

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Preparación y caracterización del compuesto
superconductor $(Y_{0.8}Ca_{0.2})SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$**

TESIS

para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Bram Leo Willems

ASESOR

Ángel Bustamante

Lima – Perú

2003

ÍNDICE

Dedicatoria	I
Agradecimiento	II
Introducción	III
Abstract	V
Capítulo I:	
- I.1 Antecedentes Históricos.	1
- I.2 Superconductividad.	4
I.2.1 Características Generales.	4
I.2.2 Tipos de superconductores.	5
- I.3 Teoría de Ginszburg Landau.	8
- I.4 Teoría B.C.S.	12
I.4.1 Algunos Resultados de la Teoría BCS.	21

I.5 Los Cupratos	26
I.5.1 El YBaCuO.	27
- I.6 Algunas Líneas Teóricas Actuales.	30
I.6.1 Modelos Magnéticos.	30
I.6.2 Modelo de Acoplamiento Fuerte.	34
- I.7 Rayos X.	38
I.7.1 Factores que Afectan los Picos de Difracción.	42
- I.8 El SQUID.	44
Capítulo II:	
- II.1 Procedimiento Experimental.	48
II.1.1 Preparación de la Muestra.	48
II.1.2 Análisis de la Muestra.	51

Capítulo III: Resultados.

- III.1 Resultados de la Difracción de Rayos X. 52

- III.2 Resultados de la Medida del SQUID. 57

Capítulo IV: Conclusiones. 59

Apéndice A. 61

Apéndice B. 63

Referencias Bibliográficas. 65

A mis padres: Godelieve Delanoy y Marc Willems.

A mis hermanos: Meike, Rolando y Toño.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer:

Al profesor Ángel Bustamante por haberme asesorado.

Al profesor Mateo Marques por el apoyo inicial y por las clases que nos impartió en el pre grado.

Al profesor Torres Tapia por haberme accedido a su material bibliográfico y contagiado el sano vicio de acumular información.

Quisiera agradecer de manera muy especial a Marisel Espinosa y a Luis De Los Santos por todo el apoyo y la amistad sincera.

A J.C. González por ayudarme con las mediciones de susceptibilidad magnética.

A César Chung y a la gente del laboratorio de Rayos X por las facilidades prestadas.

A mis compañeros de base por haber compartido tantos años de vivencias, en especial a Gabriel Ferrero y Octavio Rodríguez por las amenas e interesantes horas de conversaciones.

A mi familia por su constante apoyo.

A Yessenia por encontrarme.

INTRODUCCIÓN

Luego del descubrimiento del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1] en 1987 científicos diversos han venido preparando y estudiando diferentes variantes de este compuesto en las que se realizaron sustituciones catiónicas y/o aniónicas con la finalidad de estudiar las transformaciones estructurales y la temperatura crítica superconductor.

El presente trabajo nace a partir de reportes, en revistas especializadas, las cuales indican que el $(Y_{0.85}Ca_{0.15})Sr_{0.5}Ba_{1.5}Cu_{2.5}(BO_3)_{0.5}O_\delta$ es superconductor con una temperatura crítica igual a 55 K [2] y que el compuesto $(Y_{0.5}Ca_{0.5})SrBaCu_{2.75}(BO_3)_{0.25}O_\delta$ es superconductor con una temperatura crítica igual a 50 K [3].

Se hace una revisión de los conceptos teóricos de la superconductividad y se preparó la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ a través del método de la reacción del estado sólido.

Se analizó la muestra usando la difracción de rayos X con posterior refinamiento de los datos mediante el método de Rietveld y la simulación de estos en el programa CaRine con el fin de determinar el tipo de estructura que posee además de saber a que grupo espacial pertenece.

Introducción

Se realizó la medida de la susceptibilidad magnética a mediante un equipo de magnetometría que usa el sensor SQUID con el fin de determinar la temperatura crítica.

ABSTRACT

After the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ was discovered in 1987 [1] researchers have been preparing several variations of this ceramic by doping it with anions and cations. These samples were also studied in order to determine their structural transformations and their superconducting critical temperature.

Specialized papers, reported that the $(Y_{0.85}Ca_{0.15})Sr_{0.5}Ba_{1.5}Cu_{2.5}(BO_3)_{0.5}O_\delta$ and the $(Y_{0.5}Ca_{0.5})SrBaCu_{2.75}(BO_3)_{0.25}O_\delta$ are superconductors with critical temperatures at 55 K [2] and at 50 K [3] respectively.

In this work, a review of some theoretical concepts of superconductivity is carried out and a sample of the $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ is prepared using the method of solid-state reaction.

The sample is analyzed with x ray diffraction and results are refined by using the Rietveld method in order to determine the structure of the sample and the spatial group where it belongs. The simulating program CaRine is used to visualize the unit cell of the sample.

The critical temperature of the sample is obtained by determining its magnetical susceptibility using a magnetometer device with a SQUID sensor.

CAPITULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

I.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El campo de estudio de la superconductividad nació en 1911 con el descubrimiento hecho por H. Kamerlingh Onnes de que la resistividad a la conducción eléctrica en el mercurio (Hg), desaparecía cuando se enfriaba la muestra por debajo de los 4.15 K.

Tres años antes logró licuar el helio (He), iniciándose así el campo de la física a bajas temperaturas.

En 1912 Onnes, descubrió que aplicando un campo magnético lo suficientemente fuerte al Hg en el estado superconductor, la propiedad superconductor de esta desaparecía.

Varios físicos se dedicaron a la búsqueda de elementos superconductores a lo largo de los años siguientes.

En 1933, Meissner y Oschenfeld descubrieron la propiedad diamagnética (exclusión del flujo magnético del interior del superconductor a temperaturas menores que la temperatura crítica) al enfriar una esfera superconductor bajo la aplicación de un campo magnético. Esta es una de las características fundamentales de los superconductores.

Este descubrimiento llevó a los hermanos London, Fritz y Heinz, a proponer ecuaciones (las ecuaciones de London) que explicaban dicho efecto, además por medio de ellas se predice cuan lejos puede penetrar un campo magnético estático dentro de un superconductor.

En 1950, Ginzburg y Landau proponen una teoría que describe la superconductividad en términos de un parámetro de orden y a partir de esta teoría se derivan las ecuaciones de London.

Ese mismo año, H. Frönlich [4] predijo teóricamente que la T_c decrecería cuando la masa isotópica promedio creciera (efecto isotópico). Esto fue corroborado experimentalmente por Maxwell [5] y Reynolds [6].

En 1957 J. Bardeen, L. Cooper y J. R. Schrieffer propusieron una teoría microscópica sobre la superconductividad (teoría BCS). La teoría de GL y las ecuaciones de London se encuentran enmarcadas dentro de la teoría BCS.

Esta asume que la superconductividad es debido a la formación de pares de electrones (pares de Cooper) mediante intercambio de fonones y que se forma una zanja (gap) en el espectro energético del superconductor.

A partir de 1954 se empezaron a estudiar aleaciones y compuestos (ver tabla).

En 1986 J. G. Bednorz y K. A. Müller [7] descubrieron que el sistema $La - Ba - Cu - O$ presentaba una temperatura crítica alrededor de los 35 K dando inicio a la era de los superconductores de altas temperaturas críticas (HTSC).

Material	$T_c(^{\circ}K)$	Año de descubrimiento
Hg	4.1	1911
Pb	7.2	1913
Nb	9.2	1930
$NbN_{0.96}$	15.2	1950
Nb_3Sn	18.1	1954
$Nb_3(Al_{0.25}Ge_{0.25})$	20-21	1966
Nb_3Ga	20.3	1971
Nb_3Ge	23.2	1973
$Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_y$	30-35	1986
$(La_{0.9}Ba_{0.1})_2Cu_4O_{7-\delta}$ a 1Gpa	52	1986
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	92	1987
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	1987
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	1988
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ a 7Gpa	131	1993
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	133	1993
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ a 25Gpa	155	1993
$Hg_{0.8}Pb_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	133	1994
$Hg_{0.8}Pb_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ a 30Gpa	164	1994

Tabla 1.1: Evolución histórica en el descubrimiento de materiales superconductores [8]

I.2 LA SUPERCONDUCTIVIDAD

I.2.1 Características Generales

Todo superconductor perfecto exhibe dos propiedades fundamentales:

- 1) Caída de la resistividad eléctrica cuando $T \leq T_C$.
- 2) Presencia del efecto Meissner.

En el estado normal de los metales la resistividad de estos depende por un lado de las impurezas del material y por otro de los fonones, (cuantos de vibración de la red) y esto está dada por la siguiente fórmula [9]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (2.1)$$

donde $\rho_{ph} \propto T^5$ para $T \ll \Theta_D$ (temperatura de Debye) y $\rho_{ph} \propto T$ para temperaturas altas.

De modo que para $T = 0$ queda una resistividad debida a las imperfecciones e impurezas del metal, la llamada resistividad residual (ρ_0).

En los materiales superconductores, a diferencia de los normales (bajo un campo magnético apropiado) la resistencia se hace cero a temperaturas debajo de la T_C .

1.2.2 Tipos de superconductores

Existen dos tipos de superconductores, los del tipo I y los del tipo II.

a) Superconductores del Tipo I: También son llamados superconductores convencionales. Entre las características que poseen podemos mencionar las siguientes:

- $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} < 1$ (κ es el parámetro de Ginzburg-Landau, λ es la profundidad de penetración magnética y ξ es la longitud de coherencia).
- Presentan una sola temperatura crítica (T_c) y un solo campo magnético crítico (H_c).
- El efecto Meissner se presenta para $T < T_c$ así mismo la caída de la resistencia eléctrica.
- La superconductividad desaparece para $T > T_c$ y/o para $H > H_c$.
- Poseen T_c pequeñas ($< 20K$).

Dentro de este tipo superconductores se encuentran los elementos superconductores, por ejemplo Hg , Pb , Nb , etc.

I.3 TEORÍA DE GINSZBURG LANDAU (G-L)

Esta teoría se basa sobre parámetros macroscópicos observados. Parte de la teoría de transformación de fases de Landau, el cual observó que cuando se produce una transición de fase, una de las funciones de energía libre es la misma para ambas fases y que además entra a tallar un parámetro de orden en función de la cual puede describirse el sistema [10] [11].

Esta teoría describe la superconductividad usando un parámetro de orden complejo, $\phi(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})|e^{i\theta}$, donde el cuadrado de la amplitud es igual a la densidad de electrones superconductores, $|\phi|^2 = n_s$ [8].

