

3
3ij
00362



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias



TUNELAJE ELECTRONICO

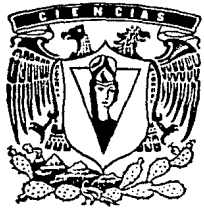
EN EL COMPUESTO $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$

T E S I S

Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

P r e s e n t a :

Francisco Morales Leal



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Marzo de 1991

INDICE

	página
Lista de tablas	vii
Lista de figuras	viii
Introducción	x
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1 Superconductividad	1
1.2 Tunelaje electrónico	5
Capítulo 2. El sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$.	
2.1 Preparación del compuesto	10
2.2 Estructura	12
2.3 Propiedades físicas	16
2.3.1 Características magnéticas	16
2.3.2 Efecto isotópico	17
2.3.3 Calor específico	19
2.3.4 Efecto Hall y potencia termoelectrica	20
2.3.5 Estructura fonónica	21
2.3.6 Brecha Superconductor	23
Capítulo 3. Tunelaje electrónico	
3.1 Teoría de tunelaje electrónico	25
3.2 Preparación de las juntas túnel	30
3.3 Obtención de la característica de tunelaje	32
3.4 Complicaciones experimentales	34

	página
Capítulo 4. Resultados y discusión	
4.1 Caracterización del $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$	37
4.2 Tunelaje en estado normal	38
4.3 Medición de la brecha superconductora	40
4.4 La brecha y su dependencia en temperatura	43
4.5 Estructura en d^2V/di^2 en función del voltaje	45
Capítulo 5. Conclusiones	49
Referencias	51

LISTA DE TABLAS

	pág.
2.1 Condiciones de reacción, temperatura crítica y porcentaje de material superconductor en el BKB (Cava et al., 1988).	11
2.2 Pendiente del campo crítico $H_{c2}(T)$ y valores estimados de $H_{c2}(T=0 \text{ K})$ en el BKB.	17
4.1 Valores de la brecha, brecha normalizada, parámetro Γ y temperatura reducida a diferentes temperaturas del BaO. \cdot 0.4BiO ₃ .	44

LISTA DE FIGURAS

	pág.
2.1 Estructura ideal de la perovskita. A y B son cationes y X un anión. Cada ión A está rodeado por ocho octaedros formados por el catión B, en el centro, y el anión X en los vértices.	13
2.2 Angulos y enlaces de Bi-O en el compuesto $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. a) $X=0$, b) $X=0.04$ y c) $X=0.40$.	14
2.3 a) Temperatura crítica en función del contenido de potasio (X). b) Diagrama de fases del $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, se indican las diferentes estructuras observadas (Pei et al., 1990).	15
2.4 Densidad de estados fonónicos del $Ba_{0.8}K_{0.4}BiO_3$. a) Resultados experimentales de difracción de neutrones b) Cálculos de dinámica molecular c) Cálculos de dinámica molecular de cada elemento. (Loong et al., 1989).	22
3.1 Esquema de una junta túnel a $T > 0$ K con un electrodo en estado superconductor y el otro en estado normal. a) Polarización cero. b) Polarización distinta de cero. Las regiones con rallas representan estados electrónicos ocupados.	26
3.2 a) Corriente de tunelaje en función del voltaje. b) Conductancia diferencial normalizada en función del voltaje. En los dos casos para una junta túnel con un electrodo superconductor. a $T = 0$ K y $T > 0$ K.	28
3.3 Esquema del crióstato empleado, en donde se muestran sus partes principales.	32
3.4 Diagrama esquemático simplificado del puente para medir resistencia diferencial.	34
4.1 Resistencia vs. temperatura de la muestra de $Ba_{0.8}K_{0.4}BiO_3$. a) Antes de preparar la junta túnel. b) Después de las medidas de tunelaje.	38
4.2 Conductancia diferencial vs. voltaje de una junta $Ba_{0.8}K_{0.4}BiO_3$ -aislante-Sn en estado normal, a diferentes temperaturas. Por claridad las curvas están corridas en el eje vertical.	39
4.3 dI/dV vs. V medida a 4 K en una junta túnel de $Ba_{0.8}K_{0.4}BiO_3$ -aislante-Sn.	41

	pág.
4.4 Conductancia vs. voltaje medida a 4 K, normalizada con la curva medida a 18 K en una junta Bao. \cdot Ko. \cdot BiO $_3$ -aislante-Sn. La curva punteada es un ajuste empleando una densidad de estados con $\Delta=2.9$ meV y $\Gamma = 1.6$ meV.	42
4.5 Conductancia diferencial vs. voltaje de una junta túnel de Bao. \cdot Ko. \cdot BiO $_3$ -aislante-Sn, medidas entre 4 y 21 K. Por claridad, las curvas están corridas en el eje vertical.	43
4.6 $\Delta(T)/\Delta(4 K)$ vs. T/T_c del Bao. \cdot Ko. \cdot BiO $_3$, con $\Delta(4 K)=2.9$ meV y $T_c = 18$ K. La curva continua corresponde a la predicción de la teoría BCS.	44
4.7 d^2V/di^2 vs. V de una junta túnel Bao. \cdot Ko. \cdot BiO $_3$ -aislante-Sn medida a 4 y 21 K. La curva a 4 K muestra los valores de los mínimos relativos que se pueden asociar a modos fonónicos de la cerámica. La curva medida a 21 K, corrida en el eje vertical, ya no muestra la estructura que se observa en el estado superconductor.	46
4.8 Densidad de estados fonónicos del Bao. \cdot Ko. \cdot BiO $_3$. a) Estructura observada con tunelaje electrónico. b) Observada por difracción de neutrones (curva punteada), calculada con dinámica molecular (curva continua) (Loong et al., 1989) c) Estructura observada por tunelaje (Zasadzinski et al., 1989).	47

INTRODUCCION

En 1960 Glaever (1960a, b) aplicó por primera vez la técnica de tunelaje electrónico para estudiar las características de un material superconductor, haciendo evidente que es una técnica poderosa para estudiar el estado superconductor. La técnica de tunelaje electrónico permite estudiar muchas de las características microscópicas del estado superconductor, entre las que se cuentan: la densidad de estados electrónicos, la brecha superconductora y su dependencia con la temperatura y con el campo magnético, la estructura debida a fonones, a partir de la cual se puede obtener la función acoplada de Eliashberg (1960) $\alpha^2F(\omega)$ empleando el método propuesto por Mc Millan y Rowell (1965). Con esta técnica es posible estudiar las fluctuaciones del estado superconductor (Cohen et al., 1969) en la vecindad de la temperatura crítica. Se puede obtener información de cómo las impurezas magnéticas deprimen la brecha superconductora. Con uniones tipo Josephson se puede determinar si los portadores de carga que tunelean lo hacen en pares. Como se puede ver, la cantidad de información que es posible obtener con esta técnica es muy variada, sin mencionar que también se emplea como técnica espectroscópica para estudiar los modos de oscilación de moléculas infundidas en una de las interfaces aislante-electrodo de una junta túnel.

El descubrimiento de una cerámica superconductora (Bednorz y Müller, 1986) con alta temperatura crítica de transición, ha abierto incógnitas en cuanto al origen del estado superconductor en estos nuevos materiales, ya que hasta ahora las teorías conocidas no pueden explicar dicho comportamiento. Se han empleado una cantidad apreciable de técnicas para estudiar estos superconductores. Dada la gran potencialidad del tunelaje electrónico, demostrada en el estudio de los superconductores convencionales (superconductores estudiados antes del descubrimiento de Bednorz y Müller), su aplicación a las cerámicas superconductoras no se hizo esperar. Sin embargo, debido al carácter granular de las nuevas cerámicas, a su pequeña longitud de coherencia y a su gran anisotropía (Pool et al. 1988), las curvas características que se obtienen con tunelaje electrónico no son de fácil interpretación, produciendo incongruencia entre los resultados hasta ahora reportados.

Una de estas nuevas cerámicas, recientemente descubiertas, es el sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (BKB), que tiene la particularidad de ser un material isotrópico, con estructura cúbica tipo perovskita en la fase superconductor (Mattheiss et al., 1988). Estas características dan una mayor posibilidad de estudiarlo en muestras policristalinas, empleando la técnica de tunelaje electrónico. En el presente trabajo se estudia el compuesto $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$. El objetivo principal fue determinar la brecha superconductor y su dependencia con la temperatura. De los datos experimentales obtenidos fue posible extraer información de algunos modos fonónicos en el estado superconductor.

El trabajo está organizado de la siguiente forma: En el capítulo uno se presentan antecedentes a este trabajo; describiendo de una manera breve el campo de la superconductividad y del tunelaje electrónico aplicado a los superconductores, desde su descubrimiento y aplicación, hasta 1990. El segundo capítulo consta de una revisión de los principales resultados reportados sobre el sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, abarcando métodos de preparación, estructura y propiedades físicas. En el capítulo tres se presenta brevemente la teoría de tunelaje electrónico, considerando que la junta túnel es del tipo superconductor-aislante-metal; se describe la técnica empleada para la obtención de las curvas características de tunelaje, incluyendo la electrónica y el sistema criogénico utilizado, y por último, se discuten los problemas que se presentan en este tipo de experimentos. En el capítulo cuatro se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos. Finalmente, el capítulo cinco contiene las conclusiones que se obtuvieron del estudio realizado, incluyendo en la parte final algunas líneas de investigación para el futuro.

ANTECEDENTES

1.1 Superconductividad.

Uno de los temas de más interés en la actualidad es la superconductividad, debido al descubrimiento de los superconductores cerámicos; sin embargo, este fenómeno se comenzó a estudiar cuando H. Kamerlingh Onnes (1911) observó, tres años después de haberse podido licuar el He, que el mercurio presenta una disminución abrupta de su resistencia eléctrica aproximadamente a una temperatura de 4.2 K, y que a temperaturas menores su resistencia es nula; a este nuevo estado lo llamó, el "Estado Superconductor". Un año después observó que un material en el estado superconductor, recupera sus características normales al aplicarle un campo magnético suficientemente grande.

Después del descubrimiento de la superconductividad se encontraron otros materiales que presentan resistencia eléctrica cero a temperaturas menores de una temperatura característica, llamada temperatura crítica (T_c); por ejemplo, en 1913 se observó que el plomo presenta superconductividad a 7.2 K, en 1930 se encontró que el niobio es superconductor a 9.2 K.

Meissner y Ochsenfeld (1933), en un notable experimento, observaron que cuando un superconductor es sometido a un campo magnético externo, y es enfriado a temperaturas menores que su T_c , expulsa el campo magnético de su interior. Este hecho experimental representa una de las propiedades fundamentales del estado superconductor, dicha propiedad es actualmente referida como el "Efecto Meissner".

Desde 1911 hasta 1933 se obtuvieron muchos resultados experimentales en el campo de la superconductividad, aunque hasta esa fecha no se tenía una explicación adecuada del fenómeno. El primer

modelo fenomenológico de la superconductividad lo proponen Gorter y Casimir (1934). Su proposición consiste en suponer que en el estado superconductor la corriente eléctrica está formada por un fluido de electrones y otro de superelectrones; el primero sufre dispersiones y es el que da lugar a las propiedades del estado normal, mientras que el superfluido da las propiedades del estado superconductor y se incrementa a expensas del normal conforme disminuye la temperatura. Los hermanos London (1935) proponen un par de ecuaciones fenomenológicas que contienen las propiedades básicas del estado superconductor: resistencia cero y efecto Meissner. También predicen que al aplicar un campo magnético constante, este penetra en la superficie del superconductor, introduciendo así el concepto de longitud de penetración λ_L .

Ginzburg y Landau (1950), basándose en la teoría de transiciones de fase de segundo orden de Landau, presentan ideas fenomenológicas más completas para la descripción del estado superconductor. En este modelo introducen la idea de un parámetro de orden, reproducen las ecuaciones de London y se consideran efectos no lineales cuando se aplican campos magnéticos intensos, capaces de cambiar la densidad de superelectrones, por tanto, toman en cuenta la distribución espacial de los superelectrones. También introducen el parámetro k (conocido como parámetro de Ginzburg-Landau), que se puede expresar como $k = \lambda(T)/\xi(T)$, en donde $\lambda(T)$ es la longitud de penetración y $\xi(T)$ es la longitud de coherencia, dicho parámetro permite diferenciar a los superconductores tipo I, $k < 1/\sqrt{2}$, de los de tipo II, $k > 1/\sqrt{2}$.

Fröhlich (1950) propone una teoría en la cual se predice que la temperatura crítica es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa del isótopo. El efecto isotópico es la base que permite considerar la interacción electrón-fonón como responsable del estado superconductor. Pippard (1953) contribuye de manera importante al mostrar que el campo electromagnético en un superconductor produce efectos no locales, e introduce el concepto de longitud de coherencia (ξ_0).

Ginzburg (1952) propone un modelo en el que considera que pares de electrones se pueden tratar como bosones; este modelo no reproduce todas las propiedades termodinámicas observadas en los superconductores.

Bardeen, Cooper y Schrieffer (1957) proponen una teoría microscópica (conocida como la teoría BCS) que reproduce básicamente todos los resultados experimentales. El fundamento de esta teoría es la interacción atractiva entre dos electrones (Cooper, 1956), que se encuentran en la superficie de Fermi formando pares, caracterizados por tener momentos opuestos y ocupar estados de espín opuesto. Los electrones apareados se conocen como pares de Cooper y son los portadores de carga en el estado superconductor. Un elemento importante de la teoría BCS es la presencia de una brecha 2Δ , que se abre alrededor del nivel de Fermi debido al apareamiento de electrones, y es proporcional a la energía necesaria para romper el estado superconductor.

Aunque de 1911 a 1957 se encontraron gran cantidad de superconductores, la búsqueda de materiales con temperatura crítica más alta fue lenta. En 1973, J.R. Gavaler (1973) observó una $T_c = 22.3$ K en películas delgadas de Nb_3Ge . Un año después L.R. Testardi y colaboradores (1974), al variar las condiciones de preparación, obtuvieron una $T_c = 23.2$ K, temperatura crítica más alta encontrada hasta esa fecha. La búsqueda de materiales superconductores con una T_c mayor continuó sin resultados positivos, sin embargo, en 1986 Bednorz y Müller (1986) encontraron que el compuesto cerámico formado por La-Ba-Cu-O presentaba una transición superconductor entre 30 y 35 K. Este descubrimiento inició la época de los superconductores de alta temperatura crítica de transición.

