muestras sinterizadas en atmósfera de argón, presentan un gran aumento en su resistencia eléctrica conforme la temperatura baja, respecto a las muestras sinterizadas en atmósfera de aire y de oxígeno (Ver figuras IV.4-IV.7).

En la figura IV.4 inciso (a) se describe el comportamiento eléctrico del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{(6+\delta)}$, y se puede observar que la muestra tratada en atmósfera de oxígeno exhibe comportamiento metálico. En la siguiente sección se verá que las medidas de susceptibilidad magnética realizadas en esta muestra, indican la presencia de un 0.002% de material superconductor. Para este material, tanto la muestra tratada en atmósfera de aire como la tratada en atmósfera de argón, ambas presentan comportamiento aislante.

Los compuestos con una concentración de *Nd* mayor de $x=0.9$, son aislantes aún después de ser sinterizados en atmósfera de oxígeno (Ver la figura IV.6, incisos (c) y (d), y la figura IV.7, incisos (a)-(d)). La muestra con concentración de *Nd* de $x=0.8$ presenta un comportamiento eléctrico aislante aunque tal como se discutirá en la siguiente sección, las medidas de susceptibilidad magnética efectuadas en este compuesto, indican la presencia de una pequeña cantidad de material superconductor (0.024%).

En las medidas de resistencia eléctrica *versus* la temperatura, no fue posible alcanzar un valor de temperatura lo suficientemente pequeño como para trabajar por debajo de la T_c de los materiales superconductores, por lo que

el estado superconductor no pudo ser detectado mediante medidas de resistencia eléctrica. Ya que las medidas reportadas en este trabajo no son de resistividad eléctrica, no se puede concluir respecto a los valores de resistencia encontrados; así pues, para una misma composición a una temperatura determinada, no es posible discutir acerca del efecto que tiene el oxígeno en la disminución o aumento de la resistencia eléctrica, sino que únicamente se puede afirmar que el oxígeno provoca que la resistencia disminuya con mayor rapidez al bajar la temperatura.

En la figura IV.4 inciso (d), se puede observar que para las muestras sintetizadas en atmósfera de aire y de oxígeno, la resistencia eléctrica de los materiales disminuye en forma lineal a medida que disminuye la temperatura hasta aproximadamente $30K$, temperatura a partir de la cual la resistencia eléctrica del material comienza a disminuir con mayor rapidez. Al efectuar medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en la muestra tratada en oxígeno, se observa un comportamiento paramagnético, lo que nos indica que este material no presenta propiedades superconductoras.

Sin embargo, como se verá más adelante en la sección IV.4, a partir de $x=0.4$, las muestras comienzan a ser superconductoras, por lo que el comportamiento eléctrico descrito con anterioridad para la muestra con concentración de Nd de $x=0.3$, puede ser debido a que esta muestra establece la frontera en composición, entre un material aislante y otro superconductor.

En la figura IV.5 incisos (a)-(d), se puede observar que las muestras tratadas en atmósfera de oxígeno, exhiben comportamiento metálico, y al alcanzar un valor de temperatura de aproximadamente $30K$, se observa que la resistencia eléctrica del material disminuye con mayor rapidez a medida que baja la temperatura. Las medidas efectuadas de susceptibilidad magnética indican la presencia de una cierta cantidad de material superconductor.

Debido a esto, tal comportamiento eléctrico nos indica que la transición al estado superconductor tiene inicio en aproximadamente $30K$ ("onset"). Las muestras tratadas en atmósfera de aire, aunque presentan comportamiento aislante, al alcanzarse un valor de temperatura de aproximadamente $30K$, se observa una disminución en la resistencia eléctrica a medida que disminuye la temperatura.

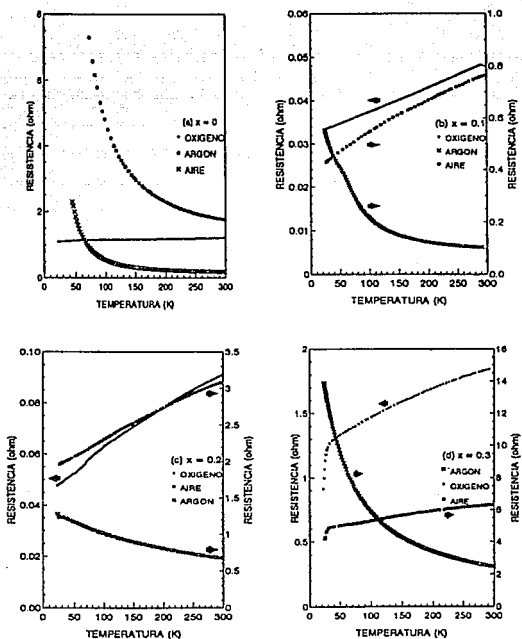


Figura IV.4: Medida de la resistencia eléctrica versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$ y (d) $x=0.3$.

