

Els superconductors d'alta temperatura

Josep Fontcuberta i Grinó *

Institut de Ciència de Materials ICMAB-CSIC

Introducció

El descobriment fet per en Bednorz i Muller, a finals de l'any 1986, de l'existència de superconductivitat a alta temperatura en òxids mixtes de coure, va significar el començament d'una frenètica carrera de recerca de nous materials en la qual es van involucrar desenes de laboratoris de tot el món. Les expectatives de materials amb temperatures crítiques més altes i el seu possible ús tecnològic han servit per a justificar les importants despeses fetes en la recerca en aquest camp. Científics de tot arreu s'incorporaren a aquest camp de la Ciència dels Materials. La superconductivitat sortí al carrer: primeres pàgines de diaris, somnis d'energia gratuïta i trens levitants.

Quatre anys després d'aquest descobriment, pot ser és un bon moment per fer un repàs del que s'ha aconseguit.

Aquest article presenta una revisió de l'estat actual de la superconductivitat d'alta temperatura, fent especial èmfasi en els materials i les seves propietats. Aquesta revisió no pretén ser exhaustiva, això seria pràcticament impossible, de manera que s'ha fet una elecció de diferents tòpics que, certament, conté una bona dosi de discrecionalitat.

Finalment, cal afegir que aquest article va dirigit a lectors no especialistes en el tema. Per aquest motiu s'ha inclòs un capítol on es presenta una breu història del fenomen de la superconductivitat i on s'introdueixen els conceptes bàsics.

1. La superconductivitat

1.1 Història

Com variava la resistivitat elèctrica d'un metall a molt baixes temperatures era una qüestió fortament debatuda a finals del segle XIX. La resposta la donà Kamerling-Onnes (Leiden, 1911), que va ser capaç de licuar heli (1904) i obtenir temperatures per sota de 4K. El resultat va ser diferent a totes les previsions. Estudiant el comportament del mercuri pur, va observar que la resistivitat queia bruscament a zero a $T = 4,25K$. (Vegeu

la figura 1a.) Posteriorment, el mateix comportament es va trobar en altres metalls purs. En tots ells, aquest fenomen succeïa en temperatures (anomenades "de transició") molt baixes. La temperatura de transició (T_c) més alta, per a un metall pur, és la del Niobi, 9,5K.

Kamerling-Onnes també va descobrir (1914) que la conductivitat perfecta (resistivitat nul·la) era destruïda si el material se sotmetia a un camp magnètic suficientment intens. Aquest camp crític H_c disminueix en augmentar la temperatura. (Vegeu la figura 1b.) Empíricament, es va trobar que la dependència de H_c amb la temperatura ve donada per:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2]$$

Posteriorment, Meissner i Ochsenfeld (1933) observaren que, de fet, un material superconductor és, a temperatures per sota T_c , un diamagnet perfecte. És a dir: en presència d'un camp magnètic inferior a $H_c(T)$, les línies de camp no poden penetrar i són expulsades del seu interior ($B = 0$). A aquest efecte se l'anomena efecte Meissner.

Aquestes dues propietats: resistivitat nul·la i densitat de flux magnètic a l'interior nul·la són les dues propietats característiques i inseparables que defineixen unívocament aquest estat nou de la matèria que anomenem estat superconductor.

Els esforços per obtenir materials amb temperatures crítiques més altes no pararen. L'aliatge Nb_3Sn descobert al 1954 i amb una $T_c = 18,1K$ és avui el material estàndard per a usos tecnològics de la superconductivitat. El rècord de temperatura el tingué l'aliatge Nb_3Ge (1973, $T_c = 23,2K$), fins que l'any 1986 Bednorz i Muller descobriren un òxid mixt de Coure, Lantà i Estronci amb T_c entorn 40K. Poc després, P. Chu descobria un òxid de Coure, Ytri, Bari amb T_c entorn 93K. (Vegeu a la figura 2.) Aquesta temperatura és superior a la d'ebullició del Nitrògen líquid (77K), que és un líquid refrigerant de baix cost. Així doncs, la porta cap a un ús generalitzat dels materials superconductors era oberta.