Después de haberse confirmado el resultado de Bednorz y Müller se comenzaron a buscar nuevos materiales con base en el compuesto de La-Ba-Cu-O. A principios de 1987 varios grupos encontraron que al substituir el Ba por Sr se obtenía una T_c del orden de 40 K. En ese año M.K. Wu et al. (1987) reportan el primer material superconductor con temperatura crítica mayor que la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido; la fórmula de este compuesto cerámico es, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, y su T_c es del orden de 90 K. Maeda y colaboradores (1988) reportan un superconductor cerámico, con una T_c de 110 K, formado por Bi-Sr-Ca-Cu-O, seguidos por Sheng y Hermann (1988) que reportaron un compuesto de Tl-Ba-Ca-Cu-O con temperatura crítica del orden 125 K.

A continuación se describen las principales características de los nuevos superconductores cerámicos a base de cobre, el sistema $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (BKB), de interés en esta tesis, se discutirá con detalle en el capítulo dos.

La característica más importante de los superconductores cerámicos a base de cobre es su alta temperatura crítica que, como ya se mencionó, va desde 30 hasta 125 K. Por otro lado su estructura es del tipo perovskita. La estructura de la perovskita ideal es de forma cúbica y se caracteriza por la fórmula ABX_3 en donde A y B son cationes y X es un anión. El átomo A se encuentra en el centro del cubo, el B en los vértices y X en la parte media de las aristas del cubo. La estructura de los superconductores cerámicos se forman por aplamamiento de varias perovskitas, dando como resultado estructuras tipo perovskita más complicadas. Cabe señalar que los superconductores cerámicos no son compuestos estequiométricos ya que presentan deficiencias de oxígeno. Estos materiales son altamente anisotrópicos, lo cual queda claramente manifiesto en estudios realizados en monocristales; por ejemplo, en medidas de resistividad (Yasuh, 1989), potencia termoeléctrica (Leon y Escudero, 1990; Lin *et al.*, 1989), brecha superconductora (Gurvitch *et al.*, 1989), longitud de coherencia (Poole *et al.*, 1988). Otro hecho común de la estructura de los superconductores cerámicos es la presencia de planos de Cu-O. Se piensa que el origen de la superconductividad en estos materiales está asociado con la existencia de dichos planos. En relación con sus características magnéticas, estos compuestos son superconductores tipo II, ya que tienen una longitud de penetración mayor a su longitud de coherencia. Experimentos de efecto Hall, en $YBaCuO$, $BiSrCaCuO$ y $TlSrCaCuO$, muestran un valor positivo para la resistencia Hall, indicando que los portadores de carga son huecos, mientras que en los compuestos de $NdCeCuO$ y $BaKBiO$ los portadores son electrones.

Hasta ahora no existe una teoría que describa las propiedades de los superconductores cerámicos. Es común que los resultados experimentales sean comparados con las predicciones de la teoría BCS. Algunos resultados experimentales reportados indican que la teoría BCS puede ser aplicable mientras que otros sugieren que no. Por ejemplo,

experimentos de uniones Josephson (Witt, 1988) muestran escalones espaciados en voltaje por $h\omega/2e$, lo cual se espera si los portadores de carga son pares de Cooper. Este resultado está confirmado por el valor de un cuanto de flujo magnético, $(0.97 \pm 0.04) hc/2e$, obtenido al medir el flujo atrapado en un anillo de $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$ (Gough *et al.*, 1987). En experimentos de tunelaje electrónico se obtienen medidas de la brecha superconductora entre 4 y 8 $k_B T_C$, valores que son mayores que los predichos por la teoría BCS ($3.53 k_B T_C$). Los valores de la temperatura crítica, del orden de 90 K o mayores, no pueden ser explicados por la teoría BCS a menos que se suponga que la interacción es fuerte. Una de las predicciones de la teoría BCS, verificada en los superconductores convencionales, es la existencia de un cambio abrupto en el calor específico a la temperatura crítica ($\Delta C = 1.43 \gamma T_C$), y aunque las medidas experimentales reportadas de esta característica dan $\Delta C = (1.43 \pm 0.15) \gamma T_C$ en compuestos de YBaCuO (Junod *et al.*, 1988), hay que mencionar que el valor de γ fue estimado de medidas magnéticas y que no se consideró el error asociado.

El hecho de que algunos resultados experimentales no sean explicados por la teoría BCS, será resuelto en la medida que los experimentos verifiquen dicha teoría ó que una nueva teoría describa el comportamiento de estos superconductores y por tanto los resultados experimentales reportados.

1.2 Tunelaje electrónico.

A principios del presente siglo se inicia el desarrollo de la Mecánica Cuántica y uno de los problemas que se resuelve es el fenómeno conocido como efecto túnel; problema que desde el punto de vista de la mecánica clásica no existe. Este fenómeno es la base de una técnica que permite estudiar propiedades electrónicas en sólidos, haciendo uso de un dispositivo conocido como junta túnel. Una junta túnel se puede describir, de manera simple, como un emparedado formado por dos conductores y un aislante muy delgado entre estos. Se pueden distinguir las siguientes configuraciones dependiendo del tipo de emparedado;

metal-aislante-metal (MAH), superconductor-aislante-metal (SAM) y superconductor-aislante-superconductor (SAS).

En 1960 Giaever (1960a, b) aplica por primera vez la técnica de tunelaje a materiales en el estado superconductor, con el objetivo de medir la brecha superconductora. Este experimento demostró que el tunelaje electrónico es una técnica que permite medir de manera directa la brecha superconductora. Giaever (1960b) consideró que la corriente de tunelaje está relacionada con la densidad de estados. Bardeen (1961) y Cohen *et al.* (1962) interpretan los resultados de Giaever y confirman que la conductancia en el estado superconductor mide la densidad de estados.

Otro logro espectacular fue la comprobación experimental del efecto Josephson. Josephson (1962) predijo la existencia de una corriente formada por pares de electrones, fluyendo en una unión túnel (tipo SAS) sin aplicar voltaje de polarización, dicha corriente, conocida como corriente Josephson, presenta un máximo que depende del espesor de la barrera y del material superconductor. Antes de la predicción de Josephson el efecto fue observado experimentalmente por Nicol *et al.* (1960), que no dieron una explicación del efecto. Una segunda predicción fue la emisión de radiación con frecuencia $2eV/h$ por una junta SAS, este efecto se conoce como efecto Josephson a corriente alterna, observada experimentalmente por Giaever (1965) y por Yanson *et al.* (1965).

La dependencia de la brecha superconductora en función de diferentes parámetros se investigó ampliamente. Se pueden mencionar las siguientes investigaciones: Giaever y Megerle (1961) estudiaron la dependencia de la brecha con la temperatura y con el campo magnético, Franck y Keeler (1968) estudiaron su dependencia con la presión, el efecto del espesor de las películas metálicas, que forman la junta túnel, fue estudiado por Wilson (1968). Reif y Woolf (1962) observaron por primera vez como la brecha superconductora se reduce hasta desaparecer al ir aumentando las impurezas magnéticas en un superconductor. Otro hecho relacionado con la brecha es el efecto proximidad; Smith y colaboradores (1961) agregaron una capa de un metal normal entre el aislante y un superconductor en una junta túnel, pudieron probar que se induce una brecha en el metal que se encuentra en

su estado normal.

Mc Millan y Rowell (1965) propone un método para obtener la función acoplada de Eliashberg (1960) $\alpha^2 F(\omega)$, en donde $F(\omega)$ es la densidad de estados fonónicos y α^2 la intensidad del acoplamiento electrón-fonón. El método emplea como datos de entrada la conductancia diferencial, obtenida por tunelaje, en el estado superconductor y en el estado normal además del valor de la brecha superconductor a T_c .

Las fluctuaciones del estado superconductor a temperaturas cercanas a T_c se estudian generalmente con medidas de conductividad eléctrica, sin embargo medidas de tunelaje electrónico (Cohen *et al.*, 1969) dan información de las fluctuaciones, en superconductores con longitud de coherencia pequeña; Cohen *et al.* (1969) estiman, en base a sus resultados de tunelaje, el tiempo de vida de los pares.

Como se puede ver, la información que es posible obtener con la técnica de tunelaje electrónico es muy importante para el entendimiento del estado superconductor por lo que, es de gran interés su aplicación al estudio de las cerámicas superconductoras.

En el estudio de las propiedades electrónicas de los superconductores cerámicos, empleando la técnica de tunelaje, se ha hecho uso de diferentes tipos de dispositivos experimentales, los más empleados son; juntas formadas al romper una muestra cerámica y unir la nuevamente. En este caso el aislante es el espacio que queda entre los dos pedazos de cerámica o uniones débiles formadas al unir la muestra. Los contactos puntuales es otro método con el que se puede estudiar la corriente de tunelaje; en este caso, la junta está formada por un trozo de cerámica y una punta metálica y el aislante se obtiene formando una capa de óxido en la punta. Finalmente las juntas planas, que son el símil de las juntas tradicionales hechas con películas metálicas delgadas. En este caso se pueden preparar juntas tipo SAM con S la cerámica superconductor en forma de película o un pedazo de cerámica, M una película metálica delgada y A el aislante, que puede ser formado al oxidar la superficie de la cerámica.

Los experimentos de tunelaje electrónico, enfocados a la medida de la brecha superconductor, reportan valores que van desde 4 hasta $8 k_B T_c$ (Escudero *et al.*, 1989, 1990; Gray *et al.*, 1987; Kirtley, 1990) en

comparación con $3.53 k_B T_c$ que es el valor que predice la teoría BCS.

Otro de los aspectos interesantes estudiado con tunelaje electrónico en las nuevas cerámicas es la evolución de la brecha superconductor con la temperatura. Los resultados muestran que la dependencia térmica de la brecha no sigue un comportamiento tipo BCS, a menos que se haga una renormalización de la temperatura crítica del superconductor (Escudero *et al.*, 1989; Morales *et al.*, 1990a, b, c). Esta renormalización puede justificarse con los siguientes argumentos: en los superconductores cerámicos la longitud de coherencia es pequeña, por lo que el tunelaje se realiza en una región muy cercana a la superficie; por otro lado, en una junta túnel en donde el superconductor es una cerámica policristalina, la frontera entre el superconductor y el aislante no está bien definida, lo que permite argumentar que la temperatura crítica puede disminuir por cambios estructurales en la vecindad de la superficie de la cerámica.

Bulaevski y colaboradores (1988) encontraron la función acoplada de Eliashberg para el $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ y el $EuBa_2Cu_3O_7$, partiendo de experimentos de tunelaje. Una de sus conclusiones es que la interacción electrónica es mediada por fonones, sin descartar que otro tipo de excitaciones de naturaleza electrónica esté presente.

Existe hasta la fecha una cantidad apreciable de experimentos reportados de tunelaje electrónico en cerámicas superconductoras. La mayoría son poco confiables debido a las características ya mencionadas de estos materiales y a la dificultad de fabricar juntas túnel reproducibles, en las cuales las características del aislante sean controlables. Estas dificultades se traducen en problemas de interpretación de las curvas características de tunelaje, asociadas con la determinación de la brecha superconductor y de una conductancia diferente de cero dentro de la brecha, así como la interpretación de la estructura observada a altos voltajes. La solución de estos problemas requiere de experimentos más refinados y de mejoras o innovaciones en las técnicas de preparación de las juntas túnel.

El caso del compuesto BKB resulta de interés especial, ya que presenta diferentes características al compararla con las cerámicas basadas en cobre; en primer lugar su estructura cristalina es más

simple, en su fase superconductor tiene una estructura tipo perovskita ideal, es un material isotrópico, sus portadores son electrones, su temperatura crítica, aunque alta, dista mucho de la T_c de los cupratos. Se espera que el estudio de estos compuestos permita una interpretación más rápida de sus propiedades físicas y que éstas sirvan para facilitar la comprensión del fascinante fenómeno de la superconductividad en los materiales cerámicos, así como las características tan anómalas que se observan en el estado normal de estas nuevas cerámicas.

EL SISTEMA $Ba_{1-x}K_xBiO_3$

2.1 Preparación del compuesto.

En 1975, Sleight *et al.* (1975) sintetizaron la cerámica superconductora $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$, cuya temperatura crítica es de 13 K. Esta cerámica puede considerarse como la análoga más cercana al EKB. Se trató de sintetizar este compuesto en ese mismo año sin éxito, ya que no fue posible encontrar las condiciones adecuadas de preparación. Como ya se mencionó anteriormente Mattheiss *et al.* (1988) observaron por primera vez superconductividad en el compuesto EKB. La muestra fue preparada partiendo de los componentes $BaCO_3$, K_2CO_3 y Bi_2O_3 , con un exceso de K, sometiendo los a un tratamiento térmico de 2 horas a 900°C. El material resultante se molió y sinterizó a 900°C en atmósfera de oxígeno durante otras 2 horas. Por la técnica de difracción de rayos X se determinó que un 90% de volumen en la muestra tenía estructura tipo perovskita, similar a la del $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$. Sin embargo la muestra presentaba una mezcla de fases con $Ba_{0.9}K_{0.2}BiO_3$ como principal componente. Las medidas de susceptibilidad magnética mostraron que el material tenía una T_c del orden de 22 K, con el 4% del volumen de la muestra en estado superconductor.