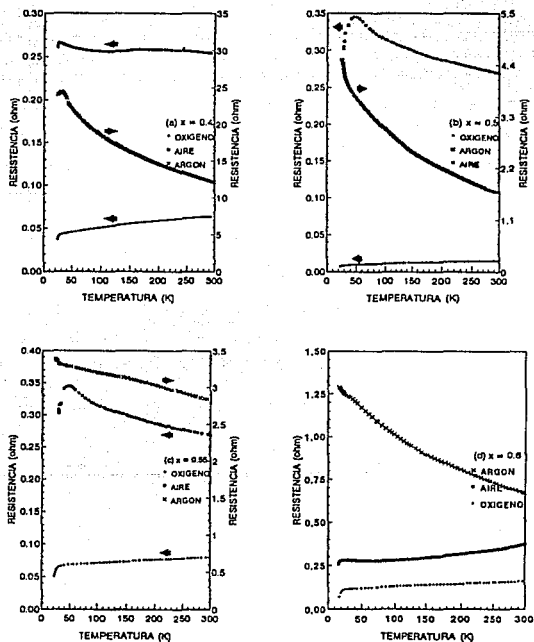


Figura IV.5: Medida de la resistencia eléctrica versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(8+\frac{x}{2}+i)}$: (a) $x=0.4$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.55$ y (d) $x=0.6$.

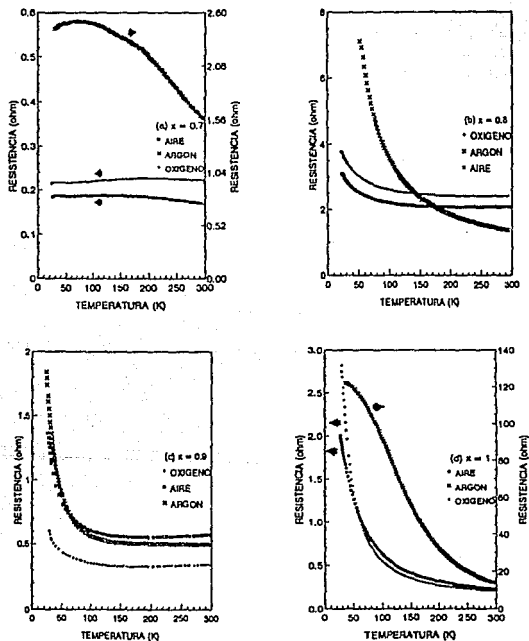


Figura IV.6: Medida de la resistencia eléctrica versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(1-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0.7$, (b) $x=0.8$, (c) $x=0.9$ y (d) $x=1$.

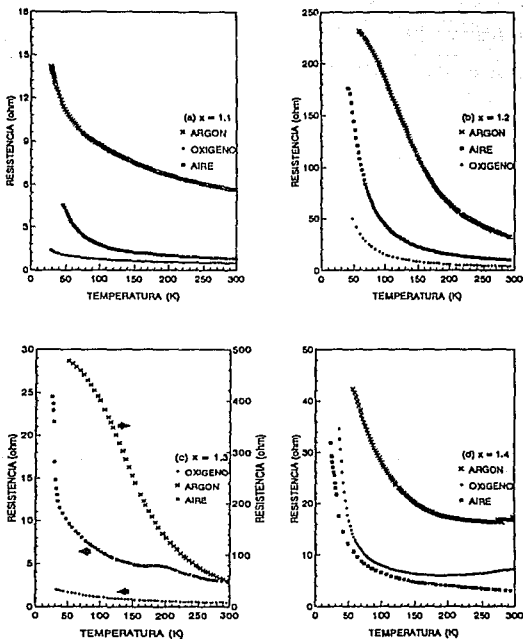


Figura IV.7: Medida de la resistencia eléctrica versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=1.1$, (b) $x=1.2$, (c) $x=1.3$ y (d) $x=1.4$.