En la presencia de un campo magnético, $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, donde \vec{A} es el vector de potencial magnético, el acoplamiento entre el campo y el parámetro de orden es mínimo.

El operador de momento $-i\hbar\nabla\phi$ es expresado como $[-i\hbar\nabla\phi + e\vec{A}]$ donde e es la carga del electrón superconductor (esta carga es el equivalente a dos veces la carga del electrón normal).

Se asume que cerca de la T_c se puede expandir la energía libre de Gibbs por unidad de volumen, del estado superconductor alrededor de la del estado normal:

$$G_s[\phi] = G_n + \frac{1}{V} \int d^3r \left[\frac{1}{2m} \times (-i\hbar\nabla + e\vec{A})\phi^* (i\hbar\nabla + e\vec{A})\phi + \left(\frac{1}{2\mu_0}\right) B^2(r) \right] \\ + \frac{1}{V} \int d^3r \left[-\mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r}) + a\phi\phi^* + \frac{1}{2} b\phi\phi^*\phi\phi^* + \dots \right] \quad (3.1)$$

Donde:

- G_n es la energía libre de Gibbs en el estado normal.
- \vec{A} es el vector de potencial magnético
- a, b son parámetros de la temperatura con $a(T) = a_0 \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right)$ y $b = b_0$

donde a_0, b_0 son constantes.

- m es la masa del electrón superconductor (que es igual a dos veces la masa del electrón).

Con el fin de determinar $\phi(\vec{r})$ requerimos que (3.1) sea mínimo respecto a la variación del parámetro de orden.

Al tomar la derivada variacional de (3.1) respecto a $\phi^*(\vec{r})$, manteniendo $\phi(\vec{r})$ constante y usando la calibración London-Landau ($\nabla \cdot \vec{A} = 0$), obtenemos la primera ecuación de G-L [8]:

$$\frac{1}{2m} \left(\hbar^2 \nabla^2 \phi - 2i\hbar e A \cdot \nabla \phi - e^2 A^2 \phi \right) - a\phi - b\phi^2 \phi = 0 \quad (3.2)$$

Tomando la derivada variacional respecto a \vec{A} en (3.1) obtenemos la segunda ecuación G-L:

$$\nabla_x(\nabla_x \vec{A}) + \frac{i\hbar e}{2m} (\phi^* \nabla \phi - \phi \nabla \phi^*) + \frac{e^2}{m} \vec{A} \phi^2 = 0 \quad (3.3)$$

1.3.1 Caso $\vec{A} = 0$:

Analizando el caso cuando no hay presencia de campo magnético y estando cerca del límite del superconductor, obtenemos la llamada longitud de

coherencia $\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* |a|}}$.

La longitud de coherencia ξ viene a ser la longitud sobre la cual ϕ varía sustancialmente.

1.3.2 Caso $\vec{A} \neq 0$:

A partir de las ecuaciones (3.2) y (3.3) se obtiene que el flujo magnético que ingresa al superconductor está cuantizado y cada cuanto es $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ donde h viene a ser la constante de Planck [8]. Este resultado es corroborado experimentalmente.

La cuantización de flujo se da a través de los vórtices. Esta es la manera como ingresa el campo magnético a los superconductores que se encuentran en la fase intermedia.

Por otro lado, nuevamente a partir de (3.2) y (3.3), al investigar el comportamiento del campo magnético interno obtenemos un segundo parámetro la cual es la profundidad de penetración λ_L de London.

Este parámetro está relacionado con el decaimiento del campo magnético al ingresar al superconductor:

$$B \propto B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (3.4)$$

La relación entre los dos parámetros obtenidos nos arroja la constante:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (3.5)$$

La cual es característica de cada superconductor.

Las ecuaciones de London son deducibles a partir de la teoría de G-L

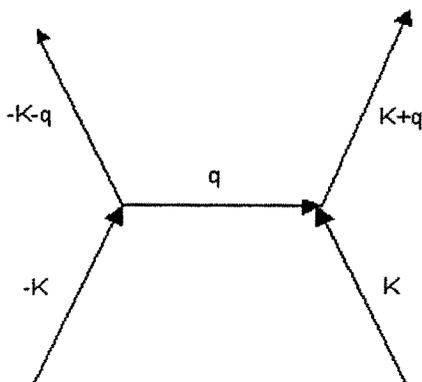
[11].

I.4 LA TEORÍA BCS

A partir de la predicción teórica del efecto isotópico [4], la cual establece que la masa isotópica promedio es inversamente proporcional a la T_c , y la posterior observación experimental de esta por parte de Maxwell [5] y Reynolds [6] en ese mismo año, se hace evidente que el mecanismo de la superconductividad está basada en las interacciones entre los electrones y la red.

Una manera de visualizar este fenómeno es la siguiente: al pasar un electrón por un punto de la red éste se ve atraído por los iones de la red. Estos iones van a modificar su posición apantallando la interacción repulsiva de este electrón con otro que pasa por el mismo punto. Esto hace que el otro electrón se vea atraído hacia el primero, existiendo una interacción atractiva entre los electrones, la interacción electrón-fonón-electrón.

Esto se puede representar mediante los diagramas de Feynmann:



Donde K y $-K$ son los vectores de onda iniciales de los electrones y \bar{q} es el vector de onda del fonón.

En el estado normal la interacción electrón fonón conlleva a la disipación de energía de los electrones conductores ya que cambia los vectores de onda de estos.

Para tener una idea de cuales son los niveles energéticos que se ven envuelto en esta interacción atractiva electrón-electrón, en la perturbación de segundo orden tenemos [30]:

$$W(K) = \langle \bar{k} - q, \bar{k}' + q | V | \bar{k}, \bar{k}' \rangle = \frac{|M_{k,k-q}|^2 2\hbar\omega_q}{\{E(k) - E(k-q)\}^2 - (\hbar\omega_q)^2} \quad (4.1)$$

Donde:

- ω_q es la frecuencia del fonón.
- $M_{k,k-q}$ es el elemento matricial de interacción electrón-fonón.
- $E(k) - E(k-q)$ es la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final para un electrón.

De (4.1) puede verse que para que se de la interacción atractiva entre electrones ($W(K) < 0$) se debe cumplir que $|E(k) - E(k-q)| < \hbar\omega_q \leq \hbar\Omega_D$ (donde $\hbar\Omega_D$ es la energía máxima de los fonones).

Ya que en el estado fundamental, en un metal en fase normal, los electrones ocupan niveles de momentos menores que el de Fermi (k_F), los

electrones dispersados pasan a ocupar niveles $k_F < k < k_F + q_D$, donde q_D es el momento de Debye.

En otras palabras, electrones con diferencia de energías pequeñas alrededor de la energía de Fermi experimentan una interacción atractiva (Teorema de Cooper).

Si bien es cierto que la energía cinética del sistema se ve aumentada debido al apareamiento de electrones, Cooper demostró que la energía total del par es mucho menor que la de los electrones en el estado normal no importe cuan pequeño sea el potencial atractivo. ($E_F \gg \hbar\Omega_D \gg |E|$ donde E_F y E son las energías de Fermi y del par respectivamente) [8].

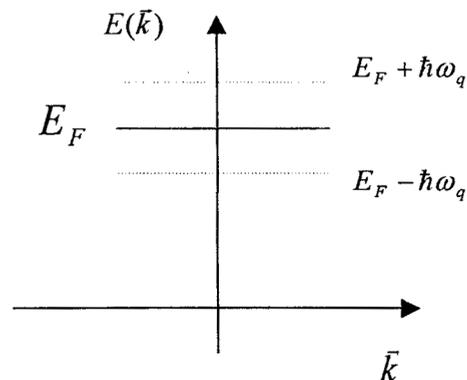


Figura 4.1: Diagrama de los niveles de energía de electrones que experimentan un potencial atractivo

En todos los superconductores descubiertos hasta esa época, los estados electrónicos responsables de superconductividad cubren un rango de energía correspondiente a $\omega \leq \Omega_D$ [11].

Los entes responsables de la superconducción vienen a ser los pares de Cooper.

Estos pares tienen un enlace muy débil, debida a la interacción atractiva mediada por fonones, constituyendo las llamadas cuasi partículas. Estas no podrían darse en forma aislada, debido a lo débil del enlace, pero en presencia de los demás electrones, a través del principio de exclusión de Pauli, es que se dan.

La situación más común dentro de los superconductores es aquella en el que los pares forman estados singlets, es decir, estados de spin cero [12].

El enlace de apareamiento en los pares de Cooper es más fuertes cuando se aparean electrones con momentos y espines opuestos ($\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$) [30].

Los pares de Cooper mantienen inalterado su momento al interactuar con los iones de la red, es decir, conducen sin resistencia (una de las propiedades más notorias de los superconductores); además están fuertemente correlacionados entre si.

En la teoría BCS se construye un estado fundamental en el cual los electrones, con energías cercanas al de Fermi forman, pares de Cooper.

Cada electrón:

- 1) Provee la restricción (principio de exclusión de Pauli) para la formación de las cuasi-partículas.
- 2) Forman un par de Cooper.

Para la construcción del hamiltoniano BCS (H_{BCS}) se puede usar la teoría de Bogoliubov [12], cuyo punto de partida viene a ser la existencia de una especie de estado condensado de cuasi partículas con momento $\vec{k} = 0$. Este es el caso de los pares de Cooper.

Es conveniente trabajar mediante el uso del álgebra de la segunda cuantización, expresando el hamiltoniano en términos de operadores de creación y aniquilación ya que la superconductividad está dada por la formación de pares de Cooper. [8] [11] [12].

Necesitamos expresar N electrones formando pares, cuya energía es en gran parte cinética y que interactúan a través de un potencial atractivo, por lo que podemos visualizar a estos electrones como un sistema de fermiones que interactúan entre si.

El hamiltoniano BCS expresado en el formalismo de la segunda cuantización está dado por [12]:

$$H_{BCS} = \sum_{k,s} \xi_k (c_{ks}^+ c_{ks} + c_{-ks}^+ c_{-ks}) - \sum_{k,k',s,s'} V_{k,k',s,s'} c_{k',s'}^+ c_{-k',s'}^+ c_{-ks} c_{ks} \quad (4.2)$$

Donde:

- ξ_k viene a ser la energía cinética del momento \vec{k} .
- c_{ks}^+ y c_{ks} son los operadores de creación y aniquilación respectivamente.
- $V_{k',k} = V_{-k,-k'} = -2W_{-k,k,k'-k} - U_{k,k'} > 0$ corresponde a una interacción atractiva entre electrones, donde $U_{k,k'}$ viene a ser la repulsión coulombiana entre los electrones apantallada por los iones de la red y $W_{-k,k,k'-k}$ es la matriz de interacción electrón-fonón-electrón.