A partir de este resultado Cava *et al.* (1988) sintetizaron el mismo compuesto, pero con un proceso distinto. Los componentes iniciales (BaO , K_2O y Bi_2O_3) se reaccionan a 675°C durante 3 días en un tubo de plata sellado, con el fin de evitar pérdidas de los componentes, principalmente del óxido de potasio. El tubo de plata se introduce en un tubo de cuarzo evacuado y sellado. De este tratamiento se obtienen polvos, de color rojo oscuro, los cuales son molidos y recocidos a 475°C durante 45 minutos en un flujo de oxígeno y enfriados rápidamente

en presencia de oxígeno; el polvo resultante es de color azul metálico. Los mejores resultados se obtienen empleando un exceso del 100% de KO_2 y la T_c más alta (29.8K) encontrada se presenta cuando la composición inicial es $Ba_{0.6}K_{0.8}BiO_x$. Los resultados de susceptibilidad magnética muestran que un 30% en volumen de material es superconductor. En la tabla 2.1 se presentan las condiciones de reacción, temperatura crítica y porcentaje de diamagnetismo de muestras con diferentes composiciones, sintetizadas por el grupo de Cava.

Tabla 2.1 Condiciones de reacción, temperatura crítica y porcentaje de material superconductor en el BKB (Cava et al., 1988).

Mezcla inicial	Temp. de reacción (°C)	Tiempo de reacción	Temp. de oxigenación (°C)	T_c (K)	Diamagnetismo (%)
$Ba_{0.7}K_{0.45}BiO_x$	675	3 días	475	29.2	20
$Ba_{0.7}K_{0.6}BiO_x$	675	3 días	475	28.8	25
$Ba_{0.65}K_{0.52}BiO_x$	675	3 días	425	28.3	20
$Ba_{0.65}K_{0.7}BiO_x$	675	3 días	475	29.2	23
$Ba_{0.6}K_{0.8}BiO_x$	675	3 días	425	28.0	20
			475	29.8	30
$Ba_{0.5}K_{0.75}BiO_x$	825	2.5 hr.	425	24.7	25
			475	26.5	24

Hinks et al. (1989) utilizan un método diferente, que les permite obtener muestras con una sola fase. El proceso consiste en fundir los óxidos, BaO , KO_2 y Bi_2O_3 (también se puede emplear $BaBiO_3$ y las cantidades necesarias de KO_2 y Bi_2O_3), mezclados en la estequiometría requerida, en crisoles de platino bajo flujo de N_2 . El material fundido se vierte en moldes de cobre, de forma cilíndrica, bajo atmósfera de nitrógeno. Los ensayos de rapidez de enfriamiento, controlada por la temperatura del molde, muestran que manteniendo el molde a temperatura ambiente se obtienen muestras más uniformes. Las muestras obtenidas en

esta etapa no son superconductoras y deben ser sometidas al siguiente tratamiento: Se eleva la temperatura a razón de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 700°C en presencia de N_2 , se mantiene esta temperatura durante una hora y se enfrían hasta temperatura ambiente a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, finalmente se cambia el flujo de N_2 por O_2 y se aumenta la temperatura $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 450°C , manteniéndose a esa temperatura por 1 hora, el enfriamiento se hace a la misma velocidad de calentamiento hasta llegar a temperatura ambiente. La densidad reportada para estas muestras policristalinas es de $95 \pm 2\%$ (Hinks et al., 1989). Cabe hacer notar que la obtención de muestras policristalinas de alta calidad es de gran importancia en el estudio de las propiedades físicas de los materiales; sin embargo, el disponer de monocristales de tamaños adecuados, facilita mucho su estudio. En el caso del BKB, Schneemeyer et al. (1988) crecen cristales partiendo de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Bi_2O_3 y KOH . El uso del KOH seco les permite mejorar el fundido y promover la oxidación, además sirve para poder variar la cantidad de potasio que substituye al bario. Los monocristales así obtenidos son muy pequeños (0.3 mm), pero del tamaño suficiente para estudiar sus características estructurales y medir la temperatura crítica por medio de susceptibilidad magnética.

Es necesario mencionar que de los métodos de preparación del compuesto BKB, hasta ahora desarrollados, el de Hinks et al. (1989) es el que permite producir las muestras policristalinas de más alta calidad, útiles para estudiar sus propiedades físicas; evidentemente, el conocer un método para producir monocristales, de tamaño adecuado para estudiarlos con cualquier técnica, sería ideal.

2.2 Estructura.

La fórmula ideal de la perovskita es ABX_3 , en donde A y B son cationes (en general metales) y X un no-metal de carga negativa, que puede ser oxígeno o un elemento de la familia de los halógenos. La estructura de la perovskita ideal es cúbica; tiene al átomo metálico más grande (A) en el centro del cubo, el otro metal (B) en los vértices y

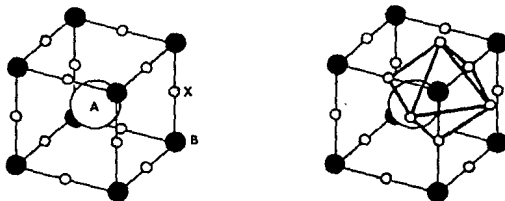


Fig. 2.1 Estructura ideal de la perovskita. A y B son cationes y X un anión. Cada ión A está rodeado por ocho octaedros formados por el catión B, en el centro, y el anión X en los vértices.

los átomos restantes (X) se encuentra en los puntos medios de las aristas, como se ilustra en la figura 2.1.

La estructura de la perovskita ideal se puede describir también con octaedros, que se forman con los iones negativos y con un ión B en el centro de los octaedros (la coordinación del octaedro es BX_6), como se muestra en la Fig. 2.1b; el átomo A queda así rodeado por ocho de estos octaedros.

Cuando se tiene un material con una estructura cúbica, se espera que sea isotrópico; contrariamente, en un material que no tenga esta simetría se espera, la mayoría de las veces, que las características físicas del material dependan de la dirección en que se estudian. No todas las perovskitas tienen la estructura ideal, esta estructura puede verse deformada por varias razones: a) Cuando el ión A tiene un radio iónico menor que el del catión B. En este caso la posición de los átomos sufre un reacondo, produciendo una inclinación o/y un giro de los octaedros al "cerrarse" sobre el catión A. b) Cuando se tiene una sustitución parcial de alguno de los cationes y el átomo sustituido es de diferente radio iónico. c) Cuando alguno de los iones actúa con más

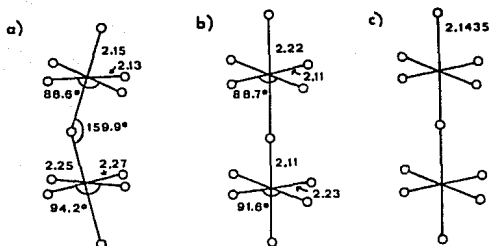


Fig. 2.2 Angulos y enlaces de Bi-O en el compuesto $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. a) $x=0$, b) $x=0.04$ y c) $x=0.40$.

de un estado de oxidación; un ejemplo interesante es el del $BaBiO_3$, en donde el bismuto puede actuar teóricamente con valencia $3+$ y $5+$. Estudios de difracción de neutrones (Challiot *et al.*, 1988) demuestran que en este compuesto la carga del bismuto es $3.5+$ y $4.5+$; esta valencia mixta produce enlaces Bi-O-Bi de tamaño y ángulos de enlace diferentes a los de la estructura cúbica (Fig. 2.2). d) Finalmente, otra causa de deformación de la perovskita ideal son los defectos producidos por vacancias, que en el caso de los superconductores de alta T_c juegan un papel fundamental.

En el caso del $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ se han observado 5 fases cristalográficas, que aparecen de acuerdo al contenido de potasio. La Fig. 2.3a muestra una gráfica de T_c en función de la concentración del potasio y la Fig. 2.3b muestra un diagrama (Pei *et al.*, 1990) en donde se identifican las fases observadas en este sistema.

Cuando se tiene la estructura monoclinica la fórmula del compuesto es $BaBiO_3$. En este caso el bismuto trabaja con valencia mixta, haciendo que los octaedros se inclinen y presenten dos tamaños, uno con enlaces Bi-O de 2.15 y 2.13 Å y el otro con 2.25 y 2.27 Å. Los ángulos entre los

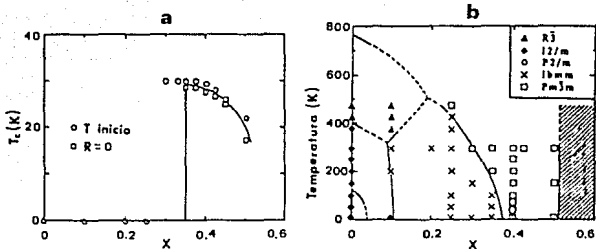


Fig. 2.3 a) Temperatura crítica en función del contenido de potasio (X). b) Diagrama de fases del $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, se indican las diferentes estructuras observadas (Pei et al., 1990).

enlaces también son diferentes como puede observarse en la Fig. 2.2a. Pei et al. (1990) reportan la existencia de 2 grupos de simetría para esta estructura: $P2/m$ para temperaturas menores de 100 K e $I2/m$ para temperaturas entre 100 y 400 K; esta última simetría también la observan cuando tienen $X = 0.1$ de potasio. También reportan una estructura romboédrica a temperaturas mayores de 300 K para $0.3 \leq X \leq 0.2$.

La estructura ortorrómbica, determinada en cristales por medio de difracción de rayos X, se presenta para $X = 0.04$ (Schneemeyer et al., 1988) en donde a diferencia del caso del $BaBiO_3$, los octaedros formados por el BiO_6 están alineados con los ángulos entre enlaces Bi-O, diferentes al caso cúbico (Fig. 2.2b). Los octaedros son de dos tamaños, uno comprimido con cuatro distancias Bi-O de 2.11 \AA y dos largas de 2.22 \AA , el otro con 4 enlaces largos (2.23 \AA) y dos cortos (2.11 \AA). Estos octaedros están alternados en la dirección c. El grupo espacial asignado a esta estructura es I_{2mm} , con parámetros; $a=6.1298 \text{ \AA}$, $b=6.1374 \text{ \AA}$ y $c=8.6628 \text{ \AA}$. Por otro lado Pei et al. (1990) observan la estructura ortorrómbica para X entre 0.1 y 0.35, asignándole grupo de simetría

Ibama, por otro lado, mediante difracción de rayos X en cristales (Wignacourt *et al.*, 1988) se determinó una estructura cúbica que no presenta el estado superconductor para la composición con $X = 0.13$, este resultado no encaja en el diagrama de fases reportado por Pei *et al.* (1990), por tanto hay que tomarlo con reserva. Hinks *et al.* (1988a) reportan resultados de difracción de neutrones en polvos que para $X=0.20$ tiene estructura ortorrómbica cuyos parámetros de la red son $a=b=6.117 \text{ \AA}$ y $c = 8.64 \text{ \AA}$.

La estructura del compuesto superconductor fue determinada en cristales (Schneemeyer *et al.*, 1988) y en muestras policristalinas (Hinks *et al.*, 1988a). En esta estructura los enlaces Bi-O están separados por 2.1435 \AA dando lugar a la estructura de perovskita ideal. El grupo espacial asignado es P_{4mm} . El parámetro de red obtenido en cristales (Schneemeyer *et al.*, 1988) es de 4.2869 \AA y tiene una T_c de 30.5 K . El parámetro de red obtenido en muestras policristalinas (Hinks *et al.*, 1988a) es de 4.2932 \AA , para la muestra con mayor T_c (27.1). Como complemento se puede decir que la estructura cúbica se presenta, aproximadamente, para $0.37 \leq X \leq 0.5$ y temperaturas entre 10 y 295 K , en donde $X=0.5$ es el límite de solubilidad del potasio (Pei *et al.*, 1990).

Debido a que la estructura del BKB es cúbica, en la fase superconductor, y a que es isotrópico, la interpretación de sus propiedades físicas es relativamente más simple en muestras policristalinas, a diferencia a lo que ocurre en las cerámicas a base de Cu, en donde, debido a su alta anisotropía, la interpretación de sus propiedades físicas es problemática.

2.3 Propiedades Físicas.

2.3.1 Características magnéticas.

Estudios relacionados con la medida de la susceptibilidad magnética en el BKB en estado normal, demuestran que es ligeramente diamagnético, Batlogg *et al.* (1988) estiman que el diamagnetismo del carozo es de aproximadamente $-7.8 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$ y que la contribución paramagnética

de los electrones es entre 0.8 y 2×10^{-5} emu/mol; esta estimación sugiere que el compuesto con $X=0.4$ no tiene un momento magnético local, lo que fue verificado experimentalmente por Uemura *et al.* (1988).

Una de las características comunes de los superconductores cerámicos es que son superconductores tipo II, como se puede verificar del valor del parámetro de Ginsburg-Landau (k). Este parámetro está relacionado con el campo crítico H_{c2} mediante

$$H_{c2} = k \sqrt{2} H_c,$$

en donde H_c es el campo crítico termodinámico que se define como

$$H_c = [2(g_n - g_s) / 8\pi]^{1/2}$$

donde $(g_n - g_s)$ es la diferencia entre la energía libre de Gibbs del estado normal y del estado superconductor, en ausencia de campo magnético. La tabla 2.2 muestra los valores, reportados por varios autores, de la pendiente del campo crítico $H_{c2}(T)$, así como los valores de $H_{c2}(T=0 \text{ K})$ estimados al hacer una extrapolación lineal de la curva correspondiente.

Tabla 2.2 Pendiente del campo crítico $H_{c2}(T)$ y valores estimados de $H_{c2}(T=0 \text{ K})$ en el BKB.

X	T_c (K)	$\frac{dH_{c2}}{dT}$ (T/K)	$H_{c2}(T=0)$ (T)	Referencia
0.40	27.0	-0.39	10.46	Hundley <i>et al.</i> , 1989
0.40	31.5	-0.52	16.5	Graebner <i>et al.</i> , 1989
0.40	28.0	-0.5 ± 0.05	14.5	Batlogg <i>et al.</i> , 1988
0.37	27.4	-0.86	21	Welp <i>et al.</i> , 1988
0.40	27.4	-0.63	16	Welp <i>et al.</i> , 1988
0.45	25.7	-0.52	11	Welp <i>et al.</i> , 1988
0.35	30.0	-0.83	22.7	Kwok <i>et al.</i> , 1989

2.3.2 Efecto isotópico.

Un aspecto de interés en los superconductores cerámicos es la determinación del tipo de interacción responsable de la formación de los

pares de Cooper. Una de las formas de verificarlo, entre otras, es estudiando el efecto isotópico en donde, como es conocido, para un superconductor monoatómico tipo BCS, la temperatura crítica está dada por la relación $T_c \propto M^{-\alpha}$, en donde M es la masa atómica y $\alpha = 0.5$. Cuando se tienen superconductores poliatómicos, α depende de cada uno de los componentes. Una estimación del corrimiento en la T_c debido al efecto isotópico se obtiene al considerar

$$\delta T_c \propto T_c \delta M / M$$

en donde δT_c es la diferencia entre las temperaturas críticas (T_c) antes y después de la sustitución del isótopo, δM es la diferencia de masas del isótopo y el elemento estable (M) (de Gennes, 1966). Esto sólo es válido para materiales monoatómicos aunque se usa como indicador del efecto cuando se trata de superconductores poliatómicos.