Por otra parte, en la figura IV.6, inciso (a), se observa que la muestra tratada en atmósfera de argón, en el intervalo de temperatura de $300K-200K$, aumenta su resistencia eléctrica en forma lineal, a medida que disminuye la temperatura. Al bajar de $200K$ a $100K$, se puede observar que este aumento es menos pronunciado; en el intervalo de temperatura de $100K-50K$, la resistencia eléctrica permanece prácticamente constante, y finalmente por debajo de $50K$ se observa que la resistencia eléctrica disminuye a medida que la temperatura del sistema baja. Las medidas efectuadas de susceptibilidad magnética indican la presencia de un 0.043% de material superconductor.

En la figura IV.6 inciso (b) se puede observar que la muestra cuya composición de Nd es de $x = 0.8$, presenta comportamiento aislante. Dicho comportamiento se pronuncia con el uso de argón en la etapa de sinterización. Sin embargo las medidas de susceptibilidad magnética indican la presencia de un 0.024% de material superconductor en esta muestra.

IV.4 Propiedades magnéticas.

Las medidas de susceptibilidad magnética versus la temperatura realizadas en esta familia de compuestos, indica la presencia de trazas de material superconductor. Para el caso del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$, se obtuvo un porcentaje de material superconductor de tan solo el 0.002% , tal como se puede observar en la figura IV.8, inciso (a); la temperatura crítica observada en dicho compuesto es de $7.74K$.

Los compuestos con $0.1 \leq x \leq 0.3$ no presentan comportamiento superconductor. La muestra con $x=0.1$ experimenta un comportamiento bastante peculiar: es diamagnética en la medida del blindaje (*Shielding*) en el intervalo de temperatura de $18.42K-42.11K$. Por debajo de $18.42K$ y arriba de $42.11K$ la muestra se vuelve paramagnética. Sin embargo, en la medida de *Meissner*, no se observa comportamiento diamagnético en ningún intervalo de temperatura. Esto puede ser debido a la presencia de una fracción de material superconductor extremadamente pequeña.

En la tabla IV.3 se puede observar que la fracción más grande de material

superconductor encontrada en este sistema, corresponde al compuesto cuya composición de Nd es $x=0.5$. El porcentaje de material superconductor encontrado es de únicamente el 3.566%. La T_c de este compuesto es de 20.80K.

Vale la pena comentar el hecho de que la composición con $x=0.5$, presenta un porcentaje de material superconductor muy por arriba de las otras composiciones; al respecto observando la figura IV.9 inciso (b) se puede claramente apreciar que existen dos fases superconductoras, la primera alrededor de 20K, y la segunda a una temperatura más baja del orden de 10K.

Tabla IV.3: Porcentaje de material superconductor y T_c encontrados en la serie de compuestos: $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$.

Composición (x)	Peso molecular (g/mol)	Volumen (\AA^3)	T_c	% Material superconductor
0	752.740	367.138	7.74	0.002
0.4	775.388	348.206	22.50	0.220
0.5	781.050	349.159	20.80	3.566
0.55	783.881	344.130	17.50	0.297
0.6	786.712	340.433	15.63	0.054
0.7	792.374	337.287	13.13	0.043
0.8	798.036	332.826	6.49	0.025

La razón de tanto la coexistencia de las dos fases, como el hecho de una mayor proporción de material superconductor es indicativo de una composición óptima o privilegiada en la cual el proceso físico que da lugar al estado superconductor se ve favorecido. La razón de este comportamiento se desconoce, sin embargo también ha sido observado en otras cerámicas superconductoras.

Nótese que las curvas de resistencia eléctrica *versus* temperatura, presentan para esta misma composición un comportamiento de la forma RT^N , con $N = 1$, comportamiento anómalo considerando que un metal normal tiene

un comportamiento enteramente diferente en el cual el exponente varía desde $N = 3$, hasta $N = 6$ dependiendo de la región en donde se observe la gráfica.

Esta característica en estos nuevos sistemas superconductores ha sido asignada a un comportamiento "*sui generis*", que marca algunas de las notables diferencias en estos materiales cerámicos.

Al observar la misma figura IV.9 inciso (b), se encuentra que los valores de susceptibilidad magnética obtenidos para el compuesto con concentración de Nd de $x = 0.5$, permanecen con un valor de *cerro* por encima de la T_c . A este respecto, las demás composiciones estudiadas en este sistema en las que se pudo encontrar superconductividad, presentan un aumento en los valores de susceptibilidad magnética por encima de la T_c , y a medida que la temperatura continúa en aumento, los valores de susceptibilidad magnética disminuyen.