Haciendo los cálculos correspondientes (ver apéndice) la expresión (4.2) se reduce a:

$$H_{BCS} = \sum_k \xi_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_k^+ c_{k'}^+ c_{-k'} c_{-k} \quad (4.3)$$

Con el fin de diagonalizar la expresión (4.2) recurrimos a las transformaciones de Bogoliubov-Valatin:

$$\gamma_k = u_k c_k - v_k c_{-k}^+; \quad \gamma_{-k} = u_k c_{-k} + v_k c_k^+ \quad (4.4.1)$$

$$\gamma_k^+ = u_k c_k^+ - v_k c_{-k}; \quad \gamma_{-k}^+ = u_k c_{-k}^+ + v_k c_k \quad (4.4.2)$$

Donde $u_k^2 + v_k^2 = 1$, con $v_k, u_k \in R > 0$, de modo que estos nuevos operadores cumplan con las relaciones de anticonmutación para fermiones:

$$\{\gamma_k, \gamma_{k'}\} = \{\gamma_k, \gamma_{-k'}\} = \{\gamma_k^+, \gamma_{-k'}^+\} = 0 \quad (4.5.1)$$

$$\{\gamma_k^+, \gamma_{k'}\} = \{\gamma_{-k}^+, \gamma_{-k'}\} = \delta_{kk'} \quad (4.5.2)$$

De (4.4.1) y (4.4.2), a través de un cálculo sencillo, obtenemos:

$$c_k = u_k \gamma_k + v_k \gamma_{-k}^+; \quad c_{-k} = u_k \gamma_{-k} - v_k \gamma_k^+ \quad (4.6.1)$$

$$c_k^+ = u_k \gamma_k^+ + v_k \gamma_{-k}; \quad c_{-k}^+ = u_k \gamma_{-k}^+ - v_k \gamma_k \quad (4.6.2)$$

Se definen los operadores número, en analogía con $c_k^+ c_k$:

$$m_k = \gamma_k^+ \gamma_k \quad \text{y} \quad m_{-k} = \gamma_{-k}^+ \gamma_{-k} \quad (4.7)$$

Insertando (4.6.1), (4.6.2) y (4.7) en (4.3) se obtiene:

1) *Parte Cinética:*

$$H_T = \sum_k \xi_k \left[2v_k^2 + (u_k^2 - v_k^2)(m_k + m_{-k}) + 2u_k v_k (\gamma_k^+ \gamma_{-k}^+ + \gamma_{-k} \gamma_k) \right] \quad (4.8)$$

2) *Parte Potencial:*

$$\begin{aligned} H_V = & - \sum_{k,k'} V_{k,k'} [u_{k'} v_{k'} u_k v_k (1 - m_{k'} - m_{-k'}) (1 - m_k - m_{-k}) \\ & + u_k v_{k'} (1 - m_{k'} - m_{-k'}) (u_k^2 - v_k^2) (\gamma_{-k} \gamma_k + \gamma_k^+ \gamma_{-k}^+)] \\ & + \text{términos de cuarto orden} \end{aligned} \quad (4.9)$$

A continuación, consideramos que el estado fundamental del sistema, la cual denotamos por $|\Psi_0\rangle$, es "vacío" para los operadores γ_k y γ_k^+ entonces, para $T = 0$:

$$m_k |\Psi_0\rangle = \gamma_k^+ \gamma_k |\Psi_0\rangle = 0 \quad (4.10.1)$$

$$m_{-k} |\Psi_0\rangle = \gamma_{-k}^+ \gamma_{-k} |\Psi_0\rangle = 0 \quad (4.10.2)$$

Además los términos no diagonales del H_{BCS} desaparecen, ya que el sistema se encuentra en el estado fundamental. Por lo tanto, tomando en cuenta (4.10.1) y (4.10.2), se tiene que:

$$\begin{aligned} & \sum_k 2\xi_k u_k v_k (\gamma_k^+ \gamma_{-k}^+ + \gamma_{-k} \gamma_k) - \sum_{k,k'} V_{kk'} u_k v_k (u_k^2 - v_k^2) (\gamma_k^+ \gamma_{-k}^+ + \gamma_{-k} \gamma_k) \\ & + (\text{términos de cuarto orden}) = 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Para $|\Psi_0\rangle$ los valores esperados por los términos de cuarto orden son despreciables [12] de modo que la expresión (4.11) se reduce a:

$$2\xi_k u_k v_k - (u_k^2 - v_k^2) \sum_k V_{k,k'} = 0 \quad (4.12)$$

Definimos x_k tal que:

$$u_k = \left(\frac{1 - x_k}{2} \right)^{1/2}; \quad v_k = \left(\frac{1 + x_k}{2} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

Además definimos:

$$\Delta_k = \sum_{k'} V_{k,k'} \left(\frac{1}{4} - x_{k'}^2 \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

De (4.13) y (4.14) obtenemos:

$$\Delta_k = \frac{1}{2} \sum_{k'} V_{k,k'} \frac{\Delta_{k'}}{\left(\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2 \right)^{1/2}} \quad (4.15)$$

Con el fin de resolver la ecuación (4.15) Bardeen, Cooper y Schrieffer hicieron las siguientes simplificaciones:

1. El metal, donde aparece el fenómeno de la superconductividad, es isotrópico.
2. Se asume que:

$$V_{k,k'} = \begin{cases} V, & |\xi_k| < \hbar\omega_D \\ 0 & \end{cases} \quad (4.16)$$

Donde $\xi_k = \xi_k - \mu$, siendo μ el potencial químico.

Reemplazando $\xi_k \rightarrow \xi_k$ en (4.15) y expresándolo en la forma integral, tenemos:

$$\Delta_k = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} D(\xi_k) d\xi_k \left(\frac{\Delta_k}{(\xi_k^2 + \Delta_k^2)^{1/2}} \right) V_{kk} \quad (4.17)$$

Donde $D(\xi_k)$ viene a ser la densidad de niveles de energía para estados 1-spin.

Tomando $D(\xi_k) = D(E_F)$, donde $D(E_F)$ es la densidad de energía alrededor del nivel de Fermi, y tomando $D(E_F)$ como constante en (4.17) y por (4.16) se tiene que:

$$\Delta = \frac{1}{2} VD(E_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\Delta}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\xi \quad (4.18)$$

De aquí obtenemos, que para el estado fundamental $T = 0$:

$$\Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \left[\frac{1}{VD(E_F)} \right]} \quad (4.19)$$

Para el caso del acoplamiento electrón-fonón débil, $\lambda = VD(E_F) \ll 1$:

$$\Delta_0 \cong 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{VD(\mu)}\right) \quad (4.20)$$

En metales Δ_0 tiene valores entre 10^{-3} y 10^{-4} eV [13].

Calculando la energía de condensación entre el estado fundamental superconductor y normal se obtiene [12]:

$$E_C = E_S - E_N \cong -2(\hbar\omega_D)^2 D(\mu) \exp\left(-\frac{2}{V D(\mu)}\right) = -\frac{1}{2} D(\mu) \Delta_0^2 \quad (4.21)$$

Para el valor dado de Δ_0 se puede ver que $E_C \approx 10^{-7} eV$.

Se considero a $|\Psi_0\rangle$, como “vacío” para los operadores γ_k y γ_k^+ , por lo tanto:

$$\gamma_k |\Psi_0\rangle = \gamma_{-k} |\Psi_0\rangle = 0 \quad (4.22)$$

Teniendo en cuenta que $\gamma_k \gamma_k = \gamma_{-k} \gamma_{-k} = 0$ podemos construir $|\Psi_0\rangle$ a partir de $|0\rangle$ (el estado vacío) tal que (4.22) quede satisfecho, para esto hacemos:

$$\begin{aligned} \left(\prod_k \gamma_k \gamma_k \right) |0\rangle &= \left[\prod_k (u_k c_k - v_k c_{-k}^+) (u_k c_{-k} + v_k c_k^+) \right] |0\rangle \\ &= \left[\prod_k (u_k v_k + v_k^2 c_k^+ c_{-k}^+) \right] |0\rangle \end{aligned} \quad (4.23)$$

Normalizando (4.23) obtenemos la función de onda del estado fundamental BCS:

$$|\Psi_0\rangle = \left[\prod_k (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) \right] |0\rangle \quad (4.24)$$

1.4.1 Algunos Resultados de la Teoría BCS:

Las energías de excitación de las cuasi partículas (pares de Cooper) vienen dadas por la relación [12]:

$$E_k = \left(\xi_k^2 + \Delta_0^2 \right)^{1/2} \quad (4.25)$$

De (4.25) puede observarse que existe una zanja, o también llamado gap, energética la cual es observable experimentalmente [14].

La mínima energía necesaria para la creación de un par excitado es $2\Delta_0$ [13].

Para $T = T_C$, anticipando que en el caso del acoplamiento débil $\hbar\omega_D \gg k_B T_C$:

$$k_B T_C = \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{V D(\mu)}\right] \quad (4.26)$$

donde $\gamma = 0.5772$ [8].

De aquí se obtiene el resultado universal que predice la teoría BCS:

$$\frac{\Delta_0}{k_B T_C} = \frac{\pi}{e^\gamma} \cong 1.76 \quad (4.27)$$

A partir de (4.26) se obtiene:

$$T_c = 1.44\Theta \exp\left[-\frac{1}{VD(\mu)}\right] \quad (4.28)$$

Donde $100K \leq \Theta \leq 500K$ para metales.

La contribución electrónica al calor específico para temperaturas $T \ll T_c$ está dada por:

$$C_s \approx a \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (4.29)$$

El valor teórico obtenido a partir de (4.19) concuerda, entre otros, con el valor experimental obtenido del Al [8].

La relación entre calores específicos debido a los electrones entre el estado superconductor y normal está dada por [14]:

$$\beta = \frac{(C_s - C_N)}{C_N} = 1.43 \quad (4.30)$$

Otros resultados a partir de esta teoría es que el flujo magnético que ingresa a los superconductores (tipo II) es cuantizado y adquiere el valor

$\Phi_0 = \frac{hc}{2e}$; y que la temperatura de transición depende de la masa isotópica

promedio ($T_C \approx M^{-\alpha}$) [15]

Existen muchos superconductores cuyos valores de $\frac{\Delta_0}{k_B T_C}$ están dentro del rango que predice la teoría BCS pero por otro lado hay muchos otros que no como veremos más adelante.