En el caso del BKB la razón $\delta M / M$ más grande se obtiene con el oxígeno. Por otro lado, éste contribuye de manera apreciable a la densidad de estados fonónicos del BKB (Loong et al., 1989). Los dos argumentos anteriores hacen que el isótopo del oxígeno sea un buen candidato para estudiar su efecto sobre T_c .

En compuestos de $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ cuya T_c inicial es de 28 K, al sustituir el (65 \pm 4) % de ^{16}O por ^{18}O Batlogg et al. (1988) obtienen $\alpha_{ox} = 0.21 \pm 0.03$ con un corrimiento en T_c de (0.45 \pm 0.03) K. Concluyen que el valor obtenido para α_{ox} sugiere que el apareamiento electrónico en el estado superconductor puede ser mediado por excitaciones electrónicas tales como redistribuciones de carga. Un resultado diferente es encontrado (Hinks et al., 1988b) cuando se sustituye (96 \pm 3)% de ^{16}O por ^{18}O en $Ba_{0.625}K_{0.375}BiO_3$, estas muestras tienen $T_c = 29.4$ K. Encuentran que $\alpha_{ox} = 0.41 \pm 0.03$ con ΔT_c debida al corrimiento isotópico de (1.4 \pm 0.1) K. Por otro lado Kondoh et al. (1988) encuentran que $\alpha_{ox} = 0.35 \pm 0.05$ con un cambio de T_c de 1.2 K, empleando un proceso distinto que consiste en sustituir al ^{16}O en los óxidos iniciales antes de preparar la muestra. De los dos últimos resultados se puede concluir, con base en el valor que predice la teoría BCS para α , que los fonones juegan un papel relevante en el estado superconductor, del BKB, y que estos podrían ser los responsables del

apareamiento electrónico.

2.3.3 Calor específico.

En las medidas de calor específico (C), obtenidas por Hundley et al. (1989) y Stupp et al. (1988), de muestras policristalinas de $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$, se observa un comportamiento lineal con T^3 a temperaturas menores de 5 K, a diferencia del comportamiento que predice la teoría BCS ($C = \exp(-\Delta/k_B T)$) a temperaturas por debajo de T_C . Con la suposición de que el calor específico tiene un comportamiento del tipo $C = \gamma T + \beta T^3$, obtienen los siguientes valores para los coeficientes de la contribución electrónica (γ) y fonónica (β):

$$\gamma = 0 \pm 0.2 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2); \beta = 1.05 \text{ mJ}/(\text{mol K}^4),$$

en un compuesto con $T_C = 27 \text{ K}$ (Hundley et al., 1989).

$$\gamma = 0.299 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2); \beta = 0.234 \text{ mJ}/(\text{mol K}^4),$$

en un compuesto con $T_C = 27.3 \text{ K}$ (Stupp et al., 1988).

Los valores de γ y β reportados por Stupp et al. los obtienen haciendo un ajuste por mínimos cuadrados en diferentes intervalos de temperatura, siendo el aquí presentado el mejor ajuste, obtenido entre 1.71 y 3.27 K.

La teoría BCS predice que el calor específico electrónico en función de la temperatura presenta una discontinuidad a la temperatura crítica, dada por $\Delta C = 1.43 \gamma T_C$. De los valores de γ antes mencionados se estima que $\Delta C/T_C$ es cero y 0.43 mJ/(mol K²) respectivamente. Por otro lado estimaciones basadas en medidas magnéticas, empleando la siguiente expresión;

$$\frac{\Delta C}{T_C} = \frac{1}{8\pi k^2} \left[\frac{dHc_2}{dT} \right]^2,$$

dan valores de 3.39 mJ/(mol K²) (Kwok et al., 1989) y 2.1±0.4 mJ/(mol K²) (Batlogg et al., 1988); estos valores son menores o del orden de la resolución experimental con que se ha medido ΔC . Hundley et al. (1989) mencionan que el hecho de no observar ΔC , se debe probablemente a una pequeña densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, por otro lado, a la temperatura crítica, la contribución de la red al calor específico es grande, por lo que ΔC queda oculto.

Graebner et al. (1989) reportan medidas de calor específico en cristales de BKE con $X=0.4$. Mediante un ajuste determinan un valor de ΔC que, al igual que las medidas en policristales, está en el límite de resolución de la medida. Aplicando campos magnéticos obtienen que el comportamiento de ΔC como función de T_c es lineal con pendiente $\Delta C/T_c = 0.86 \pm 0.1 \text{ mJ/(mol K}^2\text{)}$.

Es importante mencionar, que los resultados experimentales existentes no determinan con claridad ΔC y que los valores reportados se deben considerar como estimaciones, por tanto, se requiere de experimentos más finos que permitan evaluar esta discontinuidad.

2.3.4 Efecto Hall y potencia termoeléctrica.

Estudios de efecto Hall vs. temperatura realizados por Kondoh et al. (1988), en muestras con composición inicial $\text{Ba}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{BiO}_4$, muestran valores negativos de la resistencia Hall, lo que indica que los portadores de carga son electrones. Estiman que la concentración de portadores a temperatura ambiente, es de $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, que es similar a los valores reportados en los cupratos superconductores. En cuanto a la dependencia de la resistencia Hall con la temperatura, se observa que su valor absoluto aumenta al disminuir la temperatura.

La potencia termoeléctrica (PTE) vs. temperatura (Kondoh et al., 1988) fue estudiada en muestras con composición inicial $\text{Ba}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{BiO}_4$, en donde se reportan valores positivos. La curva muestra un comportamiento lineal para $T > 100 \text{ K}$, tipo metálico, y un máximo relativo a 50 K , que se supone que es debido a la PTE de los electrodos de oro. Otras medidas de PTE en función de temperatura (Pekala et al., 1989) en muestras de $\text{Ba}_{2.74}\text{K}_{0.27}\text{BiO}_4$ con $T_c=27 \text{ K}$, muestran dos regiones en el estado normal; por abajo de 160 K la PTE es del orden de $-1.5 \text{ } \mu\text{V/K}$ y casi independiente de la temperatura, por arriba de 160 K aumenta de manera monótona, cambiando de signo aproximadamente a 200 K , hasta 450 K en donde alcanza un valor de $34 \text{ } \mu\text{V/K}$. Cabe mencionar que la PTE no es una técnica confiable para determinar el signo de los portadores de carga, se puede mencionar como ejemplos, el caso del oro, la plata y el cobre, por mencionar algunos, que presentan valores

positivos de potencia termoelectrica, conociendose que sus portadores son electrones (Barnard, 1972).

Hasta la fecha no se tiene una interpretaci3n clara de los procesos fisis involucrados en la PTE de las cer3micas superconductoras, lo cual presenta una lnea de investigaci3n te3rica y experimental importante.

2.3.5 Estructura fon3nica.

La densidad de estados fon3nicos del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ y $BaBiO_3$ fue obtenida por difracci3n de neutrones por Loong *et al.* (1989). Al comparar los espectros experimentales observan que la inclusi3n del potasio produce un ensanchamiento de los picos de la densidad de estados del $BaBiO_3$, causados por el desorden en la substituci3n del Ba por el K. Como resultado del ensanchamiento, se observan dos bandas en la densidad de estados fon3nicos del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$, las cuales est3n centradas aproximadamente en 30 y 60 meV, como se puede observar en la Fig. 2.4a.

Loong *et al.* (1989) reporta c3lculos de la din3mica molecular del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ (Fig. 2.4b) en donde se puede identificar lo siguiente:

- i) Una banda que va aproximadamente de 27 a 42 meV.
- ii) Un m3ximo relativo alrededor de 51 meV.
- iii) Una banda entre 54 y 65 meV.
- iv) Picos pequeos en 67 y 73 meV.
- v) Estructuras pequeas en 25 y 46 meV.

La simulaci3n presenta tambi3n picos en 11 y 15 meV, probablemente debidos al Ba, K y Bi, sin embargo, los resultados experimentales solo muestran una meseta en 16 meV. Al comparar los espectros calculados, del $BaBiO_3$ y del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$, observan un ablandamiento del orden de 5 meV. Se piensa que el ablandamiento es debido al apantallamiento de los aniones oxigeno por los huecos, creados por la substituci3n del Ba por K en los orbitales 2p del oxigeno. Del espectro de cada uno de los elementos del compuesto, se observa que, la mayor contribuci3n al espectro total proviene del oxigeno.

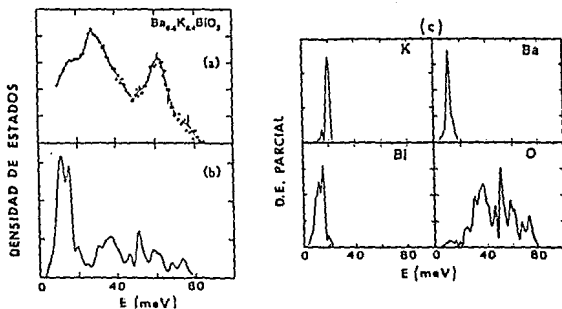


Fig. 2.4 Densidad de estados fonónicos del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$. a) Resultados experimentales de difracción de neutrones b) Cálculos de dinámica molecular c) Cálculos de dinámica molecular de cada elemento. (Loong et al., 1989).

La espectroscopia Raman es otra de las técnicas que dan información de los modos fonónicos. Empleando esta técnica en el compuesto $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ ($T_c=24$ K), McCarty et al. (1989) observan un pico a 325 cm^{-1} (43 meV) que es independiente de la temperatura, pero toma la forma de línea tipo Fano al bajar la temperatura (la línea Fano es característica de una fuerte dispersión de electrones por un modo de la red cristalina); observan un pico en 430 cm^{-1} (56 meV) que se hace más claro al bajar la temperatura. El compuesto $Ba_{0.8}K_{0.2}BiO_3$, no superconductor, presenta el pico en 325 cm^{-1} observado en el compuesto con $X=0.4$, lo que sugiere que dicho pico puede ser originado por desorden en la sustitución del bario por potasio. La principal diferencia entre el compuesto con $X=0.2$ y $X=0.4$ es la presencia de un pico en 569 cm^{-1} (71 meV), en el $Ba_{0.8}K_{0.2}BiO_3$, que se ablanda a 565 cm^{-1} al bajar a 7 K; McCarty et al. (1989) asignan este pico a un modo "respiratorio" de los octaedros formados por BiO_6 , que no se presenta en el caso de la estructura cúbica.

El tunelaje electrónico es otra técnica que permite extraer información, de los modos fonónicos de los materiales, mediante la derivada de la resistencia diferencial con respecto al voltaje. Zasadzinski et al. (1989) reportan experimentos de tunelaje realizados en una muestra de BKB con $X=0.375$ ($T_c = 29$ K). Encuentran estructuras aproximadamente en 8, 15, 17, 22, 25, 30, 33, 42, 51, 54, 59, 62 y 67 meV, las cuales asocian a modos fonónicos del material. Experimentos recientes de tunelaje electrónico (Morales et al., 1990a, b, c) en BKB con $X=0.4$ y $T_c=21$ K, muestran estructura en 8.3, 15.4, 26, 32.1, 39.3, 46.6, 55.1, 59.1 y 64.3 meV, las cuales concuerdan con los resultados de difracción de neutrones reportados por Loong et al. (1989).

2.3.6 Brecha superconductora.

Las medidas de reflectividad en el infrarojo realizadas por Schliesinger et al. (1989), en muestras de $Ba_{0.8}K_{0.2}BiO_3$ con temperaturas críticas de 29 y 26 K, con una densidad de 80 y 95 % respectivamente, dan prueba de la existencia de una brecha superconductora. Al estudiar el espectro de reflectividad en función de la frecuencia, para diferentes temperaturas, observan un aumento en la reflectividad, a bajas frecuencias, a medida que se disminuye la temperatura; a 4 K aplican campos magnéticos entre 0 y 3 T, y observan una disminución de la señal, a bajas frecuencias, a medida que el campo magnético es más intenso. Este comportamiento es una prueba de la existencia de una brecha superconductora. Hacen un ajuste, empleando las ecuaciones de Eliashberg (con $\lambda \approx 1$), que les permite estimar una brecha de 70 cm^{-1} (8.75 meV) para la muestra con T_c de 29 K y de 60 cm^{-1} (7.5 meV) para la muestra con T_c de 26 K; con estos datos obtienen que $2\Delta/k_B T_c \approx 3.5 \pm 0.5$.

De experimentos de tunelaje electrónico es posible obtener la brecha superconductora. Zasadzinski et al. (1989) obtienen la brecha superconductora del BKB con $X = 0.375$, haciendo un ajuste de la curva experimental de la conductancia diferencial normalizada. Para lo anterior emplean una densidad de estados de la forma

$$N(E) = \text{Re} [(E-i\Gamma)/(E-i\Gamma)^2 - \Delta^2]^{1/2}$$

(esta fórmula se discutirá en el siguiente capítulo), en donde Γ es un

parámetro de ajuste que tiene que ver con el tiempo de vida de las cuasipartículas. Encuentran, de una curva experimental medida a 2 K, con $\Gamma = 6.0$ meV, que $\Delta = 6.5$ meV. Empleando el valor obtenido para Δ y $T_C = 29$ K se obtiene que $2\Delta/k_B T_C \approx 5.2$. También en experimentos de tunelaje electrónico, en muestras de BKB con $X = 0.4$, y $T_C = 18$ K, Morales *et al.* (1990a, b, c) empleando el ajuste usado por Zasadzinski *et al.*, con $\Gamma = 1.6$ meV obtienen $\Delta = 2.9$ meV; mientras que para la razón $2\Delta/k_B T_C$ obtienen el valor de 3.75.