En la tabla IV.3 es factible apreciar que en el sistema estudiado, las muestras cuyas concentraciones de Nd son $x=0, 0.4, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8$, todas ellas contienen un porcentaje de material superconductor menor al 1%.

La presencia de una cantidad mínima de material superconductor en este tipo de compuestos, fue explicada por Masaki Kato⁹³ y colaboradores (Ver sección II.2 en la página 48). Él propuso que la superconductividad observada en la fase 2201, es debida al acoplamiento mediante enlaces débiles, entre diferentes fases superconductoras aún no caracterizadas.

La temperatura crítica máxima observada, fue para el compuesto cuya concentración de Nd es $x=0.4$ ($T_c=22.5K$), aunque la cantidad de material superconductor representa únicamente el 0.223% del total de la muestra. A partir de esta concentración la T_c disminuye conforme la composición (x) de Nd disminuye, teniéndose así para $x=0.8$, la temperatura crítica menor ($T_c=6.49K$). El porcentaje de material superconductor se obtuvo haciendo uso de las medidas de efecto *Meissner*, y fue calculado de la siguiente manera:

$$\%Superconductividad = (0.4) \frac{\chi M 100}{4\pi V N_A}$$

en donde:

χ = susceptibilidad magnética (emu/g),

\mathcal{M} = peso molecular (g/mol),

\mathcal{V} = volumen de la celda (cm^3),

$N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ (partículas/mol),

$-\frac{1}{4\pi}$ = Valor ideal de susceptibilidad (emu/cm^3).

El factor de 0.4, indica que el valor real de la densidad de la muestra representa tan solo el 40% de la densidad ideal.

Cabe mencionar que las curvas resultantes de las medidas de "blindaje" y de "Meissner", efectuadas en muestras paramagnéticas, coinciden una con otra. (Ver las figuras IV.8 (c)-(d), IV.10 (c)-(d), IV.11 (a)-(d).)

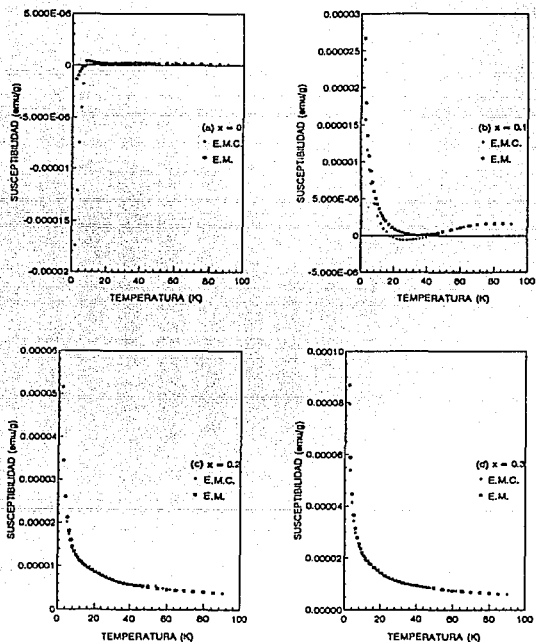


Figura IV.8: Susceptibilidad magnética versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\delta)}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno.

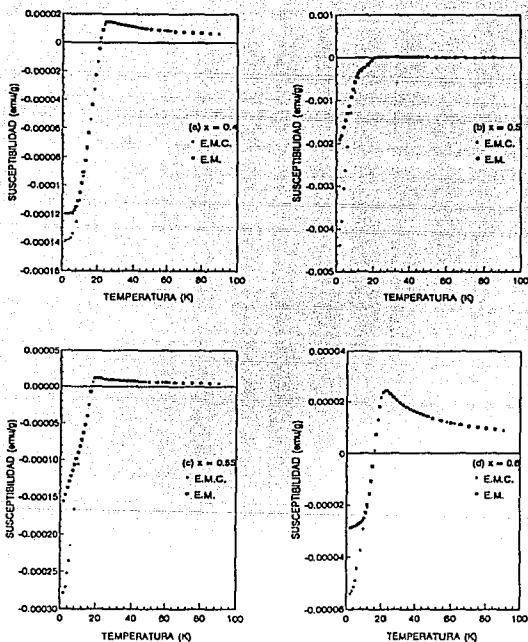


Figura IV.9: Susceptibilidad magnética versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{5}{2}+x)}$: (a) $x=0.4$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.55$, (d) $x=0.6$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno.