La teoría BCS describe el fenómeno de la superconductividad para la mayoría de los superconductores convencionales o de bajas temperaturas.

I.5 LOS CUPRATOS

Los cupratos son compuestos superconductores que poseen como unidad fundamental los planos CuO_2 y algunos, como el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, cadenas CuO . Estos son los entes responsables del fenómeno de la superconductividad [8, 11, 17].

En el estado superconductor, al igual que en los superconductores convencionales, los portadores de carga se encuentran formando pares y también presentan un zanja energética [14].

La teoría BCS predice una relación entre el salto energético y la temperatura crítica dada por la constante $\frac{\Delta_0}{k_B T_C} = \frac{\pi}{e^\gamma} \cong 1.76$.

En el caso de los cupratos esta constante varía de compuesto en compuesto por ejemplo en el $LaSrCuO$ es 2.5 y en el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es 2.0 [16].

De acuerdo con la expresión de la longitud de coherencia, $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_0}$ los superconductores convencionales, para los cuales la teoría BCS es aplicable en la mayoría de los casos, poseen valores para la longitud de coherencia que fluctúan entre 10^3 a 10^4 \AA , mientras que la de los cupratos es mucho menor (alrededor de 20 \AA) [17].

Así mismo al comparar la razón entre el salto de energía con la energía de Fermi, $\frac{\Delta_0}{E_F}$, para los súper conductores convencionales es del orden de 10^{-4} mientras que en los cupratos es del orden de 10^{-1} [17].

De lo anterior se puede ver que los cupratos no están enmarcados dentro de la teoría BCS, lo cual conlleva a la búsqueda de otros modelos teóricos.

1.5.1 El YBaCuO

El compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ posee una temperatura crítica alrededor de los 90 K [1] y es uno de los superconductores de alta temperatura más estudiados.

Al colocar una muestra sintetizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bajo un microscopio óptico se pueden observar 2 fases, la llamada fase verde y la llamada fase negra [18].

La constitución de la fase verde es Y_2BaCuO_{5-6} mientras que la de la fase negra es $Y_{1-2}Ba_{1-2}Cu_{2-3}O_{5-6}$ con estructura ortorrómbica [18].

El $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ posee una estructura de perovskita, siendo superconductor en la fase ortorrómbica.

En esta fase presenta una celda unitaria que consta de dos planos de CuO_2 y una cadena CuO los cuales son los responsables del efecto superconductor del compuesto. La estructura es ortorrómbica con grupo espacial $Pmmm$ con $a \approx 3.83 \text{ \AA}$, $b \approx 3.88 \text{ \AA}$, y $c \approx 11.68 \text{ \AA}$.

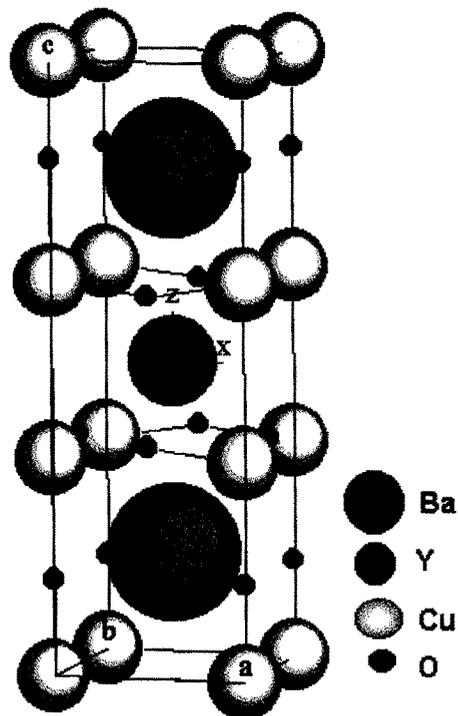


Figura 5.1 Estructura ortorrómbica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Átomo	Oxidación	Wyckoff f	X	y	Z	B _{iso} (Å) ²	Ocupancia
Y	+3	1h	0.5	0.5	0.5	0.46	1.00
Ba	+2	2t	0.5	0.5	0.1843	0.54	1.00
Cu1	+1	1 ^a	0.0	0.0	0.0	0.50	1.00
Cu2	+2	2q	0.0	0.0	0.3556	0.29	1.00
O1(O _{oc})	-1	1e	0.0	0.5	0.0	1.35 ^a	0.92
O2	-1	2s	0.5	0.0	0.3773	0.56	1.00
O3	-1	2r	0.0	0.5	0.3773	0.37	1.00
O4 (O _{ap})	-1	2q	0.0	0.0	0.1584	0.67	1.00

Tabla 5.1 Posiciones Atómicas y parámetros de temperatura del sistema Y-123. El Oxígeno O1 es también llamado Oxígeno ocupancia O_{oc}, mientras que el Oxígeno O4, es conocido como Oxígeno apical (O_{ap}). ^aEl factor de temperatura anisotrópico para el O1 tiene la forma $\exp(-h^2B_{11}-k^2B_{22}-l^2B_{33})$ con $B_{11}=0.0406$, $B_{22}=0.00446$, y $B_{33}=0.00257$.

El $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ posee una longitud de coherencia del orden de $\xi_{ab} \approx 10 - 15 \text{ \AA}$ en el plano ab, el cual es muy pequeño comparado con los superconductores convencionales [19], debido a esto las supercorrientes son fácilmente perturbables por heterogeneidades microscópicas [19].

La preparación de este compuesto debe de realizarse de manera muy cuidadosa y con un enfriamiento lento ya que las temperaturas críticas varían enormemente dependiendo de la razón de enfriamiento (desde 50K hasta 90K) [18].

I.6 ALGUNAS LÍNEAS TEÓRICAS ACTUALES

I.6.1 Modelos Magnéticos

Al estudiar los compuestos La_2CuO_4 y el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se observa que [20]:

- Tanto el $La_{(2-x)}Sr_xCuO_4$ como el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $(\delta > 0.5)$ son superconductores.
- El La_2CuO_4 y el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $(\delta < 0.5)$ son aislantes anti ferromagnéticos.

Es decir pasan del estado de imagen localizada, que puede ser descrita mediante un hamiltoniano que tiene en cuenta los espines, a una de imagen itinerante la cual puede ser aproximada en primera instancia por un modelo de bandas.

Esta aproximación considera estados de una partícula (EUP) y toma en cuenta las correlaciones de estado con los demás EUP en término de una aproximación de campo medio, la cual consiste en remplazar los efectos externos por el valor medio termal.

Estos modelos son clasificados en aquellos que se basan en la Teoría del Líquido de Fermi (TLF), la cual establece que si la figura de cuasi partículas independientes es una buena primera aproximación, entonces, al menos en niveles cercanos al de Fermi, las interacciones entre estas cuasi partículas no

invalida la aproximación de electrón independiente; y las que no se basan en la TLF.

Todos estos modelos parten de alguna forma del modelo de Hubbard para construir el hamiltoniano del sistema.

Para tener una idea veamos lo siguiente [17]:

Usando el modelo de Hubbard en una dimensión (1-D) y la aproximación de una-partícula (1-p) construimos el hamiltoniano que describe a los portadores de carga:

$$H_{Hubbard} = -t \sum_{i,\delta} (c_{i+1,\delta}^+ c_{i,\delta} + h.c.) + U \sum_i \eta_{i\uparrow} \eta_{i\downarrow} \quad (6.1)$$

donde:

- $c_{i+1,\delta}^+$ y $c_{i,\delta}$ son los operadores de creación y aniquilación de los portadores; y $h.c.$ es el complejo hermitiano.
- $-|t|$ es la ganancia en energía al de localizar portadores de sus niveles.
- U es la energía coulmbiana de repulsión entre dos portadores que ocupan el mismo sitio con espines diferentes.

Si consideramos que cada nivel energético está ocupado por un portador y que entre niveles adyacentes estos operadores poseen espines opuestos, estamos ante un estado fundamental anti ferromagnético.

Al saltar un portador a un nivel adyacente obtendrá una ganancia de $-t$ pero tendrá que realizar un trabajo equivalente a U que viene a ser la energía coulombiana de repulsión la cual es muy alta (15-20 eV) comparada con la energía que gana.

Aquí se presenta el problema fundamental: cómo describir al sistema, para una concentración determinada de carga respecto a este caso especial, y predecir si se realizará una transición (en función de los portadores de carga) del estado aislante al superconductor (SC) para un rango de valores $0 < \eta < \infty$ donde $\eta = \frac{t}{U}$.

Estudios detallados de la estructura de bandas de conducción de los dos compuestos mencionados, establecieron las siguientes características importantes de los estados orbitales envueltos en la formación de bandas 1-electrón alrededor de la energía de Fermi:

- 1) La banda de conducción consiste en una mezcla de orbitales $Cu3d_{(x^2-y^2)}$ y $O 2p_{x,y}$.
- 2) La energía de Madelung es importante en el traslado de niveles de energía 1-electrón donantes dentro de 1-2eV de los niveles de energía

- 1-electrón receptores. Los orbitales $Cu3d$ son donantes y los $O2p$ receptores.
- 3) A parte de la mezcla de orbitales CuO en el plano, también existe un ancho de banda medible ($\approx 0.5eV$) para saltos O-O.
 - 4) Los orbitales fuera de los planos como el $Cu dz^2$ y el $O p_z$ de los átomos de O apicales, que unen los planos CuO en dirección perpendicular también juegan un rol y deben de ser tomados en cuenta a la hora de un tratamiento riguroso.

Lo que se busca es como describir el sistema superconductor combinando la imagen itinerante y la localizada.

Dentro de los modelos basados en la TLF podemos mencionar al modelo Spin Bag de Schrieffer, Wen y Zhang y al t-J.

Dentro de los modelos que no se basan en la TLF tenemos al modelo RVB (Resonant Valence Bond) y a los modelos de Aniones y Estadísticas Fractales

1.6.2 Modelo de Acoplamiento Fuerte

El modelo [14, 17, 21, 22, 23] se basa en que el alto valor de la temperatura crítica es debido a un acoplamiento fuerte entre los portadores con los fonones de baja energía al mismo tiempo que la repulsión de Coulomb es apantallada por la presencia de la rama acústica de los plasmones.

El $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ posee dos subsistemas conductores, los planos CuO_2 (subsistema α) y las cadenas CuO (subsistema β).

Ambos subsistemas forman dos bandas, α y β , tanto en el espacio real como en el recíproco.

Cada banda a su vez posee su propio salto energético, lo cual es corroborado experimentalmente [24].