1.2 Desenvolupaments teòrics

Després del descobriment de l'efecte Meissner i l'ús conseqüent de la termodinàmica per caracteritzar l'estat superconductor en termes d'una energia de condensació,

* Josep Fontcuberta (Caldes de Montbui, 1953) és doctor en Física per la Universitat de Barcelona (1982), i ha estat professor titular a la Facultat de Física de la mateixa Universitat. Actualment és investigador a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

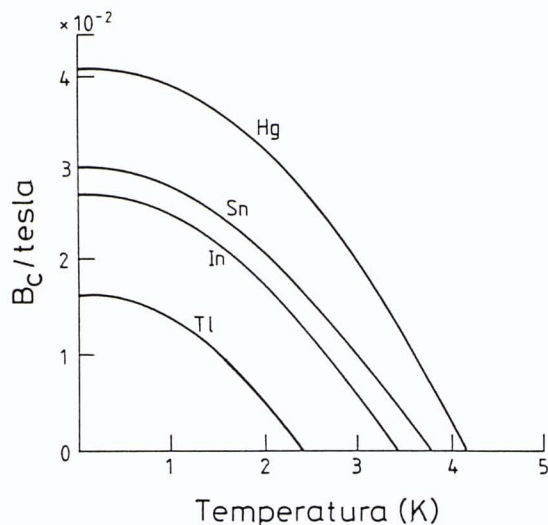
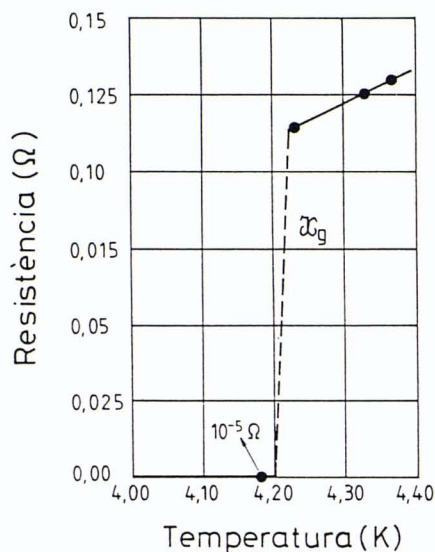


Figura 1: (a) La resistència del Hg en funció de la temperatura, segons Kamerling-Onnes, (b) el Camp crític termodinàmic en funció de la temperatura.

les fites més importants en el desenvolupament de la teoria de la superconductivitat foren les següents:

1939 Teoria Electrodinàmica de London.

A partir d'una certa relació constitutiva del material ($\text{rot } \vec{j} = -\lambda^{-2} \vec{H}$, on \vec{j} és la densitat de corrent i λ un paràmetre del material), la resolució de les equacions de Maxwell porta a justificar una certa profunditat de penetració d'un camp magnètic estàtic en un material superconductor i l'existència de l'efecte Meissner. L'apantallament del camp s'interpreta en termes de corrents superficials i, per tant, existeix una imantació diamagnètica induïda: $M = -H$.

1950 Teoria de Ginzburg-Landau.

El concepte d'ordre de llarg abast és fonamental. S'introdueix un paràmetre d'ordre $\Psi = \Psi_0 \exp(i\phi)$ per descriure l'ordre i en termes d'ell s'escriu l'energia lliure de Gibbs G per a tot el material. Ψ_0 representa la densitat d'electrons superconductors (aquells que no contribueixen a la resistivitat). G és funció d'un eventual camp magnètic aplicat, i del paràmetre d'ordre $\Psi(r)$ que pot variar amb la posició dins del material. La minimització de G porta a dues equacions que determinen Ψ i el supercorrent. La teoria de Ginzburg-Landau preveu l'existència de superconductors de dos tipus (I i II) i els diferents camps crítics, dels que dona també la dependència en temperatura adequada. En el marc d'aquesta teoria apareixen dues longituds característiques: la longitud de coherència i la de penetració. Veurem el seu significat més endavant.