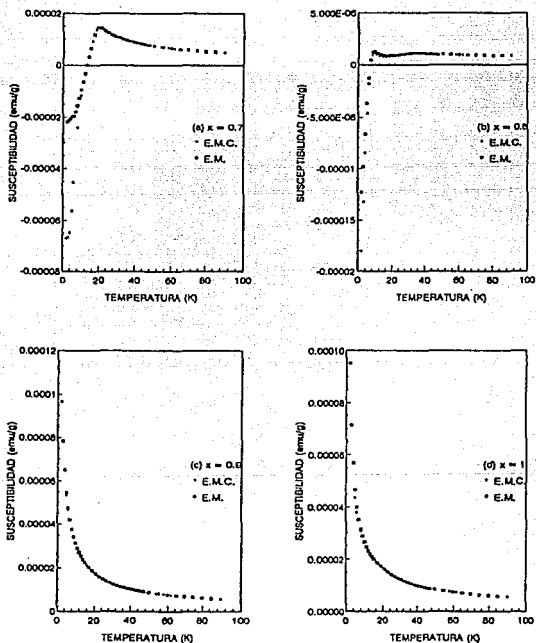


Figura IV.10: Susceptibilidad magnética versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(8+\frac{x}{2}+\delta)}$: (a) $x=0.7$, (b) $x=0.8$, (c) $x=0.9$, (d) $x=1$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno.

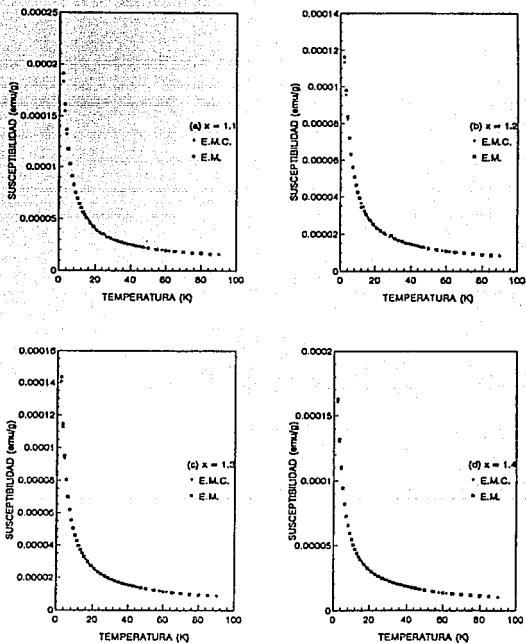


Figura IV.11: Susceptibilidad magnética versus la temperatura en la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{7}{2}+\delta)}$: (a) $x=1.1$, (b) $x=1.2$, (c) $x=1.3$, (d) $x=1.4$. Dichas muestras fueron tratadas en atmósfera de oxígeno.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.

De los resultados presentados y discutidos con anterioridad es posible concluir lo siguiente:

- El método de pirólisis de citratos ofrece una gran ayuda para la síntesis de la serie de compuestos $Bi_2Sr_{(2-x)}Nd_xCuO_{(6+\frac{x}{2}+\delta)}$ ($x=0, 0.1, \dots, 1.4$), pues como fue discutido con anterioridad la reacción de sinterización ocurre en tan solo 12hrs.
- No es posible obtener la fase 2201 del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$ sin que con éste se presenten trazas de la fase 2201-colapsada.
- El incremento en el tiempo de reacción provoca la desaparición casi en su totalidad de la fase 2201 ya que ésta se transforma en la fase 2201-colapsada, por lo que resulta difícil la purificación de los diferentes compuestos sintetizados.
- Un incremento en la concentración de Nd estabiliza la formación de la fase 2201. La temperatura crítica del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_{(6+\delta)}$ se incrementa al introducir Nd en los sitios de Sr. La concentración en la que se logra obtener un máximo en la temperatura crítica es de $x=0.4$, con $T_c=22.5K$. Al aumentar la concentración de Nd en el intervalo $0.5 \leq x \leq 0.8$, la T_c del sistema disminuye. Las muestras con concentración de Nd $x > 0.8$, exhiben un comportamiento aislante.

- Aunque se encontró superconductividad en el sistema estudiado, la fracción de material superconductor es muy pequeña; el valor máximo obtenido fue del orden del 3% a la concentración óptima de Nd , $x=0.5$

Como perspectiva del presente trabajo y en base a las dificultades encontradas para lograr la síntesis de este sistema, también encontradas por otros investigadores en el campo, se concluye que la síntesis de este sistema o familia de compuestos requiere de estudios adicionales a fin de encontrar los mecanismos cinéticos y termodinámicos que se requieran para lograr la optimización en la síntesis del compuesto. Con fines comparativos, se propone realizar una sustitución catiónica de otros *lantánidos* en los sitios del *Sr* efectuando la síntesis del compuesto por medio del método de pirólisis de citratos y utilizando una presión de oxígeno mayor.