Se observa que el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pese a que posee dos subsistemas superconductoras presenta una T_c . Esto lleva a pensar de que existe una transferencia de carga entre α y β .

El modelo supone que la banda α es intrínsecamente superconductora mientras que la banda β es intrínsecamente metálico y que la superconductividad en β es inducida por α a través de una transferencia de carga.

Esta transferencia es realizada vía dos canales:

- a. Transiciones mediadas por fonones, que son aquellas en la que un electrón de α emite un pseudo fonón pasando a β mientras que otro electrón en α absorbe el pseudo fonón pasando a su vez a β . De esta manera se forma un par superconductor en β .
- b. Transiciones debidas al efecto de proximidad espacial entre α y β que se realizan por efecto túnel, es decir, aparecen pares superconductores en β que pasaron de α por el efecto túnel.

Basándose en estos criterios, el presente modelo formulado por Kresin et. al., se construye el siguiente hamiltoniano:

$$H = H_0^\alpha + H_0^\beta + \sum_{\chi, \kappa, q} g_{\chi\kappa q}^{\alpha\beta} a_\chi^{\alpha+} a_\kappa^\beta b_q + \sum_{\chi, \kappa} T_{\chi\kappa}^{\alpha\beta} a_\chi^{\alpha+} a_\kappa^\beta + c.c. \quad (6.2)$$

donde:

H_0^α y H_0^β son los hamiltonianos que describen los subsistemas aislados α y β respectivamente.

Los $g_{\chi\kappa q}^{\alpha\beta}$ vienen a ser elementos de la matriz de acoplamiento electrón fonón correspondiente al proceso de transferencia mediada por fonones entre α y β .

- χ, κ, q son los números cuánticos que describen el estado de los portadores para α , β y los fonones respectivamente.

- Los $T_{\chi\kappa}^{\alpha\beta}$ son elementos de la matriz de tonelaje correspondiente al efecto de proximidad.

A partir de (6.2) se obtiene [21]:

$$T_C \cong (2\pi)^{-1} (\Lambda_{eff})^{1/2} \Omega \quad (6.3)$$

donde

$$\Lambda_{eff} = \frac{\lambda_\alpha + 2\lambda_{\alpha\beta}\gamma_{\beta\alpha}}{1 + \gamma_{\beta\alpha}(1 + \gamma_{\beta\alpha})^{-1} + 2\mu} \quad (6.4)$$

y $\Lambda_{eff} \gg 1$, caso de acoplamiento fuerte.

Los términos que aparecen en (6.3) y (6.4) son:

- λ_α constante de acoplamiento electrón fonón en la banda α .
- $\lambda_{\alpha\beta}$ constante de acoplamiento en la transición entre α y β .
- $\gamma_{\alpha\beta}$ constante relacionada al efecto de proximidad.
- Ω es la frecuencia fonónica promedio.

De la ecuación (6.3) se puede ver que si $\lambda_{\alpha\beta} = 0$ la T_C se ve disminuida, es decir, el factor de proximidad tiende a reducir la T_C .

Así mismo se ve de (6.3) que el término $\lambda_{\alpha\beta}\gamma_{\beta\alpha}$, que viene a ser la contribución hacia el apareamiento de electrones por parte del canal "mixto" (en la cual participan de manera secuencial los dos procesos de transferencia), juega un papel importante en el aumento de la T_C .

Se puede ver, de lo expuesto, que los dos mecanismos de transferencia entran en competencia el uno con el otro. Mientras que el efecto de proximidad tiende a disminuir la T_C el efecto de transición mediado por fonones tiende a subirlo.

El reordenamiento del oxígeno en las cadenas afecta a su vez los parámetros de las ecuaciones (6.3) y (6.4).

Este modelo predice una T_C para el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ de alrededor los 90 K con datos de los parámetros obtenidos experimentalmente [21].

I.7 RAYOS X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas altamente energéticas.

Poseen una longitud de onda cuyo valor está comprendido entre 0.1 \AA^0 y 1000 \AA^0 .

La producción de rayos X se realiza bombardeando un blanco (por ejemplo, una placa de cobre) con electrones de alta energía.

Al chocar estos con la placa, van a arrancar electrones de los átomos del blanco (efecto foto eléctrico). Luego el espacio vacante es llenado por un electrón de mayor nivel energético. La diferencia de energía es irradiada produciéndose un espectro continuo de radiación.

Este espectro tiene la propiedad de presentar dos picos (K_α, K_β) llamados radiación característica, la cual depende del elemento usado como blanco.

Al irradiar una estructura cristalina con rayos X, los átomos actúan como centros dispersores, es decir, re irradian la energía obtenida de los rayos X en forma de ondas esféricas.

Bajo determinados ángulos estas ondas van a interferir constructivamente mientras que en otros lo harán destructivamente.

Cuando la interferencia es constructiva decimos que se ha producido una difracción de rayos X.

La condición de interferencia constructiva o de difracción según Bragg está dada por la fórmula [9, 25]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (7.1)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda irradiada, d_{hkl} es la distancia entre los planos de difracción y θ es el ángulo de incidencia del rayo X.

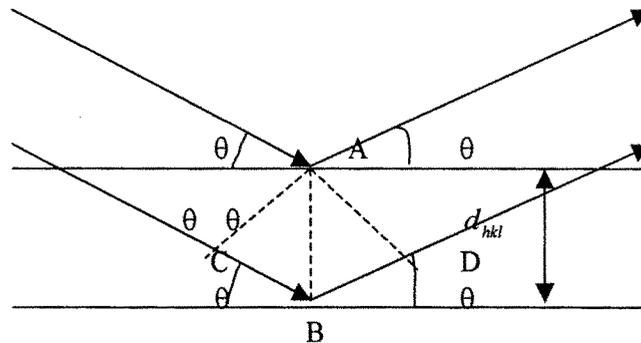


Fig.7 1: Haces incidentes reflejados en los planos d correspondientes a un arreglo de átomos

La distancia d_{hkl} también es vista como la distancia del origen al plano hkl . Es decir en el espacio real de la estructura cristalina, d_{hkl} es la longitud del vector perpendicular trazado desde el origen al plano hkl .

Existe una correspondencia entre el espacio directo o real y el recíproco. La forma de un cristal en el espacio real tiene su correspondiente en el recíproco propagándose las simetrías de un espacio a otro.

Es más conveniente trabajar en el espacio recíproco usando $d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$

donde $d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$, es decir $d_{hkl}^* = (h, k, l)$ mientras que en el espacio

real tenemos que $d_{hkl} = \left(\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}\right)$ [25].

Esto puede verse en la figura:

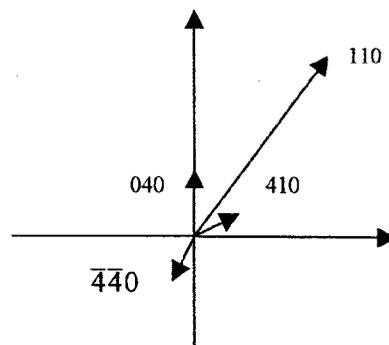


Fig. 7.2: Representación de los planos de las celdas unitarias como vectores d_{hkl}^*

La condición de difracción de Von Laue es que el cambio en los vectores de onda incidente respecto a la reflejada debe ser igual a un vector de la red recíproca, es decir:

$$\bar{k} - \bar{k}' = \bar{K} \quad (7.2)$$

Donde \bar{k}, \bar{k}' son los vectores de los rayos incidentes y reflejados, cuyas magnitudes son $\frac{2\pi}{\lambda}$ (dispersión elástica, es decir, la magnitud se conserva) y

$\bar{K} = \frac{2\pi n}{d_{hkl}}$ es el vector de la red recíproca.

Se obtiene que [25]:

$$K = 2k \sin \theta = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta \quad (7.3)$$

Entonces:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (7.4)$$

Lo cuál demuestra que se obtiene, trabajando en la red recíproca, la condición de difracción de Bragg.

Mediante la construcción de la esfera de reflexión de Ewald es posible visualizar que planos serán difractados a determinados ángulos.

Para el caso de un agregado policristalino o powder se obtienen los conos de difracción.

1.7.1 Factores que afectan los picos de difracción

Para comprender qué factores determinan la intensidad de un pico de difracción, a parte de los aspectos métricos anteriormente expuestos, es preciso examinar una serie de fenómenos independientes [26]:

- 1) Se debe de tener en cuenta cuanta intensidad puede dispersar un electrón de manera coherente.
- 2) Es necesario extender este concepto para incluir los efectos debidos a los demás electrones distribuidos alrededor de los átomos y que estos, además, vibran de manera anisotrópica alrededor de sus sitios en la red.
- 3) Como último hay que considerar los efectos de interferencia debido a dispersiones realizados por átomos en diferentes regiones de la celda unitaria.

Estos factores son de importancia a la hora de modelar los resultados obtenidos mediante algún programa de refinamiento.

En el presente trabajo se usó el programa DBWS-9807a de refinamiento Rietveld, el cuál usa el algoritmo de Newton-Raphson con el objetivo de minimizar la cantidad [26]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (7.5)$$

Donde:

- $w_i = \frac{1}{y_i}$

- y_i es la intensidad observada.

- y_{ci} es la intensidad calculada.

1.8 EI SQUID

SQUID viene a ser el anagrama de Superconducting Quantum Interference Device (Dispositivo de Interferencia Cuántica Superconductora).

Son detectores altamente sensitivos, capaces de medir campos de hasta 10^{-14} Teslas [28].

Son usados para medir la magnetización, susceptibilidad magnética, campos magnéticos, corrientes, voltajes y pequeños desplazamientos [28].

El SQUID está formado por dos lazos unidos mediante uniones Josephson (figura 8.1), donde la intensidad máxima de corriente viene dada por [8], [14]:

$$I_{\max} = 2I_c \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (8.1)$$

$$I_c = \frac{4Ke(n_1 n_2)^{1/2}}{\hbar} \text{sen}\phi \quad (8.2)$$

Donde:

- I_c es la intensidad de corriente crítica.
- Φ_0 es el cuanto de flujo magnético.

- Φ es el flujo magnético.
- K es la constante de acoplamiento entre las funciones de onda de los superconductores a través de la barrera aislante.
- e es la carga del electrón.
- n_1 y n_2 son las densidades de electrones superconductores por unidad de volumen a cada lado de la barrera.
- ϕ es la diferencia de fase entre las ondas de los superconductores.