TUNELAJE ELECTRONICO

3.1 Teoría del tunelaje electrónico.

El tunelaje electrónico es un fenómeno cuántico, que tiene como idea básica la existencia de una probabilidad distinta de cero de que una partícula atraviese una barrera de potencial. La probabilidad depende principalmente de la energía de la partícula y de las características de la barrera de potencial.

En el caso de las juntas túnel, la barrera de potencial se debe al aislante que se coloca entre dos electrodos metálicos. Cuando se tiene una junta túnel con polarización igual a cero, los niveles de Fermi de los electrodos están equilibrados (Fig. 3.1a). Al aplicar un voltaje de polarización, los niveles de Fermi quedan desplazados por una cantidad eV (e es la carga del electrón y V el voltaje aplicado) (Fig. 3.1b). Si la probabilidad de tunelaje es distinta de cero, existen electrones disponibles del lado izquierdo de la junta, y estados accesibles en el electrodo del lado derecho, se produce una corriente electrónica por tunelaje (se consideran electrones libres), que puede expresarse como (Parks, 1969)

$$I_{I-D}(V) = A \int_{-\infty}^{\infty} |T|^2 \rho_I(E) f(E) \rho_D(E+eV) [1 - f(E+eV)] dE \quad 3.1$$

en donde $\rho_{I,D}$ son la densidad de estados electrónicos del material del lado izquierdo y derecho respectivamente, $f = [1 + \exp\{(E-E_F)/k_B T\}]^{-1}$ es la función de Fermi (E_F es la energía al nivel de Fermi), $1-f$ es la probabilidad de estados accesibles del lado derecho, T son los elementos

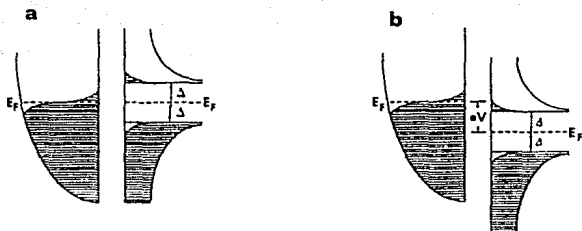


Fig. 3.1 Esquema de una junta túnel a $T > 0$ K con un electrodo en estado superconductor y el otro en estado normal. a) Polarización cero. b) Polarización distinta de cero. Las regiones con rayas representan estados electrónicos ocupados.

de la matriz de transferencia, $|T|^2$ es proporcional a la probabilidad de transición de los electrones y A una constante de proporcionalidad.

Tomando la diferencia entre la corriente que fluye hacia la derecha e izquierda, se obtiene la corriente neta de tunelaje

$$I(V) = A \int_{-\infty}^{\infty} |T|^2 \rho_1(E) \rho_D(E+eV) [f(E) - f(E+eV)] dE \quad 3.2$$

En el caso de una junta metal-aislante-superconductor (SAM) es necesario hacer las siguientes consideraciones: a) La densidad de estados del metal, en el estado normal es constante, $\rho_{in} = \rho_1(0)$, en donde se está definiendo que el cero de energía es el nivel de Fermi. b) La densidad de estados cambia, al pasar del estado normal al estado superconductor ($\rho_s(E)$). c) Los elementos de la matriz de transferencia son independientes de la energía y del estado (normal o superconductor)

en el que se encuentren los electrodos. Con base en las consideraciones anteriores la corriente de tunelaje se puede expresar como

$$I_{nn}(V) = A|T|^2 \rho_{In}(0) \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(E) \left[f(E) - f(E+eV) \right] dE \quad 3.3$$

Cuando los electrodos están en el estado normal (ρ_s se substituye por $\rho_{Dn}(0)$), la ecuación anterior se reduce a la relación $I_{nn} = G_{nn} V$; en donde la constante, $G_{nn} = A|T|^2 \rho_{In}(0) \rho_{Dn}(0)$, es la conductancia de la junta túnel y V el voltaje aplicado; V se obtiene al integrar el término entre paréntesis de la Ec. 3.3 (En la figura 3.2a se muestra el comportamiento de I_{nn}).

Derivando 3.3 con respecto al voltaje aplicado a la junta, se obtiene la conductancia diferencial

$$\frac{dI_{nn}}{dV} = G_{nn} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_s(E)}{\rho_{Dn}(0)} \left[-\frac{\delta f(E+eV)}{\delta(eV)} \right] dE \quad 3.4$$

Si ahora se considera que la junta está a $T = 0$ K, el término entre paréntesis es una función delta, y en este caso la Ec. 3.4 se reduce a

$$\left. \frac{dI_{nn}}{dV} \right|_{T=0} = G_{nn} \frac{\rho_s(E)}{\rho_{Dn}(0)} \quad 3.5$$

Este resultado es de gran importancia, puesto que expresa que la conductancia diferencial de una junta túnel es proporcional a la densidad de estados electrónicos, del electrodo en el estado superconductor.

Según la teoría BCS la densidad de estados electrónicos en un superconductor a $T=0$ K es

$$\rho_s(E) = \begin{cases} \frac{\rho_n(0) E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{para } E > \Delta \\ 0 & \text{para } E < \Delta \end{cases} \quad 3.6$$

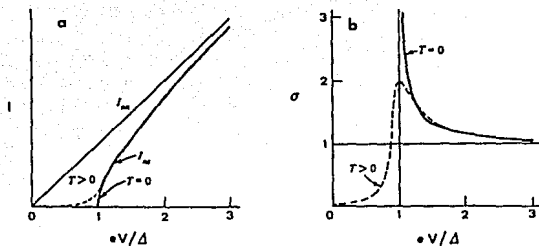


Fig. 3.2 a) Corriente de tunelaje en función del voltaje. b) Conductancia diferencial normalizada en función del voltaje. En los dos caso para una junta túnel con un electrodo superconductor, a $T=0$ K y $T > 0$ K.

en donde 2Δ es la brecha superconductor.

La conductancia diferencial en el estado superconductor normalizada con la conductancia diferencial en el estado normal, da directamente la densidad de estados del superconductor ($T=0$ K); substituyendo la Ec. 3.6 en la 3.5 y normalizando se obtiene

$$\sigma_{*} \Big|_{T=0} = \frac{1}{G_{nn}} \frac{dI_{sn}}{dV} \Big|_{T=0} = \begin{cases} \frac{|eV|}{[(eV)^2 - \Delta^2]^{1/2}} & \text{para } E > \Delta \\ 0 & \text{para } E < \Delta \end{cases} \quad 3.7$$

La figura 3.2 muestra: (a) el comportamiento de la corriente y de la (b) conductancia diferencial normalizada, en función del voltaje, de una junta túnel con un electrodo en el estado superconductor. El comportamiento para $T=0$ K puede ser descrito por las ecuaciones 3.3. y

3.4, con la densidad de estados electrónicos dada por la Ec. 3.6; debido a la presencia de la brecha superconductor, la corriente y la conductancia normalizada son cero hasta que el voltaje de polarización es igual a Δ/e , en donde se observa una discontinuidad. En la misma figura se presenta el comportamiento cuando $T > 0$ K; en este caso, debido a la energía térmica algunos electrones rebasan la brecha. Estos electrones son los responsables de que la corriente se presente antes de que el voltaje sea Δ/e y de que aumente suavemente sin que presente la discontinuidad, en cuanto a la conductancia normalizada, presenta un máximo en $V = \Delta/e$ y para valores menores, decrece proporcionalmente a $\exp(-\Delta/k_B T)$. La temperatura produce que el borde de la brecha se borre, haciéndose más difuso conforme aumenta la temperatura. Cabe mencionar que el comportamiento descrito por las ecuaciones anteriores, concuerda bastante bien con los resultados experimentales cuando $T \ll T_c$ (Parks, 1969).

Dynes *et al.* (1978), empleando la técnica del tunelaje electrónico, estudiaron el efecto de la temperatura sobre la discontinuidad que se observa en la brecha superconductor, en juntas tipo SAS formadas con $Pb_{0.9}Bi_{0.1}$. Sus resultados experimentales muestran cómo la discontinuidad a $V = \Delta/e$ se borra conforme aumenta la temperatura. Cuando el borde de la brecha se ha ensanchado (la discontinuidad se ha borrado) por efecto de la temperatura, el máximo en la conductancia diferencial no corresponde a la brecha superconductor. Dicho ensanchamiento es interpretado por Dynes y colaboradores (1978) como debido al tiempo de vida finito de las cuasipartículas en el borde de la brecha. Para tomar en cuenta ese efecto suman una parte imaginaria (Γ) a la energía, en la densidad de estados electrónicos de BCS. La densidad de estados que proponen es

$$\rho(E, \Gamma) = \text{Re} \left[\frac{E - i\Gamma}{[(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2]^{1/2}} \right] \quad 3.8$$

Para ajustar sus curvas experimentales, Dynes *et al.* (1978) substituyen esta ecuación en la Ec. 3.4 y emplean Δ y T como datos

medidos experimentalmente y Γ como un parámetro de ajuste.

El parámetro de ajuste está relacionado con el tiempo de recombinación (τ_R) de las cuasipartícula mediante

$$\Gamma = \frac{h}{\tau_R}$$

en donde h es la constante de Plank (Wolf, 1989).

En este trabajo se emplea la ecuación 3.8 para ajustar la conductancia diferencial normalizada, obtenida experimentalmente con tunelaje electrónico en juntas tipo SAM, en donde S es el superconductor cerámico $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ y M es estaño. Para realizar el ajuste se estima A de las curvas experimentales, asociandola al máximo de la conductancia diferencial normalizada. Se propone un valor de Γ y se hace el cálculo de la densidad de estados con la Ec. 3.8 para compararla con la curva experimental; se considera el mejor ajuste cuando el máximo en conductancia, experimental y calculado coinciden.

3.2 Preparación de las juntas túnel.

Las juntas túnel empleadas en este trabajo están formadas por una muestra policristalina de $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$, un aislante, formado de un óxido (o una región no superconductor), crecido sobre la superficie del superconductor en forma natural en la atmósfera del laboratorio, y como contraelectrodo una película delgada de estaño.

Las juntas túnel se construyeron de la manera siguiente: primeramente la muestra superconductor fue embebida en una resina epóxica para alto vacío, para que sirviera como sustrato de la junta túnel, de tal forma que una de las caras de la muestra quedara formando un plano junto con la resina. Es recomendable que la parte de la cerámica expuesta sea lo más angosta posible a fin de obtener una junta con área pequeña. Hecho lo anterior, la resina se deja "curar" durante 24 horas a temperatura ambiente. La siguiente etapa consiste en someter a un pulido fino la superficie de la resina epóxica que contiene a la cerámica, ya que esta superficie servirá como soporte para la película

metálica que al final se evapora sobre ella. El pulido disminuye en alguna medida la presencia de huecos en la superficie del superconductor, que pueden producir rupturas o regiones muy delgadas de la película metálica al ser evaporada. La superficie del superconductor se limpia sometiendo a un ataque químico en una solución de $\text{HClO}-\text{NaClO}$ (Gurvitch *et al.*, 1989). Los restos del ataque químico en el superconductor se retiran con un chorro de agua desmineralizada. El siguiente paso en la preparación de la junta túnel es exponer la superficie limpia y pulida al ambiente del laboratorio por un tiempo que permita formar una capa aislante. El tiempo que produjo mejores resultados fue de aproximadamente 24 horas, tiempos mayores producen juntas más resistivas (decenas de Kohms), inapropiadas para el tunelaje electrónico, asimismo, tiempos menores producen juntas con resistencias bajas (del orden de 1 a 5 ohms), también poco apropiadas para el tunelaje. Cabe hacer notar que se empleó el cambio de coloración de la superficie del superconductor como un indicador del estado de oxidación de la superficie. El material superconductor con la superficie limpia tiene un color azul; el cambio de color azul a negro es indicativo de cambios en la superficie, los cuales dan lugar a la formación del aislante. La última etapa en la construcción de la junta túnel consiste en evaporar, en un vacío del orden de 10^{-6} Torr, una película metálica de estaño de un espesor entre 5000 y 10000 Å y un ancho menor de 0.5 μm . Al hacer la evaporación, el espesor de la película se mide con un medidor de espesores marca SLOAN, que permite una resolución de ± 100 Å en la escala empleada. El ancho de la película se obtiene colocando una mascarilla apropiada. Dependiendo del largo de la muestra, en cada evaporación se pueden obtener varias juntas; en la mayoría de las evaporaciones se obtuvieron 3 juntas túnel. El número total de juntas estudiadas fue de 36, incluidas 6 con contraelectrodo de plomo, de las que no fue posible obtener información, ya que resultaron muy inestables.

Después de la fabricación de las juntas túnel, empleado pintura de plata, se colocan alambres de cobre en los extremos de la muestra superconductora y de las películas metálicas, para poder hacer las conexiones con el portamuestras colocado en el criostato, que sirve para

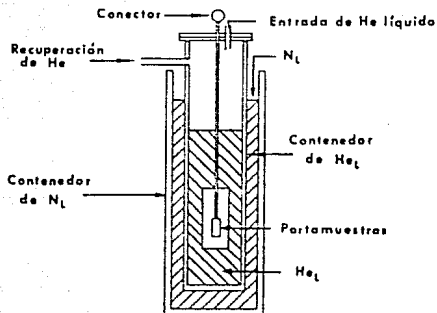


Fig. 3.3 Esquema del criostato empleado, en donde se muestran sus partes principales.

la medición de las características de las juntas túnel.

3.3 Obtención de la característica de tunelaje.

En el estudio de materiales superconductores, usando la técnica de tunelaje electrónico, se requiere de un sistema que permita bajar la temperatura de la junta túnel por debajo de la temperatura crítica del superconductor, y de un sistema electrónico para medir, a cuatro terminales, la resistencia diferencial (dV/dI) y su derivada con respecto del voltaje. A continuación se describen los sistemas empleados en el presente trabajo.