APENDICE A

TOXICIDAD.

Estroncio El ion estroncio presenta un orden de toxicidad bastante bajo. Es considerado químicamente y biológicamente similar al calcio. Los óxidos e hidróxidos son materiales moderadamente cáusticos. Los síntomas de una intoxicación aguda son: salivación excesiva, vómito, cólicos y diarrea, y posiblemente fallas respiratorias.

La absorción gastrointestinal del estroncio soluble, se encuentra en el intervalo del 5-25%. Al igual que otros elementos, la toxicidad del estroncio en un compuesto dado es función del anión que lo acompaña.

El nitrato de estroncio, $Sr(NO_3)_2$, es un compuesto oxidante moderadamente tóxico por vía intraperitoneal. Al calentarse hasta descomposición emite vapores tóxicos de NO_x .

El carbonato de estroncio es un polvo blanco e inodoro que se descompone a $1100^\circ C$ en SrO y CO_2 . Es soluble en ácidos diluidos y tiene gran utilidad en la manufactura del vidrio y pirotécnicos, así como también en el refinamiento de azúcar.

Bismuto Tanto el bismuto como sus sales pueden causar daño en el hígado, aunque el grado de dicho daño es por lo general mínimo. La administración de una dosis grande en el organismo puede llegar a ser fatal. Industrialmente es considerado como uno de los metales pesados menos tóxicos, aunque ha llegado a ocurrir intoxicación por su uso en medicina. La similitud en el comportamiento farmacológico y tóxico entre el

plomo y el bismuto ha sido reportada en la literatura. Algunos síntomas de una intoxicación con *Bi* son albuminuria, diarrea, reacción con la piel y en ocasiones una seria exodermatitis. Las personas que muestran alguno de los síntomas mencionados con anterioridad que indiquen que han absorbido bismuto en el cuerpo deben ser removidas inmediatamente de la exposición tan pronto como sea posible. Se debe prestar atención médica. Los materiales a base de bismuto deben tratarse con extremo cuidado.

El nitrato de bismuto, $Bi(NO_3)_3$, es venenoso por vía intravenosa. Es moderadamente tóxico por ruta intraperitoneal. Al calentarse hasta descomposición emite vapores tóxicos tanto de *Bi* como de NO_x .

El óxido de bismuto, Bi_2O_3 , es un polvo amarillo inodoro que puede presentarse en la forma de cristales monoclinicos. Prácticamente es insoluble en agua y puede solubilizarse en HCl o HNO_3 . Se utiliza en la elaboración de magnetos, vidrios, como desinfectante y en la vulcanización del hule. En medicina es utilizado como astringente.

Neodimio El óxido de neodimio es moderadamente tóxico por vía intraperitoneal y venenoso por ruta intravenosa. Por ruta intracerebral produce efectos sistemáticos por cambios en la sangre. Puede ser un anticoagulante. Se requiere cuidado en su manejo. Es flamable en la forma de polvo al exponerlo al calor o a la flama. Es soluble en ácidos diluidos.

Cobre El nitrato de cobre es un oxidante moderadamente tóxico por ingestión. Es un irritante severo de ojos y piel. Al mezclarlo con amonio o con hexacianoferrato (II) de potasio y calentando arriba de $220^\circ C$, ocurre una explosión espontánea. Al estar en contacto prolongado con el papel, produce ignición.

El óxido de cobre es moderadamente tóxico por ingestión.

Acido cítrico Es venenoso por vía intravenosa. Es moderadamente tóxico por ruta subcutánea e intraperitoneal. Es poco tóxico por ingestión. Es un irritante severo de ojos, y ligeramente de piel. Al estar en contacto con nitratos metálicos, reacciona espontáneamente. Al calentarse a descomposición emite gases y vapores ácidos.

Amonio El nitrato de amonio, NH_4NO_3 , es un explosivo relativamente estable que descompone al calentarse arriba de $210^{\circ}C$.