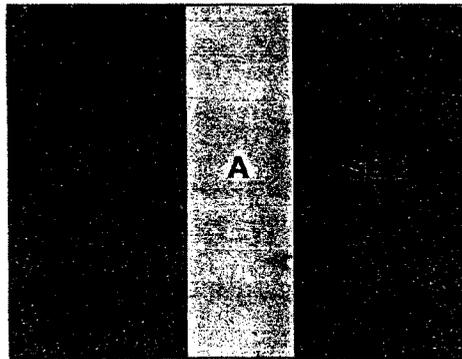


Figura 8.1: Unión Josephson entre dos superconductores (SC 1 y SC 2) a través de un aislante (A)

La grafica de la relación (8.1) es similar a la de la interferencia de la luz a través de dos rendijas, por eso el nombre de interferencia en el SQUID.

Conectando una corriente constante al SQUID (dc SQUID) que no supere la I_c , la intensidad máxima va a oscilar con la variación de flujo magnético ($\Delta\Phi$), la cual es debido al campo magnético externo variable aplicado sobre el SQUID [29].

Esta oscilación es detectada mediante un voltímetro ya que la variación de la intensidad de corriente conlleva a la variación en el voltaje.

Como Φ_0 es 2×10^{-7} gauss/cm² entonces pequeñas variaciones de Φ conllevan a grandes variaciones de la intensidad máxima (8.1) [29].



Figura 8.2: Esquema de un magnetómetro usando un dispositivo SQUID.

La figura 8.2 muestra un esquema de un magnetómetro que usa un dispositivo SQUID.

La muestra es colocada dentro de un volumen sometido a un campo magnético cuyo valor se conoce.

Se mueve la muestra de arriba hacia abajo, oscilatoriamente, generándose una variación en el flujo el cual a su vez genera una corriente sobre la espira.

Esta corriente pasa por una bobina la cual genera un flujo magnético variable que incide sobre el dispositivo SQUID.

Mediante (8.1) podemos determinar el flujo (Φ) y las variaciones de éste ($\Delta\Phi$). A partir de éstos podemos determinar el momento magnético (μ):

$$\mu = \frac{\Delta\Phi}{\mu_0} \quad (8.3)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío.

La susceptibilidad magnética (χ) se obtiene mediante la siguiente relación:

$$\chi = \frac{\mu\mu_0}{V_T B_{ap}} \quad (8.4)$$

Donde:

- V_T es el volumen total de la muestra.
- B_{ap} es el campo magnético aplicado sobre la muestra.

CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La preparación de un gramo de la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ se realizó mediante el método de reacción de estado sólido bajo presión ambiental.

Para este propósito se usaron los siguientes compuestos pesados estequiométricamente para la preparación de 1 gramo de muestra:

- 152 mg de Y_2O_3 .
- 34 mg de $CaCO_3$.
- 248 mg de $SrCO_3$.
- 284 mg de BaO_2 .
- 374 mg de CuO .
- 21 mg de H_2BO_3 .

Estas masas fueron mezcladas reiterativas veces en un mortero.

Se empastilló la mezcla con una presión de 7 atmósferas por centímetro cuadrado durante 5 minutos.

Se colocó la muestra en una barqueta dentro de un horno termo eléctrico (figura 1), siguiendo los siguientes pasos (figura 2):

1. Se elevó la temperatura, a 100 °C por hora, hasta llegar a los 1000 °C.
2. Se dejó calcinar la muestra a esta temperatura durante 16 horas.
3. Culminado este tiempo, se enfrió la muestra a razón de 50 °C por hora.

Este proceso se realizó dos veces en atmósfera de flujo de aire.

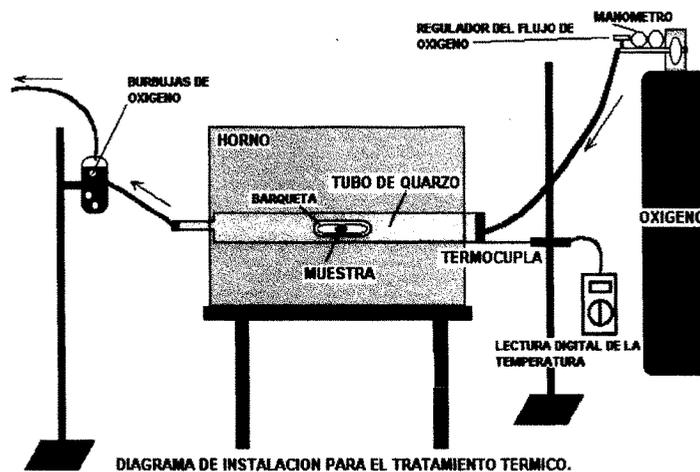


Figura 1.1: Descripción esquemática del proceso de recocido

Una vez culminada la calcinación, la muestra fue molida cuidadosamente en un mortero y tamizado reiteradas veces con el objetivo de conseguir granos uniformes.

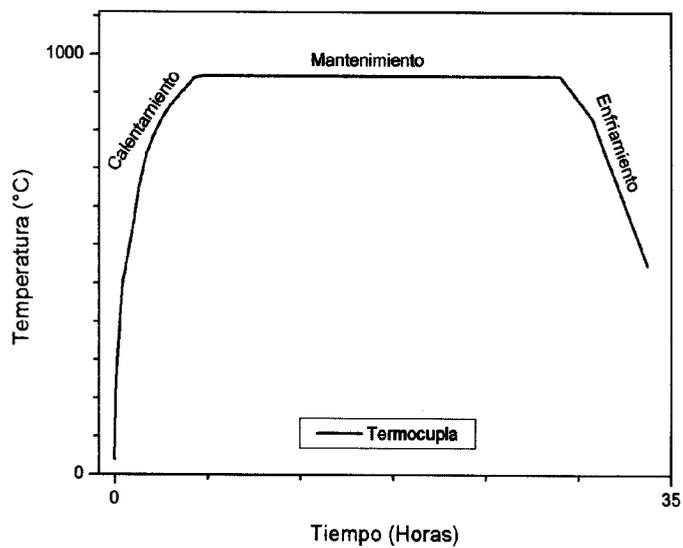


Figura 1.2: La curva de recocido

II.2 ANÁLISIS DE LA MUESTRA

La muestra fue analizada por medio de la difracción de rayos X, usando un difractómetro Miniflex Rigaku, con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

El ángulo de barrido fue $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ y se uso un paso de $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$.

Los resultados fueron refinados con el programa DBWS-9807² basado en el modelo de Rietveld con el fin de determinar el ordenamiento de los átomos y las distancias entre estos dentro de la estructura de la muestra.

Estos datos sirvieron para la simulación de la estructura usando el programa CaRine v3.1.

Parte de la muestra fue colocada en un magnetómetro con sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) bajo un campo magnético de 5 Oe, con el objetivo de determinar la temperatura crítica de transición.

El procedimiento fue el siguiente: primero se enfrió la muestra hasta 5 K en ausencia de campo, luego se aplicó un campo magnético de 5 Oe. Por último se calentó la muestra hasta que presente un cambio de fase de superconductor a normal.

CAPITULO III: RESULTADOS

III.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

A través de la difracción de rayos X (figura 1.1) y su posterior refinamiento, mediante el método de Rietveld (figura 1.2), de los resultados se determinó que:

1. Se obtuvo una muestra que presenta notoriamente la fase principal, mientras que las fases secundarias son poco notorias (figura 1.1).
2. La estructura de la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ es ortorrómbica correspondiente al grupo espacial $Pmmm$.
3. Los parámetros de red obtenidos, a partir del refinamiento Rietveld, para la muestra son: $a=3.8264 \text{ \AA}$, $b=3.8615 \text{ \AA}$, $c = 11.5606 \text{ \AA}$.
4. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ está dada en la tabla 1.1.

La posible estructura del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{7-\delta}$ simulado usando el programa CaRine a partir de los datos obtenidos por medio del refinamiento Rietveld (tabla 1.1) puede verse en la figura 1.3.

Atom	Wyckoff	X	Y	Z
Y	1	0.50	0.50	0.50
Ca	1	0.50	0.50	0.50
Sr	2	0.50	0.50	0.17
Ba	2	0.50	0.50	0.82
B	4	0.12	0.15	0
Cu1	1	0	0	0
Cu2	2	0	0	0.35
O1	2	0	0.50	0.35
O2	1	0	0.50	0
O3	2	0.50	0	0.35
O4	2	0	0	0.17
O5	4	0.40	0.40	0
O6	8	-0.09	-0.09	0.16
O7	8	0.05	-0.05	-0.17

Tabla 1.1: Posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria del

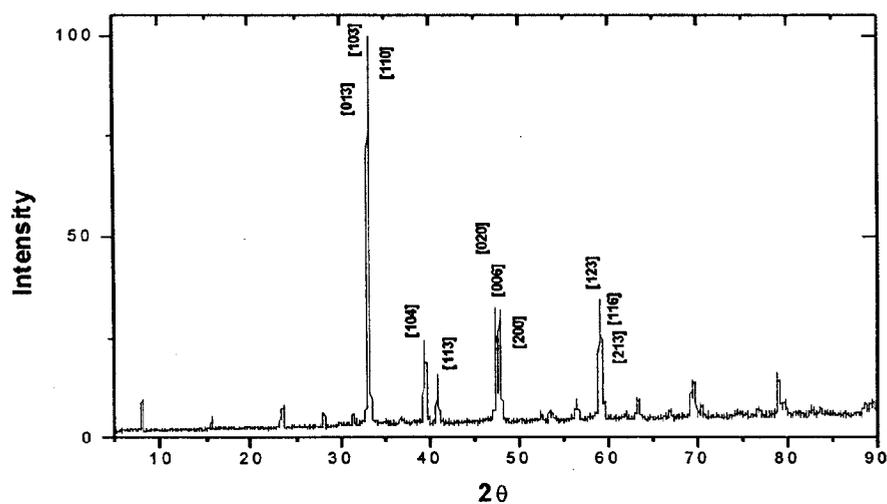


Figura 1.1: Patrón de difracción de la muestra con los principales índices de Miller (obtenidos mediante el refinamiento Rietveld).