El criostato consiste esencialmente de dos recipientes cilíndricos concéntricos (Fig. 3.3), con una cámara al vacío en su pared. El recipiente externo se utiliza para preenfriar el sistema con nitrógeno líquido y mantener un baño térmico a 77 K. El recipiente interno es el contenedor de helio líquido; cuando se bombea sobre esta cámara se

pueden alcanzar temperaturas hasta de 1.2 K.

El portamuestras cuenta con un termómetro de platino que permite medir temperatura desde el ambiente hasta 70 K, con una precisión de ± 0.01 K. Para temperaturas entre 70 y 1.2 K se emplea un diodo de germanio, cuya resolución es de 5 millikelvin. Las curvas características de las juntas túnel, en función de la temperatura, se obtienen desde bajas temperaturas, para asegurar un mejor control del equilibrio térmico del sistema. Para variar la temperatura se utiliza un calefactor de alambre de 700Ω al que se le aplica la corriente eléctrica, entre 0 y 0.5 amperes, necesaria para mantener la temperatura estable en un intervalo de ± 0.1 K.

Para medir la resistencia diferencial (dV/dI) y su derivada (d^2V/dI^2) en función del voltaje aplicado, se emplea una técnica de modulación (Adler y Jackson, 1966). Esta técnica es muy útil para estudiar comportamientos no lineales; consiste en superponer al voltaje de polarización aplicado a la junta una señal alterna de amplitud constante y pequeña, preferentemente una señal senoidal pura, y estudiar la respuesta del dispositivo a esta modulación, empleando una detección armónica sincronizada con la señal de modulación.

El sistema empleado, fue contruido en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. (Will y Heiras, 1974), y consiste de (Fig. 3.4): un puente de resistencias en donde se coloca la junta túnel; un oscilador de audio empleado para producir la señal de modulación (1 kHz); un generador de funciones que, a muy baja frecuencia (1 mHz), aplica el voltaje de polarización a la junta túnel; un amplificador lock-in, para medir la señal (rms) de interés; un graficador X-Y, con sensibilidad máxima de $0.5 \mu V/cm$, en el que se grafica, en el eje X, el voltaje de polarización que se aplica a la junta túnel, y en el eje Y se grafica dV/dI (o d^2V/dI^2), que se obtiene a la salida del amplificador lock-in. Todo el sistema debe estar adecuadamente aterrizado para evitar al máximo los problemas de ruido eléctrico y ciclos de tierra, que producen que la señal que se quiere medir quede inmersa en ruido. Cabe hacer notar que el sistema mide resistencia diferencial (dV/dI) y que el análisis de los resultados se hace con la conductancia diferencial (dI/dV). Para obtener las curvas de

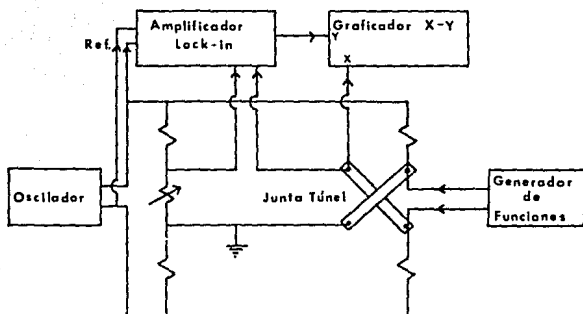


Fig. 3.4 Diagrama esquemático simplificado del puente para medir resistencia diferencial.

conductancia diferencial, se digitalizaron las curvas experimentales de dV/dI vs. V , tomando intervalos de 0.25 meV, y posteriormente se obtuvo su inverso.

3.4 Complicaciones experimentales.

Los resultados experimentales que se obtienen con la técnica de tunelaje electrónico, en superconductores cerámicos, pueden presentar complicaciones que dificultan su interpretación. Estas complicaciones se originan en las características mismas de las cerámicas, en la fabricación de la junta túnel y en problemas de tipo instrumental, al realizar las mediciones.

Los superconductores cerámicos son materiales granulares, y por tanto, policristalinos. Esta característica hace que la densidad del material sea de gran importancia para estudiar sus propiedades físicas; al enfriar una muestra con baja densidad se producen contracciones que

cambian sus características eléctricas de una manera aleatoria. El efecto de estos cambios, en una juntas túnel, se refleja como un problema de no reproducibilidad de las curvas de tunelaje; entre dos juntas diferentes e inclusive, de la misma junta a una temperatura fija. Otra fuente de error en los superconductores cerámicos es la inhomogeneidad de fases que puede producir, una vez formada la junta, arreglos complicados de juntas en serie y en paralelo, con juntas tipo MAM, SAM y SAS, las cuales dan lugar a curvas con mucha estructura, difíciles de interpretar y que, además, son irreproducible de una junta a otra. Dos posibles soluciones para estos problemas son; la primera es el uso de muestras policristalinas de alta calidad, esto es, alta densidad y homogeneidad; la segunda es el uso de monocristales.

Otro problema inherente a los superconductores cerámicos es su longitud de coherencia pequeña. Esta característica convierte al tunelaje electrónico en una técnica de superficie, ya que este solo tiene incidencia sobre profundidades del orden de una longitud de coherencia, y por tanto, dependiente de la superficie y sus defectos.

El atrapamiento de flujo magnético es otra fuente de complicaciones que se presenta en los superconductores cerámicos. El atrapamiento de flujo, consiste en que al enfriar un superconductor cerámico en presencia de un campo magnético externo, o producido por el mismo superconductor al circular en él una corriente eléctrica, no expulsa completamente el campo magnético; el campo magnético restante queda en las regiones intergranulares de la cerámica. El flujo atrapado puede producir regiones en estado normal, que pueden dar lugar a que una región de la junta túnel esté en el estado normal. Esta posibilidad, provee de un "canal" distinto, con respecto al resto de la junta, para la corriente de tunelaje, tal que su contribución puede producir que; los detalles finos como la estructura debida a fonones se borren, que aparezca una conductancia mayor que cero a polarización cero, cuando la cerámica se encuentre en el estado superconductor. Las precauciones tomadas para solucionar este tipo de problemas fueron las siguientes: no se sometieron las juntas a campos magnéticos (sin tomar en cuenta el campo magnético de la tierra); la junta se mantuvo desconectada al bajar la temperatura, para evitar las corrientes eléctricas.

Respecto a las complicaciones que se pueden originar durante la preparación de las juntas túnel, se tiene la formación de cortos circuitos entre los electrodos, debido a agujeros en el aislante. Este defecto da lugar a las llamadas corrientes de fuga, cuyo origen no es el tunelaje electrónico. La corriente de fuga puede producir un calentamiento local en el superconductor, el cual rompe pares de Cooper, haciendo que el borde de la brecha sea difuso, y por tanto, resulta difícil medir la brecha, en la curva obtenida por tunelaje. Este es un problema difícil de resolver en las cerámicas, debido a su granularidad y al poco control del crecimiento del aislante en su superficie. El pulido y el ataque químico, descrito en la sección 3.3, reduce este problema.

Asociadas con la instrumentación, las complicaciones experimentales que se presentan están relacionadas con la gran sensibilidad de las juntas túnel a transitorios eléctricos que se presentan en la línea de alimentación de los aparatos empleados en la medición. Estos transitorios pueden producir un rompimiento dieléctrico del aislante dando lugar a un corto circuito entre los electrodos; otra posibilidad es que la película metálica delgada se funda, dejando inútil al dispositivo. Otro problema, ya mencionado en la sección 3.3, es la formación de ciclos cerrados de tierra, originados por conexiones inadecuadas de la tierra de los aparatos de medida. Este tipo de error causa que la señal de ruido se incremente, a tal magnitud que no sea posible obtener información de las curvas experimentales. Este problema se resolvió ensayando diferentes configuraciones en las conexiones de tierra.

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Caracterización del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$.

La muestra fue preparada por D. G. Hinks y colaboradores, de la manera descrita en el capítulo dos (Hinks et al., 1989). La densidad de las muestra es cercana al 90% de su valor teórico. Es importante mencionar que las muestras con una densidad cercana al 100%, se consideran mejores para el trabajo experimental, que las que tienen baja densidad, ya que evitan algunos de los problemas que causa la granularidad.

La muestra provista por Hinks se cortó en varios pedazos, de los que se eligió uno para la preparación de las juntas túnel. Antes de preparar las juntas túnel, el trozo de muestra empleada se caracterizó midiendo su resistencia como función de la temperatura. La medida se realizó usando corriente alterna a cuatro terminales. La temperatura crítica del material fue de 21 K ($R=0$), y como se puede ver en la Fig. 4.1 (curva (a)), el inicio de la transición está aproximadamente a 30 K. La curva (b), de la misma figura, es la medida de R vs. T , después de haber empleado la muestra en las juntas túnel; ésta medida se realizó para verificar si la muestra había sufrido alguna degradación o no. De la figura se observa que la temperatura crítica no cambió, sin embargo se presenta una disminución en el ancho de la transición en la curva (b); debida probablemente, a que el pulido y el ataque químico en la superficie de la muestra eliminaron capas de la cerámica con una estequiometría diferente.

Una vez preparadas las juntas túnel, de la manera descrita en el capítulo anterior, y colocadas en el crióstato, se bajó la temperatura hasta 4 K, manteniendo la junta desconectada. La secuencia de medidas de

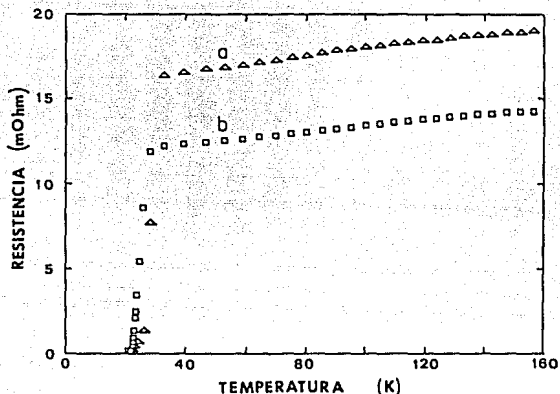


Fig. 4.1 Resistencia vs. temperatura de la muestra de $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$.
 a) Antes de preparar la junta túnel. b) Después de las medidas de tunelaje.

la resistencia diferencial de las juntas túnel se realizó de menor a mayor temperatura, a fin de lograr un mejor control del equilibrio térmico.

4.2 Tunelaje en el estado normal.

En la Fig. 4.2 se muestran las medidas de conductancia diferencial en función del voltaje de polarización a temperaturas mayores que T_c . La curva medida a 200 K muestra un comportamiento tipo parabólico con el mínimo desplazado del voltaje de polarización cero. Este comportamiento es típico del tunelaje en juntas con electrodos que se encuentran en el estado normal. La asimetría que presenta esta curva, así como el corrimiento del mínimo hacia voltajes diferentes de cero, pueden ser

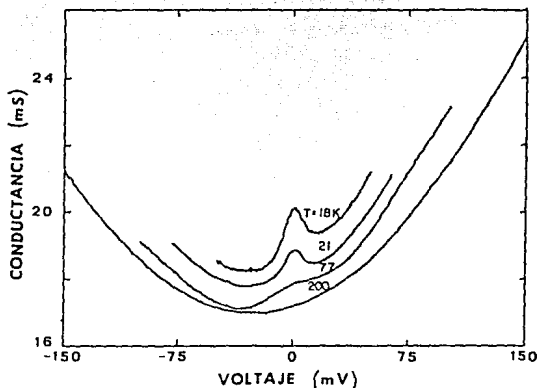


Fig. 4.2 Conductancia diferencial vs. voltaje de una junta $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ -aislante-Sn en estado normal, a diferentes temperaturas. Por claridad, las curvas están corridas en el eje vertical.

explicados con el modelo de Brinkman, Dynes y Rowell (BDR). Este modelo (Brinkman *et al.*, 1979) propone una barrera de potencial de forma trapezoidal, implicando que la función de trabajo en cada interface aislante-electrodo de la junta es diferente. BDR demuestran que la asimetría y el corrimiento del mínimo, con respecto al voltaje de polarización igual a cero, en las curvas de conductancia, dependen de la diferencia de las funciones de trabajo de las interfaces aislante-electrodo.

En la curvas medidas a 77, 21 y 18 K se observa el mismo fondo que en la curva medida a 200 K; sin embargo alrededor de cero volts, aparece un aumento en la conductancia diferencial incrementándose conforme disminuye la temperatura. El aumento en conductancia a polarización cero fue observado por Zasadzinski y colaboradores (1989) en el compuesto BKB

con $X=0.375$; opinan que se debe a un aumento de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. Sin embargo, y a pesar de que en el presente trabajo se obtiene un comportamiento similar, la opinión es que se requiere de un número mayor de experimentos enfocados a estudiar esta anomalía; debido a las serias dificultades que existen, para preparar una junta sin los problemas ocasionados por la granularidad de los superconductores cerámicos (como se menciona en la sección. 3.4), una proposición inmediata, es mejorar la técnica de preparación de las juntas túnel, para excluir la posibilidad de que el origen de este comportamiento anómalo se deba al dispositivo.