El hidróxido de amonio, NH_4OH , es un líquido incoloro que puede resultar venenoso tanto por ingestión como por inhalación, por lo que para su uso debe establecerse una ventilación adecuada. Es un fuerte irritante de ojos. Puede causar quemaduras. Al calentarlo emite vapores tóxicos de NH_3 y NO_x .

Acido nítrico (HNO_3) Resulta altamente corrosivo en ojos, piel, membranas mucosas y dientes. Causa irritación en vías respiratorias. Es un agente oxidante poderoso.

Reacciona exotérmicamente con el agua produciendo vapores corrosivos y tóxicos. Para contrarrestar el fuego en presencia de HNO_3 debe usarse agua. Al calentar a descomposición emite vapores altamente tóxicos de NO_x y nitrato de hidrógeno.

Referencias

- ¹ J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z Phys.*, **B64**, 189, (1986).
- ² M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908, (1987).
- ³ C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, J. Bechtold, D. Campbell, M. K. Wu, J. Ashburn, and C. Y. Huang. *Phys. Rev Lett.*, **58**, 405, (1987).
- ⁴ J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, and H. Fujiki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L2080, (1987).
- ⁵ C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau. *Z. Phys.*, **B68**, 421, (1987).
- ⁶ H. Fujiki, M. Sano, K. Tomimoto, H. Sawa, J. Akimitsu, and N. Kitamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1044, (1988).
- ⁷ H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209, (1988).
- ⁸ Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L361, (1988).
- ⁹ Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi, and S. Horiuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1241, (1988).
- ¹⁰ Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L372, (1988).
- ¹¹ P. L. Gai and P. Day. *Physica C*, **152**, 335, (1988).
- ¹² H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlthoff, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx. *Physica C*, **156**, 325, (1988).

- ¹³ K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, and Y. Syono. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L573, (1988).
- ¹⁴ W. A. Little. *Sci. Am.*, **21**, 212, (1965).
- ¹⁵ J. E. Kunzler and M. Tanenbaum. *Sci. Am.*, **60**, 206, (1962).
- ¹⁶ T. A. Buchhold. *Sci. Am.*, **74**, 202, (1960).
- ¹⁷ B. T. Matthias. *Sci. Am.*, **92**, 197, (1957).
- ¹⁸ A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick. *Introduction to Superconductivity*. Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England, 2nd edition, (1978).
- ¹⁹ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders: Philadelphia, (1976). Chapter 34.
- ²⁰ A. B. Ellis. *J. Chem. Ed.*, **64**, 836, (1987).
- ²¹ J. R. Gavaler. *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 480, (1973).
- ²² L. R. Testardi et al. *Solid. State. Comm.*, **15**, 1, (1974).
- ²³ H. P. R. Frederikse et al. *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 579, (1966).
- ²⁴ S. Uchida et al. *J. Appl. Phys.*, **26**, L151, (1987).
- ²⁵ R. J. Cava et al. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408, (1987).
- ²⁶ R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics* Quantum Mechanics (edición bilingüe en inglés y en español). Fondo educativo interamericano, S.A., Printed in the United States of America, (1971).
- ²⁷ John M. Blatt. *Theory of Superconductivity*. Academic Press Inc., 11 Fifth Avenue, New York 3, New York, (1964).
- ²⁸ S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio. *Nature*, **362**, 226, (1993).
- ²⁹ L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, S. H. Glarum, R. B. van Dover, P. Marsh, and J. V. Waszczak. *Appl. Phys. Lett.*, **57**(22), 2362, (1990).
- ³⁰ L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, R. M. Fleming, S. Martin, A. T. Fiory, and S. A. Sunshine. *Mat. Res. Soc. Symposium Proc.*, **156**, 177, (1989).