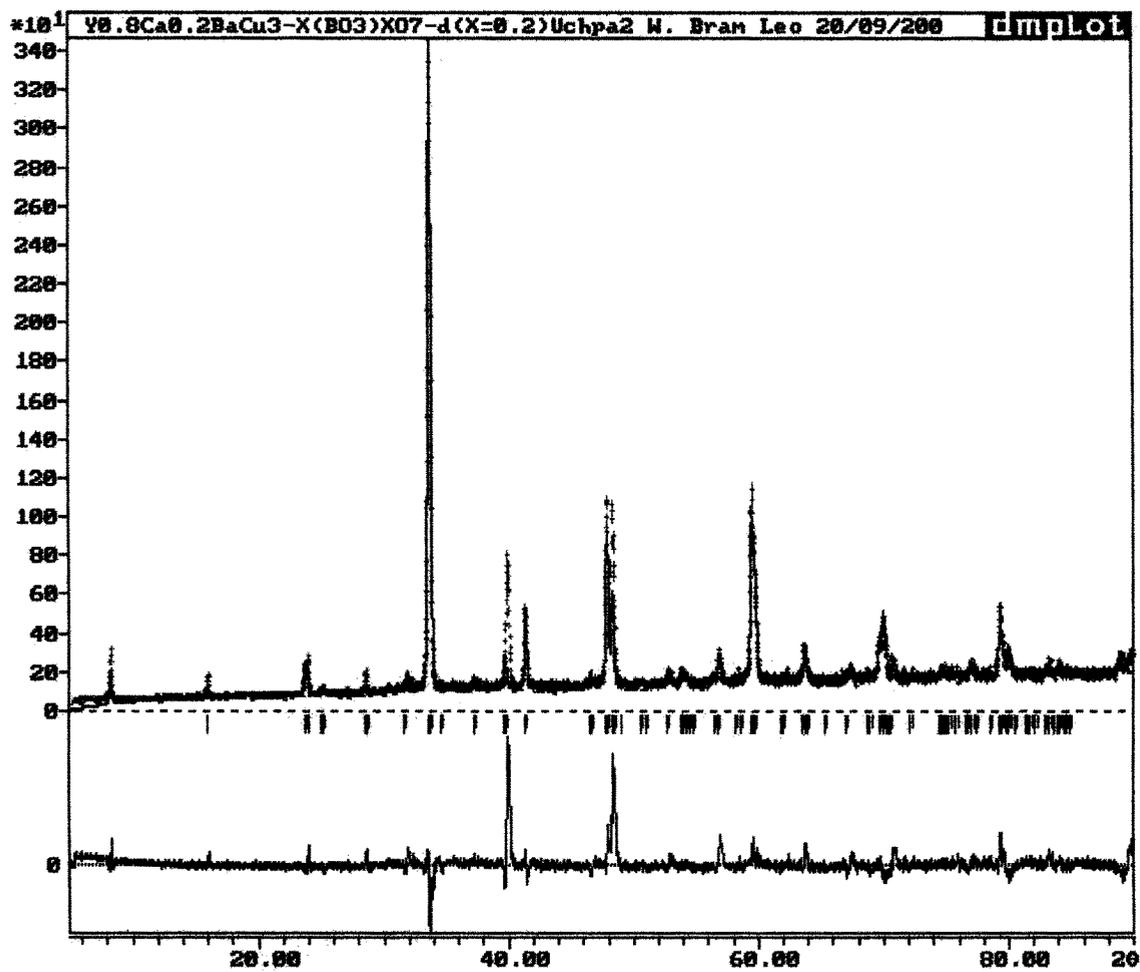


Figura 1.2: Patrón de difracción obtenido por el refinamiento Rietveld (Línea continua azul: patrón calculado; línea gris: patrón experimental; línea roja: diferencia entre los patrones experimental y calculado).

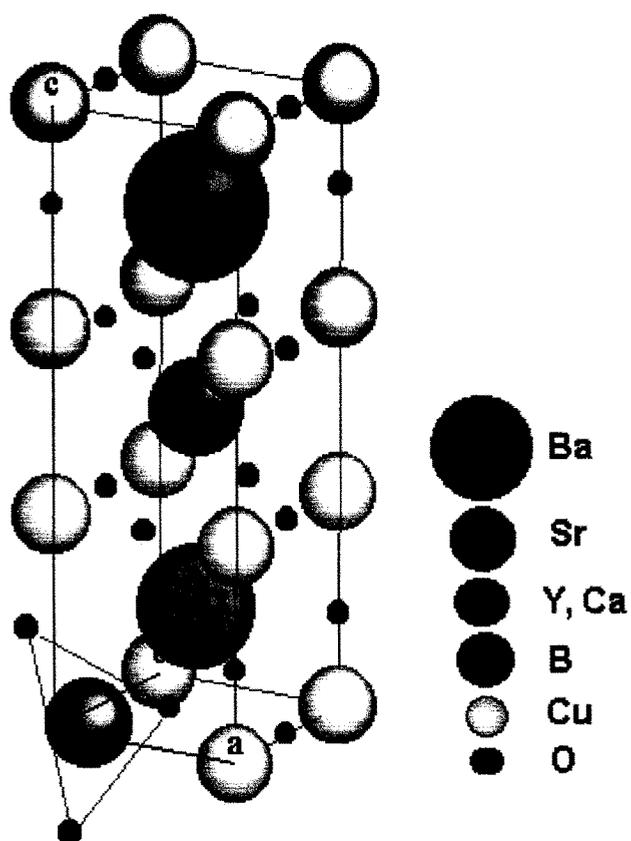


Figura 1.3: Posible estructura del $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$.

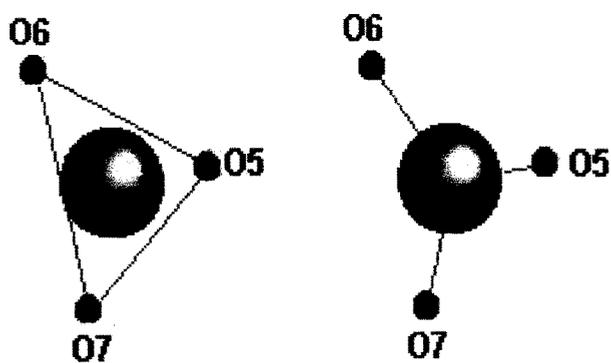


Figura 1.4: Ubicación de los átomos de Oxígeno respecto al del Boro.

Distancia (Å)	B	O5	O6	O7
B	0	1.48	2.25	2.01
O5	1.48	0	3.13	2.87
O6	2.25	3.13	0	3.96
O7	2.01	2.87	3.96	0

Tabla 1.2. Distancias entre los átomos de la figura 1.4.

III.2 MEDIDA DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.

A partir de las medidas de la susceptibilidad magnética versus la temperatura (figura 2.1), obtenidas mediante el sistema de detección SQUID, al calcular la derivada de la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura (figura 2.2) se obtiene como resultado que la temperatura crítica de la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ es de alrededor de los 37 K.

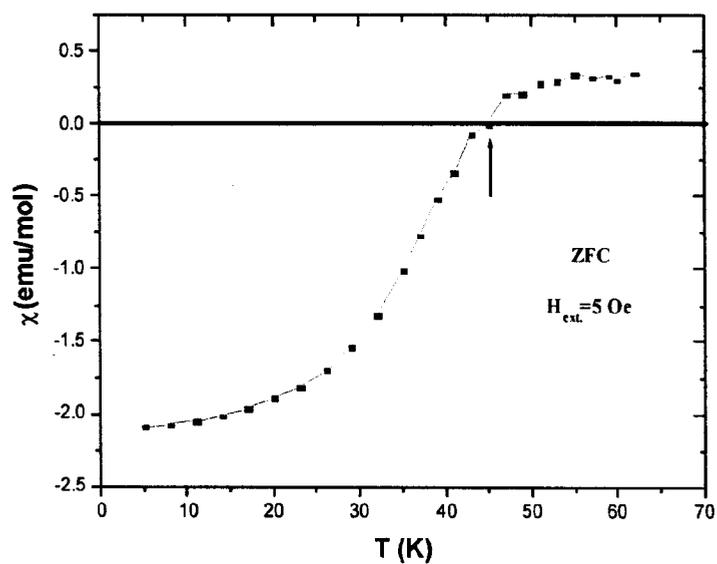


Figura 2.1: Medición de la susceptibilidad magnética versus la temperatura.

CAPITULO IV: CONCLUSIONES

1. A partir de la revisión de la teoría BCS y la comparación de los resultados que esta predice con los resultados experimentales, se ve que los superconductores de altas temperaturas (HTSC) no se encuentran enmarcadas dentro de ella.
2. La teoría BCS considera solo el caso de acoplamiento débil electrón-fonón mas no considera los acoplamientos intermedios ni fuertes; además no considera, de manera directa, las propiedades las propiedades de la red ni la curva de dispersión de los fonones.
3. Los modelos teóricos actuales predicen algunas propiedades de los HTSC fallando en otras, es decir, son modelos incompletos.
4. Se preparó estequiométricamente el compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$.
5. A partir de los resultados de la difracción de rayos X se observa que el compuesto obtenido presenta una fase principal con alta cristalinidad, mientras que las fases secundarias están presentes en pocas cantidades. Es decir, se logró preparar una buena muestra.
6. Mediante el análisis de Rietveld DBWS-9807a2 se determinó que la fase cristalina es ortorrómbica con grupo espacial $Pmmm$, semejante al del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (puro), y que los parámetros de red de la estructura cristalina son: $a = 3.8264 \text{ \AA}$, $b = 3.8615 \text{ \AA}$, $c = 11.5606 \text{ \AA}$.
7. A partir de los datos obtenidos por el refinamiento de Rietveld y mediante el uso del software CaRine v3.1 se simuló la estructura del compuesto $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$.

Conclusiones

8. El oxianión $(BO_3)^{3-}$ ingresó en la estructura en el sitio del Cu(1), reduciendo los parámetros de red c y b respecto al $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (puro).

Parámetro de red	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$
B	3.88 $\overset{\circ}{A}$	3.8615 $\overset{\circ}{A}$
C	11.68 $\overset{\circ}{A}$	11.5606 $\overset{\circ}{A}$

9. La propiedad superconductor de la muestra $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$, fue determinada mediante la curva de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en la que se obtuvo una temperatura crítica de alrededor de los 37K.
10. La proporción $\frac{Y}{Ca} = 8$ y la proporción $\frac{Cu}{BO_3} = 1.4$ reducen la temperatura crítica respecto al $(Y_{0.5}Ca_{0.5})SrBaCu_{2.75}(BO_3)_{0.25}O_{\delta}$ (50 K) en 13K aproximadamente.