4.3 Medición de la Brecha superconductorora.

La Fig. 4.3 muestra la conductancia diferencial de una junta túnel $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ -aislante-Sn medida a 4 K. En esta figura se pueden observar: el fondo parabólico y la asimetría, presente en las medidas en donde la cerámica está en estado normal (Fig. 4.2); la brecha superconductorora; estructura a voltajes mayores que $\{\Delta/e\}$; y una conductancia distinta de cero a polarización cero. Esta curva se normalizó empleando la curva medida a 18 K; es necesario remarcar dos puntos en relación a esto: Primero, la normalización en los superconductores se hace con la curva de conductancia medida a la misma temperatura, pero en estado normal, lo cual se logra aplicando un campo de intensidad suficiente para romper el estado superconductor. Esto no siempre es posible en las cerámicas de alta T_c , puesto que sus campos críticos estimados a $T=0$ K, son muy altos. En el caso del $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ el campo crítico se estima del orden de 15 teslas (Welp et al., 1988; Yang et al., 1990). En segundo lugar, la T_c medida de la curva R vs. T es de 21 K y la normalización se hace con respecto a la curva de 18 K, suponiendo que a esta temperatura la cerámica está en estado normal. La anterior suposición está basada en la observación de que las curvas de 18 y 21 K no presentan indicios de la apertura de la brecha (Fig. 4.2 y 4.5) y que, por tanto, se encuentra en estado normal. Una explicación lógica de este comportamiento, se basa en el hecho de que el tunelaje

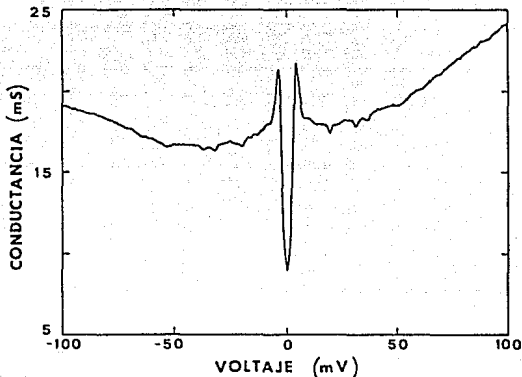


Fig. 4.3 dI/dV vs. V medida a 4 K en una junta túnel de $\text{Ba}_0.6\text{Ko}_4\text{BiO}_2$ -aislante-Sn.

electrónico se lleva a cabo en una profundidad del orden de la longitud de coherencia (aprox. 36 Å en BKB con $X=0.4$) en el electrodo superconductor, en contraste con la medida de resistencia que resulta de una percolación en el volumen. También hay que considerar que el parámetro de orden se deprime en la interfaz superconductor-normal. En base a estos argumentos se puede considerar que la temperatura crítica, para efectos de la junta túnel, es de 18 K.

La determinación del valor de la brecha superconductor se hizo mediante un ajuste, empleando la expresión de la densidad de estados electrónicos con un término adicional Γ (Ec. 3.8), que físicamente significa que, aparecen estados electrónicos permitidos dentro de la brecha y que para valores iguales o mayores que Δ , se considera que el material es un superconductor sin brecha. El mejor ajuste obtenido se muestra en la Fig. 4.4, como una curva punteada y se obtiene que, con el

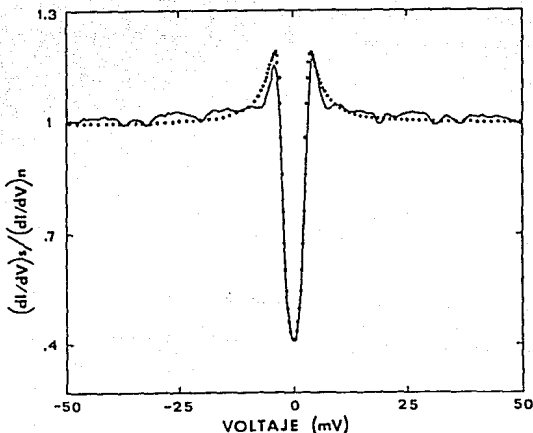


Fig. 4.4 Conductancia vs. voltaje medida a 4 K, normalizada con la curva medida a 18 K en una junta $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ -aislante-Sn. La curva punteada es un ajuste empleando la densidad de estados con $\Delta=2.9$ meV y $\Gamma=1.6$ meV.

parámetro $\Gamma = 1.6$ meV, $\Delta = 2.9$ meV.

Con base en el valor obtenido para la brecha superconductor y de la temperatura crítica (18 K), la razón $2\Delta/K_B T_C$ es de 3.75. Al compararlo con el valor que predice la teoría BCS (3.53), para superconductores de acoplamiento débil, se puede considerar que el $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ es un superconductor de acoplamiento débil. Este resultado concuerda con el obtenido en medidas de reflectividad en el infrarrojo (Schlesinger et al., 1989), el valor reportado para la razón en cuestión, es de 3.5 ± 0.5 , en el mismo compuesto. Por otra parte difiere sensiblemente del valor de 6.5 obtenido por Zasadzinski et al. (1989) con experimentos de tunelaje, en el BKB con $X=0.375$.

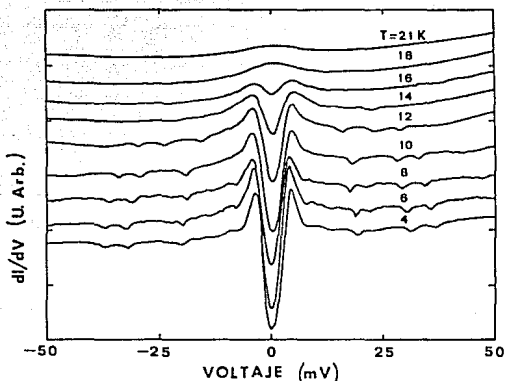


Fig. 4.5 Conductancia diferencial vs. voltaje de una junta túnel de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ -aislante-Sn medidas entre 4 y 21 K. Por claridad, las curvas están corridas en el eje vertical.

4.4 La brecha y su dependencia en temperatura.

En la Fig. 4.5 se muestran las curvas de conductancia diferencial vs. voltaje, medidas a temperaturas desde 4 hasta 21 K. En estas curvas se puede apreciar claramente la depresión de la conductancia debida a la brecha superconductor y su evolución con la temperatura. También se observa que para $|V| > |\Delta/e|$, las curvas presentan estructura que se desplaza hacia voltajes menores conforme la temperatura aumenta, lo cual es un resultado esperado cuando existe la brecha superconductor, ya que ésta disminuye al aumentar la temperatura. Empleando el método de ajuste descrito en la sección anterior, para cada una de las curvas medidas entre 4 y 16 K, se obtiene el valor de Δ y del parámetro Γ . La Fig. 4.6 muestra la gráfica de $\Delta(T)/\Delta(T=4\text{K})$ como función de T/T_c y se compara con

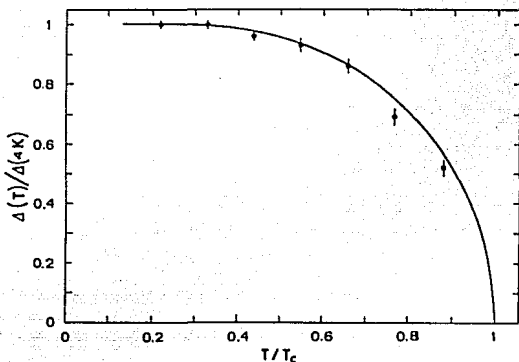


Fig. 4.6 $\Delta(T)/\Delta(4K)$ vs. T/T_c del $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$, con $\Delta(4K) = 2.9$ meV y $T_c = 18$ K. La curva continua corresponde a la predicción de la teoría BCS.

Tabla 4.1 Valores de la brecha, brecha normalizada, parámetro Γ , y temperatura reducida a diferentes temperaturas del $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$.

T(K)	Δ (meV)	Γ (meV)	$\Delta(T)/\Delta(4K)$	T/T_c
4	2.9	1.6	1	0.22
6	2.9	1.5	1	0.33
8	2.8	1.7	0.96	0.44
10	2.7	2.0	0.93	0.55
12	2.5	2.4	0.86	0.66
14	2.0	2.8	0.69	0.77
16	1.5	4.0	0.52	0.88

la predicción de la teoría BCS (línea continua). Como se puede observar, la teoría y los datos experimentales concuerdan bastante bien. Cabe hacer notar que no se está tomando en cuenta la contribución de la temperatura al ensanchamiento del borde de la brecha (dependencia en temperatura de la función de Fermi); esto puede significar que el valor de Γ este sobrevaluado. Por otro lado en la tabla 4.1 se presentan los valores de Γ empleados en el ajuste y las temperaturas asociadas. Se observa que Γ aumenta conforme se incrementa la temperatura; empleando el criterio de que para $\Gamma/\Delta > 1$ (de Gennes, 1966) el material es un superconductor sin brecha, se podría decir que en este material sucede aproximadamente a 12 K. Este resultado es necesario tomarlo con reserva, ya que la presencia de una conductancia distinta de cero, a polarización cero, puede tener su origen en corrientes ajenas al tunelaje electrónico o debida a la contribución de una junta formada por una región normal de la cerámica, el aislante y el estaño, las cuales no se han considerado. Si fuese posible eliminar dichas corrientes, en el caso que estuvieran presentes, los valores de Γ serían menores a los obtenidos, y por tanto, la razón Γ/Δ sería menor; eliminando así la conclusión de que, el BKB con $X=0.4$, es un superconductor sin brecha. Aunada a la consideración anterior, la observación de la evolución de la brecha superconductora en función de la temperatura, es un indicio más que pone en duda que el compuesto BKB sea un superconductor sin brecha.

4.5 Estructura en d^2V/dI^2 vs. V .

El tunelaje electrónico también puede dar información acerca de las excitaciones de tipo fonónico que entran en juego en el estado superconductor. Mc Millan y Rowell (1965) fueron los primeros en mostrar que, de experimentos de tunelaje electrónico, se puede obtener la función acoplada de Eliashberg. De hecho la derivada de la resistencia diferencial en función del voltaje, ya muestra información de las interacciones de las cuasipartículas con la red; los mínimos relativos que se observan están asociados con los modos fonónicos.

La Fig. 4.7 muestra las curvas de d^2V/dI^2 vs. $(eV - \Delta)$, medidas a 4

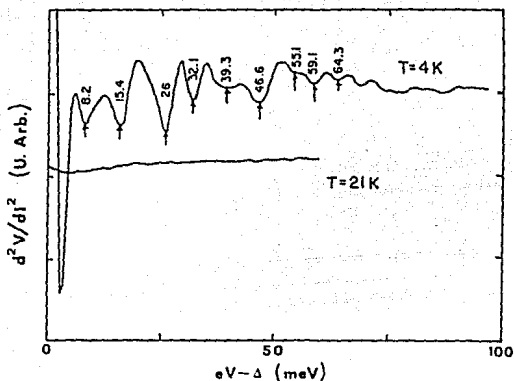


Fig. 4.7 d^2V/dI^2 vs. V de una junta túnel $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ -aislante-Sn medida a 4 y 21 K. La curva a 4 K muestra los valores de los mínimos relativos que se pueden asociar a modos fonónicos de la cerámica. La curva medida a 21 K, corrida en el eje vertical, ya no muestra la estructura que se observa en el estado superconductor.

y 21 K. En la curva medida a 4 K se puede observar estructura que puede ser asociada a las excitaciones en el estado superconductor, no observadas en el estado normal. Nótese que la curva a 21 K no presenta tal comportamiento, indicando que la estructura es característica del estado superconductor. Sin embargo hay que aclarar que existe incertidumbre, acerca de que esta estructura se deba efectivamente a fonones, por el hecho de no obtener curvas de tunelaje (por ejemplo a 4 K) en donde la conductancia a polarización cero sea nula. A reserva de ese hecho, la energía asociada a los mínimos relativos que se observan en la derivada de la resistencia diferencial medida a 4 K (Fig. 4.7), que se encuentran en 8.2, 15.4, 26, 32.1, 39.3, 46.6, 55.1, 59.1 y 64.3 meV, se pueden comparar con otros resultados experimentales tales como;

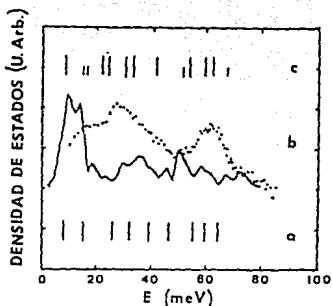


Fig. 4.8 Densidad de estados fonónicos del BaO.κ0.4BiO₃. a) Estructura observada con tunelaje electrónico. b) Observada por difracción de neutrones (curva punteada), calculada con dinámica molecular (curva continua) (Loong et al., 1989). c) Estructura observada por tunelaje (Zasadzinski et al., 1989).

densidad de estados fonónicos, obtenidos por difracción inelástica de neutrones (Loong et al., 1989); fonones observados en experimentos de espectroscopía Raman (Mc Carty et al., 1989); y a los resultados de tunelaje antes reportados (Zasadzinski et al., 1989).

En la Fig. 4.8, curvas (b), se muestra la densidad de estados fonónicos (DEF) obtenida experimentalmente por difracción de neutrones (curva punteada) y la obtenida con cálculos de dinámica molecular (curva continua) (Loong et al., 1989), las barras representan la posición de los mínimos relativos en la derivada de la resistencia diferencial obtenidas; (a) en este trabajo y (b) en el de Zasadzinski et al. (1989). Se puede observar que las barras en 55.1, 59.1 y 64.3 meV (a), coinciden con la banda centrada en 60 meV en (b). Respecto a la banda centrada en 30 meV se le pueden asociar las barras a energías de 26 y 32.1 meV. Las barras en 39.3 y 46.6 meV se pueden asociar con la pequeña estructura que se observa en la DEF, en cuanto a la barra en 15.4 meV puede corresponder a la meseta en 16 meV. Cabe mencionar que la estructura en

46 meV está presente en la densidad de estados calculada con dinámica molecular. Finalmente la barra en 8.2 meV queda fuera de la comparación con los resultados experimentales; sin embargo, los cálculos de la densidad de estados, para cada elemento del compuesto, muestran que el Ba y el Bi tienen sus bandas centradas aproximadamente en 10 meV, por lo tanto se puede asociar esta barra a un modo fonónico del Ba o del Bi.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

1 Se midió la brecha superconductor del $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ ($T_c = 21 \text{ K}$), empleando la técnica de tunelaje electrónico con juntas del tipo SAM. Para obtener el valor de la brecha se normalizó la curva medida a 4 K con la curva a 18 K. La curva normalizada se ajustó empleando la expresión de la densidad de estados electrónicos que toma en cuenta el ensanchamiento del borde de la brecha, mediante el parámetro Γ , debido al tiempo de vida finita de las cuasiparticulas. Tomando el parámetro $\Gamma = 1.6 \text{ meV}$ se obtuvo que $\Delta(4 \text{ K}) = 2.9 \text{ meV}$.

2 Con el valor obtenido para Δ y tomando la temperatura crítica medida con tunelaje ($T_c = 18 \text{ K}$), se obtiene que la razón $2\Delta/k_b T_c$ es 3.75. La razón encontrada para el compuesto estudiado indica que este es un superconductor cerámico con acoplamiento débil.