- ³¹ K. Remschnig, J. M. Tarascon, R. Ramesh, and G. W. Hull. *Physica C*, **175**, 261, (1991).
- ³² C. Michel, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, J. Beille, R. Cabanel, P. Lejay, A. Sulpice, J. L. Tholence, R. Tournier, B. Chevallier, G. Demazeau, and J. Etorneau. *Z. Phys. B*, **68**, 417, (1987).
- ³³ R. S. Roth. *Am. Phys. Soc. Meeting*, New Orleans, (1988).
- ³⁴ R. S. Roth. *Am. Ceram. Soc. Meeting*, Cincinnati, OH, (1988).
- ³⁵ R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, and A. M. Hermann. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1657, (1988).
- ³⁶ R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadidiacos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, and C. W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1174, (1988).
- ³⁷ M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight. *Science*, **239**, 1015, (1988).
- ³⁸ Mark R. De Guire, Norattam P. Bansal, David E. Farrell, Valerie Finan, Cheol J. Kim, Bethanie J. Hills, and Christopher J. Allen. *Physica C*, **179**, 333, (1991).
- ³⁹ R. Ramesh, M. S. Hedge, C. C. Chang, J. M. Tarascon, S. M. Green, and H. L. Luo. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4878, (1989).
- ⁴⁰ B. C. Chakoumakos, P. S. Ebej, B. C. Sales, and Edward Sonder. *J. Mater. Res.*, **4**, 767, (1989).
- ⁴¹ A. Maignan, C. Martin, M. Huve, J. Provost, M. Hervieu, C. Michel, and B. Raveau. *Physica C*, **170**, 350, (1990).
- ⁴² Yoshio Matsui, Shunji Takekawa, Hiroshi Nozaki, and Akihiro Umezono. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(4), L602-L605, (1989).
- ⁴³ C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight. *Phys. Rev. B*, **38**, 225, (1988).
- ⁴⁴ J. B. Torrance, Y. Toyuka, S. J. LaPlaca, T. C. Huang, R. J. Savoy, and A. I. Nazzari. *Solid State Comm.*, **66**, 703, (1988).

- ⁴⁵ H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomimoto, and Akimitsu J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L830, (1988).
- ⁴⁶ M. Onoda and M. Sato. *Solid State Comm.*, **67**, 799, (1988).
- ⁴⁷ J. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier, and T. O. Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 849, (1989).
- ⁴⁸ K. Zhang, G. Seidler, B. H. Ma, and C. U. Segre. *Physica C*, **179**, 405, (1991).
- ⁴⁹ A. W. Sleight, M. A. Subramanian, and C. C. Torardi. *MRS Bulletin*, **45**, (1989).
- ⁵⁰ C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. L. Gai, and J. Ghoroghchian. *Physica C*, **176**, 347, (1991).
- ⁵¹ R. S. Roth, C. J. Rawn, and L. A. Bendersky. *J. Mater. Res.*, **5**(1), 46, (1990).
- ⁵² J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, Y. Lepage, K. Remschnig, R. Ramesh, R. Jones, G. Pleizier, and G. W. Hull. *Physica C*, **172**, 13, (1990).
- ⁵³ R. G. Buckley, J. L. Tallon, J. W. M. Brown, M. R. Presland, N. E. Flower, P. W. Gilberd, M. Bowden, and N. B. Milestone. *Physica C*, **156**, 629, (1988).
- ⁵⁴ C. N. Rao, L. Ganapathi, R. Vijayaraghavan, G. Ranga Rao, K. Murthy, and R. A. Mohan Ram. *Physica C*, **156**, 827, (1988).
- ⁵⁵ Z. V. Popovic, C. Thomsen, M. Cardona, R. Liu, G. Stanisic, R. Kremer, and W. Konig. *Solid State Comm.*, **66**, 965, (1988).
- ⁵⁶ T. Kijima, J. Tanaka, and Y. Bando. *Jpn. J. Appl. Phys. Letts.*, **27**, L1035, (1988).
- ⁵⁷ T. Den, A. Yamazaki, and J. Akimitsu. *Jpn. J. Appl. Phys. Letts.*, **27**, L1620, (1988).
- ⁵⁸ Y. Takemura, M. Hongo, and S. Yamazaki. *Jpn. J. Appl. Phys. Letts.*, **28**, L196, (1989).
- ⁵⁹ N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, and B. Raveau. *J. Solid State Chem.*, **39**, 120, (1981).
- ⁶⁰ N. Nguyen, F. Studer, and B. Raveau. *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 389, (1983).

- ⁶¹ D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine, and A. R. West. *ABSTRACT submitted to the J. Mat. Chem.*, August (1990).
- ⁶² B. C. Sales and B. C. Chakoumakos. *Phys. Rev. B*, **43**(16), 12994, (1991).
- ⁶³ Masaki Kato, Kazuyoshi Yoshimura, and Koji Kosuge. *Physica C*, **177**, 52, (1991).
- ⁶⁴ J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, and B. Bucher. *Nature*, **336**, 660, (1988).
- ⁶⁵ D. E. Morris, J. H. Nickels, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, and A. G. Markelz. *Phys. Rev. B*, **39**, 7347, (1989).
- ⁶⁶ G.W. Castellan. *FISICOQUIMICA*. Fondo educativo interamericano, S.A., Impreso en México D.F., (1976).