El Hamiltoniano BCS está dado por la expresión (4.2) del capítulo I.4, la cual es:

$$H_{BCS} = \sum_{k,s} \xi_k (c_{ks}^+ c_{ks} + c_{-ks}^+ c_{-ks}) - \sum_{k,k',s,s'} V_{k,k',s,s'} c_{k's'}^+ c_{-k's}^+ c_{-ks} c_{ks} \quad (1)$$

Se puede ver que:

$$\sum_s c_{k's}^+ c_{-k's}^+ c_{-ks} c_{ks} = c_{k'\downarrow}^+ c_{-k'\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} c_{k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \quad (2)$$

Las relaciones de anti conmutación para los operadores c_{ks}^+ y c_{ks} son:

$$\{c_p^+, c_q^+\} = \{c_p, c_q\} = 0 \quad (3.1)$$

$$\{c_p, c_q^+\} = \delta_{pq} \quad (3.2)$$

Entonces:

$$c_{k'\downarrow}^+ c_{-k'\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} c_{k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} = c_{-k'\downarrow}^+ c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \quad (4)$$

Si además asumimos que $c_k^+ \equiv c_{k\uparrow}^+$, $c_{-k}^+ \equiv c_{-k\downarrow}^+$, $c_{-k} \equiv c_{-k\downarrow}$ y $c_k \equiv c_{k\uparrow}$ en (4)

y luego en (2) obtenemos:

$$\sum_s c_{k's}^+ c_{-k's}^+ c_{-ks} c_{ks} = c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k} c_k + c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k} c_k \quad (5)$$

El Hamiltoniano BCS está dado por la expresión (4.2) del capítulo I.4, la cual es:

$$H_{BCS} = \sum_{k,s} \xi_k (c_{ks}^+ c_{ks} + c_{-ks}^+ c_{-ks}) - \sum_{k,k',s,s'} V_{k,k',s,s'} c_{k's'}^+ c_{-k's}^+ c_{-ks} c_{ks} \quad (1)$$

Se puede ver que:

$$\sum_s c_{k's}^+ c_{-k's}^+ c_{-ks} c_{ks} = c_{k'\downarrow}^+ c_{-k'\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} c_{k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \quad (2)$$

Las relaciones de anti conmutación para los operadores c_{ks}^+ y c_{ks} son:

$$\{c_p^+, c_q^+\} = \{c_p, c_q\} = 0 \quad (3.1)$$

$$\{c_p, c_q^+\} = \delta_{pq} \quad (3.2)$$

Entonces:

$$c_{k'\downarrow}^+ c_{-k'\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} c_{k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} = c_{-k'\downarrow}^+ c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} + c_{k'\uparrow}^+ c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \quad (4)$$

Si además asumimos que $c_k^+ \equiv c_{k\uparrow}^+$, $c_{-k}^+ \equiv c_{-k\downarrow}^+$, $c_{-k} \equiv c_{-k\downarrow}$ y $c_k \equiv c_{k\uparrow}$ en (4)

y luego en (2) obtenemos:

$$\sum_s c_{k's}^+ c_{-k's}^+ c_{-ks} c_{ks} = c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k} c_k + c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k} c_k \quad (5)$$

Asimismo, teniendo en cuenta que $\xi_k = \xi_{-k}$, ya que es la energía cinética, tenemos que:

$$\xi_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) + \xi_{-k} (c_{-k\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^+ c_{-k\downarrow}) = \xi_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^+ c_{-k\downarrow}) + \xi_{-k} (c_{-k\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} + c_{k\downarrow}^+ c_{k\downarrow})$$

Cambiando $k \rightarrow -k$ en el segundo término obtenemos:

$$\xi_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) + \xi_{-k} (c_{-k\uparrow}^+ c_{-k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^+ c_{-k\downarrow}) = \xi_k (c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^+ c_{-k\downarrow}) + \xi_{k'} (c_{k'\uparrow}^+ c_{k'\uparrow} + c_{-k'\downarrow}^+ c_{-k'\downarrow})$$

Entonces:

$$\sum_{ks} \xi_k (c_{ks}^+ c_{ks} + c_{-ks}^+ c_{-ks}) = \sum_k \xi_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) \quad (6)$$

De (5) y (6), la expresión (1) se transforma en:

$$H_{BCS} = \sum_k \xi_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_k^+ c_{-k'}^+ c_{-k} c_k$$

Apéndice B

Input Control File para el análisis de refinamiento Rietveld del compuesto
superconductor $[Y_{0.8}Ca_{0.2}]SrBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$

```

Y0.8Ca0.2BaCu3-X(BO3)X07-d(X=0.2)Uchpa2 W. Bram Leo 11/11/2003
  0 5 1 0 2 0 0 0 0 1 1 0
00111 10010 10000 000 LINE 2.1
1.54050 1.54430 .53000 60.0000 7.0000 .0000 1.0000 35.0000 .0000 LINE 3
90 .10 .95 .95 .95 .95 CYCLS EPS RELAX P_CALC
5.10 7.81 EXCLUDED REGION
89.55 90.00 EXCLUDED REGION
16 PARAMS REFINED
2.0716 -1.4201 .0500 .0000 .0000 1.0000 .0000 ZER DISP TRANS p q r t
.0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
165.22 95.29 -189.68 -179.79 504.52 631.85 BACKGROUND
21.0000 31.0000 41.0000 51.0000 61.0000 71.0000 CODEWORDS
Y0.8Ca0.2BaCu2.8(BO3)0.207-d PHASE NUMBER 1
14 0 1.0000 .00 .001.00 .00 #ATMS #FU AFQPA PREFDIR ISWT
P M M M SPACE GROUP
Y 1 Y+3 .50000 .50000 .50000-6.78851 .77023 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
Ca 1 CA+2 .50000 .50000 .50000 1.00000 .32978 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
Sr 2 SR+2 .50000 .50000 .17438 1.28168 .97756 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
Ba 2 BA+2 .50000 .50000 .82562 1.00000 .35108 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
B 4 B .11990 .15990 .00000 .09841 .03194 LBL M NTYP x y z B So
.00100 .03000 .00500 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
Cu1 1 CU+1 .00000 .00000 .00000 2.83100 1.22701 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
Cu2 2 CU+2 .00000 .00000 .35387-5.89630 .98219 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O1 2 O-1 .00000 .50000 .35387 1.00000 1.30872 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O2 1 O-1 .00000 .50000 .00000 1.00000 .94711 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O3 2 O-1 .50000 .00000 .35387 .62022 1.23375 LBL M NTYP x y z B So
.00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 CODEWORDS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
.00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS

```

Apéndice B

04	2	0-1	.00000	.00000	.17614	.00000	1.74851	LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
05	4	0-1	.40000	.40000	.02000	.20000	.23321	LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00300	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
06	8	0-1	-.09250	-.09250	.16624	.41062	.05326	LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
07	8	0-1	.05799	.05799	-.17114	.29434	.02586	LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
.206E-03	2.1681							SCALE Bo(OVERALL)
11.00	161.00							
.41050	-.33277	.08922	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	U U W CT Z X Y
81.00	91.00	101.00	.00	.00	.00	.00	.00	
3.8264	3.8615	11.5606	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000		CELL PARAMETERS
111.00	121.00	131.00	.00	.00	.00	.00		
.00000	.00000	.00000						PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
.00	.00	.00						
.6424	-.0039	.0000						NA NB NC (MIX_PARAMS)
141.00	151.00	.00						
.0000	.0000	.0000						NA NB NC (HIGH SIDE)
.00	.00	.00						
.0000								PEARSON ASYM.FACTOR
.00								

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.K.Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H.Hor, R.L. Gao. Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [2] Slater P. R., Greaves C., Physica C 215, 191-194, 1993.
- [3] Manesh R., Nagarajan R., Rao C. N. R, Solid State Comm., Vol 90, 7, pp 435-437, 1994.
- [4] Frönchlich H., Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- [5] Maxwell E., Phys. Rev. 78, 477 (1950).
- [6] Reynolds C. A. et al, Phys. Rev. 78, 487 (1950).
- [7] a) K. Alex Muller and J. Georg Bednorz "The Discovery of a Class of High Temperature Superconductors". Science **237** (1987) 1133 – 1139.
b) J. Georg Bednorz and K. Alex Muller. Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- [8] Poole P. Ch. Jr., Farach H. A., Creswick R. J.: "Superconductivity", Academic Press, California, 1995.
- [9] Ashcroft N. W., Mermin D. N.: "Solid State Physics", W. B. Sanders Company, USA, 1976.
- [10] Landau L. D., Lifshitz E. M. : « Statistical Physics », Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1958.
- [11] Waldram J. R.: "Superconductivity of Metals and Cuprates", Institute Of Physics Publishing, Bristol, 1996.
- [12] Taylor Ph. L.: "A Quantum Approach to the Solid State", Prentice-Hall, Inc., USA, 1970.
- [13] Davydov A. S.: "Theoretical Investigation of High Temperature Superconductivity", Physics Reports 191-306, 1990.

Referencias Bibliográficas

- [14] Kresin V. Z., Wolf S. A.: "Fundamentals of Superconductivity", Plenum Express, New York, 1990.
- [15] Poole P. Ch. Jr., Datta T., Farach H. A.: "Cooper Oxide Superconductors", John Wiley & Sons, Inc., USA, 1988.
- [16] Hasegawa T., Ikuta H., Kitazawa K.: "Physical Properties of High Temperature Superconductors", World Scientific, Singapore, 1992.
- [17] Kresin V. Z., Morawitz H., Wolf S. A.: "Mechanisms of Conventional and High Tc Superconductivity", Oxford University Press, Inc., USA, 1993.
- [18] Grant et al, Phys. Rev, B 35, 7242 (1987).
- [19] Osofsky et al, Phys. Rev. B 47, 4916 (1992).
- [20] M. Oles, J. Zaanen, Int. Journ. Of Mod. Phys. B, Vol 1, No 5, 751-762, 1988.
- [21] V. Z. Kresin, S. A. Wolf, G. Deutscher, Physica C 191, 9-14, 1992.
- [22] V. Z. Kresin, Phys. Rev. B 25, 157, 1982.
- [23] V. Z. Kresin, Phys. Rev. B 35, 8716, 1987.
- [24] S. Barret et al., Phys Rev B 41, 6283 (1990).
- [25] Kittel Ch.: "Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
- [26] Jenkins R., Snyder R. L.: "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [27] Young R. A., Larson A. C., Paiva-Santos C. O.: "User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns", Atlanta, 2000.

Referencias Bibliográficas

- [28] Flokstra J.: "Handbook of Applied Superconductivity", edited by Bernd Seeder, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998.
- [29] Gupta A. K.: "High Temperature Superconductors", edited by Subramanyam S. V. and Raja Gopal E. S., John Wiley & Sons, New Delhi, 1989.
- [30] Ziman J. M.: "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press, Cambridge, 1964.