3 Al estudiar el comportamiento de la conductancia diferencial vs. voltaje en función de la temperatura, se observa que la estructura que aparece en las ramas de las curvas se corre hacia voltaje cero al aumentar la temperatura; este comportamiento es indicativo de la existencia de una brecha. Empleando el ajuste utilizado para conocer $\Delta(4\text{K})$, se determinó como cambia la brecha superconductor en función de la temperatura. Se encontró que su comportamiento es muy parecido a la predicción de la teoría BCS.

4 La derivada de la resistencia diferencial en función del voltaje muestra mínimos relativos, que son reproducibles, a energías que corresponden a picos en la densidad de estados fonónicos, corroboradas por difracción de neutrones y espectroscopia Raman. Estos valores

concuerdan con la densidad de estados obtenida mediante cálculos de dinámica molecular. Por otro lado, la desaparición de la estructura, en la curva medida a 21 K, indica que aparece ligada al estado superconductor, y por tanto, que los fonones juegan un papel importante en la aparición de dicho estado en el $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$.

5 En el estado normal la conductancia diferencial en función del voltaje, muestra un aumento en la conductancia a polarización cero, el cual se incrementa al disminuir la temperatura. Este comportamiento anómalo pudiera ser debido a un aumento en la densidad de estados al nivel de Fermi.

Finalmente, algunas perspectivas derivadas de este trabajo son las siguientes: Se requiere refinar la técnica de preparación de las juntas túnel, a fin de eliminar o discriminar los procesos ajenos al tunelaje electrónico. Una vez refinada la técnica de preparación de las juntas, empleando materiales cerámicos, se podría mejorar la caracterización y definir con precisión si el valor tan grande de Γ es, o no, indicativo de una densidad de estados dentro de la brecha superconductora. La solución al problema anterior permitiría obtener la densidad de estados fonónicos por medio de la técnica de inversión de Mc Millan y Rowell. Por otro lado es de interés el estudio de los tiempos de recombinación de las cuasipartículas, que es un problema de procesos fuera de equilibrio. Finalmente se podría estudiar el efecto del campo magnético sobre las características del tunelaje, en juntas convencionales y en uniones Josephson.

REFERENCIAS

- Adler J. G. and Jackson J. E. (1966). *The Review of Scientific Instruments* 37, 1049.
- Bardeen J. (1961). *Phys. Rev. Lett.* 6, 57.
- Bardeen J., Cooper L. N., and Schrieffer J. R. (1957). *Phys. Rev.* 108, 1175.
- Barnard R. D. (1972). "Thermoelectricity in Metals and Alloys". Taylor & Francis Ltd., London.
- Batlogg B., Cava R. J., Hupp L. W. Jr., Mijsce A. M., Krajewski J. J., Remelka J. P., Peck W. F. Jr., Cooper A. S., and Espinosa G. P. (1988). *Phys. Rev. Lett.* 61, 1670.
- Bodnorz J. G. and Müller K. A. (1986). *Z. Phys. A - Condensed Matter* 64, 189.
- Brinkman W. F., Dynes R. C., and Rowell J. M. (1979). *J. Appl. Phys.* 50, 5440.
- Bulaevski L. N., Dolgov O. V., Kazakov I. P., Maksimovskii S. N., Ptitsyn M. O., Stepanov V. A., and Vedenev S. I. (1988). *Supercond. Sci. Technol.* 1, 205.
- Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Farrow R., Rupp L. W. Jr, White A. E., Short K., Peck W. F. and Kometani T. (1988). *Nature* 332, 814.
- Challiot C., Santoro A., Remelka J. P., Cooper A. S., Espinosa G. P. and Marezio M. (1988). *Solid State Commun.* 65, 1363.
- Cohen M. H., Falicov L. M., and Phillips J. C. (1962). *Phys. Rev. Lett.* 8, 316.
- Cohen R. W., Abeles B., and Fuseller C. R. (1969). *Phys. Rev. Lett.* 23, 377; citado en "Principles of electron tunneling spectroscopy", L. Wolf, Oxford University Press Inc., New York, 1985, p. 156.
- Cooper L. N. (1956). *Phys. Rev.* 104, 1189; citado en: "Superconductivity" editado por R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p. 58; "Los Superconductores", L. F. Magaña Solís, Fondo de Cultura Económica, México, 1988, p. 46.
- de Gennes P. G. (1966). "Superconductivity of metals and alloys", Addison Wesley, New York.

REFERENCIAS

- Dynes R. C., Narayanamurti V., and Garno P. (1978). Phys. Rev. Lett. 41, 1509.
- Eliashberg G. M. (1960) Zh. Eksp. Teor. Fiz. 38, 966. (La traducción al inglés está en: Sov. Phys. JETP 11, 696.)
- Escudero R., Morales F., Estrada F., and Barrio R. (1989). Modern Physics Lett. B3, 73.
- Escudero R., Guarner E., and Morales F. (1990). Physica C 166, 15.
- Franck J. P. and Keeler W. J. (1968). Phys. Rev. Lett. 20, 379.
- Fröhlich H. (1950). Phys. Rev. 79, 845; citado en "Introduction to Superconductivity", M. Tinkham, McGraw Hill, New York, 1975, p. 20.
- Gavaler J. R. (1973). Appl. Phys. Lett. 23, 480.
- Glauber I. (1960a). Phys. Rev. Lett. 5, 147.
- (1960b). Phys. Rev. Lett. 5, 464.
- Glauber I. and Megerle K. (1961). Phys. Rev. 122, 1101.
- Glauber I. (1965). Phys. Rev. Lett. 14, 904.
- Ginzburg V. L. and Landau L. D. (1950). Zh. Eksp. i Teor. Fiz. 20, 1064; citado en "Introduction to Superconductivity", M. Tinkham, McGraw Hill, New York, 1975, p. 104.
- Ginzburg V. L. (1952). Uspekhi, Fiz. Nauk. 48, 25; citado en: "Superfluids", F. London, Dover Publications Inc., New York, 1961, p. 160; "Los Superconductores", L. F. Magaña Solís, Fondo de Cultura Económica, México, 1988, p. 50.
- Graebner J. E., Schneemeyer L. F., and Thomas J. K. (1989). Phys. Rev. B 39, 9682.
- Gray K. E., Hawley M. E., and Moog E. R. (1987), en "Novel Mechanisms of Superconductivity", editado por S. A. Wolf and V. Z. Kresin, Plenum Press, New York, p. 611.
- Gorter C. J. and Casimir H. B. G. (1934). Physica 1, 305; citado en "Superconductivity" editado por R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p. 12.
- Gough C. E., Colclough M.S., Forgan E. M., Jordan R. G., Keene M., Muirhead C. M., Rae A. I. M., Thomas N., Abell J. S., and Sutton S. (1987). Nature 326, 855.

- Gurvitch M., Valles J. M., Cucolo A. M., Dynes R. C., Garno J. P., Schneemeyer L. F., and Waszczak J. V. (1989). *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1008.
- Hinks D. G., Dabrowski B., Jorgensen J. D., Mitchell A. W., Richards D. R., Shiyou Pei and Donglu Shi (1988a). *Nature* **333**, 836.
- Hinks D. G., Richards D. R., Dabrowski B., Marx D. T., and Mitchell A. W. (1988b). *Nature* **335**, 419.
- Hinks D. G., Mitchell A. W., Zheng Y., Richards D. R., and Dabrowski B. (1989). *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1585.
- Hundley M. F., Thompson J. D., and Kwel G. H. (1989). *Solid State Comm.* **70**, 1155.
- Josephson B. D. (1962). *Phys. Lett.* **1**, 251; citado en "Superconductive Tunnelling and Applications", L. Solymar, Chapman and Hall, London, 1972, p. 133.
- Junod A., Bezinge A., and Muller J. (1988). *Physica C* **152**, 50.
- Kirtley J. R. (1990). *International Journal of Modern Physics B* **4**, 201.
- Kondho S., Sera M., Ando Y. and Sato M. (1988). *Physica C* **157**, 469.
- Kwok W. K., Welp U, Crabtree G. W., Vandervoot K. G., Hulscher R., Zheng Y., Dabrowski B., and Hinks D. G. (1989). *Phys. Rev. B* **40**, 9400.
- Leon L. M. and Escudero R. (1990). *Physica B* **165-166**, 1211.
- Lin Shu-Yuan, Lu Li, Duan Hong-Min, Ma Bei-Hai and Zhang Dian-Lin (1989). *International Journal of Modern Physics B* **3**, 409.
- London F. and London H. (1935). *Physica* **2**, 341; citado en "Superfluids", F. London, Vol. 1, Dover Publications, Inc., New York, 1961, p. 28.
- Loong C. K., Vashishta P., Kalia R. K., Degani M. H., Price D. L., Jorgensen J. D., Hinks D. G., Dabrowski B., Mitchell A. W., Richards D. R., and Zheng Y. (1989). *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2628.
- Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., and Asano T. (1988). *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27**, 1209.
- Mattheiss L. F., Gyorgy E. M., and Johnson D. W. Jr. (1988). *Phys. Rev. B* **37**, 3745.
- Mattheiss L. F. and Hamann D. R. (1988). *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2681.
- McCarty K. F., Radousky H. B., Hinks D. G., Zheng Y., Mitchell A. W., Folkerts T. J., and Shelton R. N. (1989). *Phys. Rev. B* **40**, 2662.
- Mc Millan W. L. and Rowell J. M. (1965). *Phys. Rev. Lett.* **14**, 108.

REFERENCIAS

- Meissner W. and Ochsenfeld R. (1933). *Naturwiss.* 21, 787; citado en "Superconductivity" editado por R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p. 4.
- Morales F., Escudero R., Hinks D. G., and Zheng Y. (1990a). *Progress in High Temperatures Physics* Vol. 25, page 366 R. Nicolisky (ed.) World Scientific, Singapore.
- (1990b). *Physica C* 169, 294.
- (1990c). XIX International Conference on Low Temperature Physics. Brighton, Sussex, UK.
- Nicol J., Shapiro S., and Smith P. H. (1960). *Phys. Rev. Lett.* 5, 461.
- Onnes H. K. (1911). *Leiden Comm.* 1206, 1226; citado en "Superconductivity" editado por R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p. 2.
- Parks R. D. (1969), "Superconductivity", Marcel Dekker, Inc., New York, p. 132-157.
- Pei Shiyu, Jorgensen J. D., Dabrowski B., Hinks D. G., Richards D. R., Mitchell A. W., Newsam J. M., Sinha S. K., Vaknin D., and Jacobson A. J. (1990). *Phys. Rev. B* 41, 4126.
- Pekala M., Rataj R., Pajaczkowska A. and Gegenheimer B. (1989). *Phys. Stat. Sol. (b)* 155, k123.
- Pippard A. B. (1953). *Proc. Roy. Soc.* A216, 547; citado en "Superconductivity", editado por R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, p. 92.
- Poole C. P. Jr., Datta T. and Farach H. A. (1988). "Cooper Oxide Superconductors", John Willey & Sons, New York.
- Reif F. and Woolf M. A. (1962). *Phys. Rev. Lett.* 9, 315.
- Schlesinger Z., Collins R. T., Calise J. A., Hinks D. G., Mitchell A. W., Zheng Y., Dabrowski B., Bickers N. E., and Scalapino D. J. (1989). *Phys. Rev. B* 40, 6862.
- Schneeweyer L. F., Thomas J. K., Siegrist T., Batlogg B., Rupp L.W., Oplila R. L., Cava R. J., and Murphy D. W. (1988). *Nature* 335, 421.
- Sheng Z. Z. and Hermann A. M. (1988). *Nature* 332, 55.
- Sleight A. W., Gillson J. L. and Bierstedt P. E. (1975). *Solid State Commun.* 17, 27.

REFERENCIAS

- Smith P. H., Shapiro S., Miles J. L., and Nicol J. (1961). *Phys. Rev. Lett.* 6, 686.
- Stupp S. E., Reeves M. E., Ginsberg D. M., Hinks D. G., Dabrowski B., and Vandervoort K. G. (1988). *Phys. Rev. B* 40, 10878.
- Testardi L. R., Wernick J. H., and Royer W. A. (1974). *Solid St. Commun.* 15, 1.
- Uemura Y. J., Sternlieb B. J., Cox D. E., Brewer J. H., Cadono R., Kempton J. R., Kiefl R. F., Kretzman S. R., Luke G. M., Mulhern P., Riseman T., Williams D. L., Kossler W. J., Yu X. H., Stronach C. E., Subramanian M. A., Gopalakrishnan J., and Sleight A. W. (1988). *Nature* 335, 151.
- Welp U., Kwok W. K., Cabtree G. W., Claus H., Vandervoort K. G., Dabrowski B., Mitchell A. W., Richards D. R., Marx D. T., and Hinks D. G. (1988). *Physica C* 156, 27.
- Wignacourt J. P., Swinnea J. S., Steinfink H., and Goodenough J. B. (1988). *Appl. Phys. Lett.* 53, 1753.
- Will T. A. y Heiras J. L. (1974). *Revista Mexicana de Física* 23, FA39.
- Wilson J. P. (1968). *Phys. Lett.* 28A, 43.
- Witt T. J. (1988). *Phys. Rev. Lett.* 61, 1423; citado en "Physical Properties of High Temperature Superconductors 1", ed. D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, 1989, p. 14.
- Wolf E. L. (1989), "Principles of Electron Tunneling Spectroscopy", Oxford University Press, New York.
- Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., and Chu C. W. (1987). *Phys. Rev. Lett.* 58, 908.
- Yang H. C., Hsien M. H., Lee D. S., and Horng H. E. (1990). *Phys. Rev. B* 42, 2551.
- Yanson I. K., Svistunov V. M., and Dimitrenko I. M. (1965). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 48, 976; traducción al inglés en *Sov. Phys. JETP* 21, 650.
- Yasuh I. (1989). *International Journal of Modern Physics B* 3, 367.
- Zasadzinski J. F., Tralshawaia N., Hinks D. G., Dabrowski B., Mitchell A. W., and Richards D. R. (1989). *Physica C* 158, 519.