1957 Teoria BCS. (Bardeen, Cooper i Schrieffer).

És la primera teoria microscòpica que permet explicar la superconductivitat. Té com a precedent immediat

l'observació de l'efecte isotòpic, segons el qual la temperatura de transició superconductora disminueix en substituir els àtoms d'un material pels d'un isòtop seu de massa més gran. En essència, la teoria BCS preveu que els electrons del material s'aparellen (parells de Cooper) via una interacció atractiva que és mediada pels fonons (vibracions de la xarxa). Aquesta lligadura no pot ser trencada per les col·lisions amb la xarxa, i el parell de Cooper no dissipa energia en el seu moviment en el material.

1962 Efecte Josephson.

Els parells de Cooper poden passar per efecte túnel a través d'una barrera no superconductora. Proporciona l'evidència experimental que, en l'estat superconductor, els portadors de càrrega tenen una càrrega doble de la de l'electró.

El llarg temps transcorregut entre el descobriment de la superconductivitat i la modelització teòrica en termes microscòpics, mostra la complexitat del problema. El final, però, encara no està escrit. Els nous materials superconductors d'alta temperatura difícilment semblen encaixar en les prediccions (T_c) de la teoria BCS, que en base a les interaccions electró-fonó conegudes no preveuen temperatures crítiques superiors a uns 30K.

1.3 Fenomenologia i paràmetres fonamentals

1.3.1. Superconductors tipus I i II

Els materials superconductors es poden classificar en dos grups segons la seva resposta a un camp magnètic extern que superi al camp Crític Termodinàmic $H_c(T)$. Considerem la geometria més simple: una barra cilíndrica amb el camp extern H aplicat al llarg de l'eix del cilindre. En un superconductor tipus I, per a $H \leq H_c(T)$, el

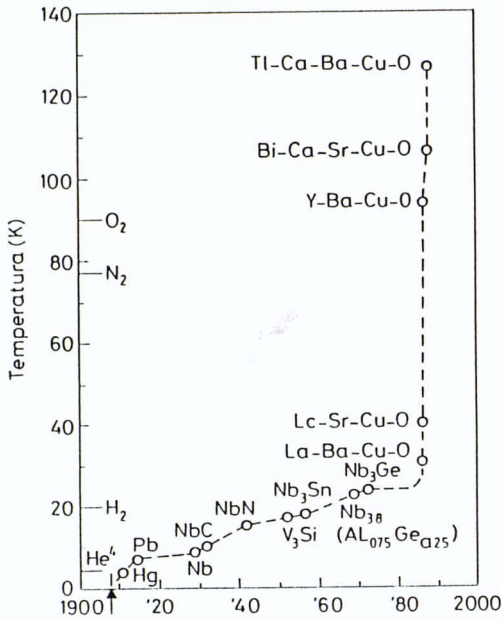


Figura 2: Progrés de les temperatures crítiques.

camp és expulsat del seu interior (efecte Meissner). Per a $H = H_c(T)$ el camp penetra uniformement a l'interior i el material passa a l'estat normal, amb resistivitat diferent de zero. (Vegeu la figura 3a.) Per a geometries diferents de la indicada la distribució de flux magnètic a l'interior pot no ser homogènea, coexistint zones de $B \neq 0$ (*superconductores*) amb zones de $B = 0$ (*normals*). En aquest cas es diu que el superconductor tipus I es troba en estat intermedi.

En un superconductor de tipus II, per a la geometria de barra considerada, la transició vers l'estat normal és molt més gradual. Ara, a un cert camp crític, que s'anomena camp Crític Inferior $H_{c1}(T)$, filaments molt fins del material esdevenen normals. L'apantallament diamagnètic comença a decreixer i la magnetització induïda també. (Vegeu la figura 3b.) Entorn de cada filament hi ha un tub de flux magnètic. (Vegeu la figura 4.) Cada un d'aquests tubs de flux conté exactament un quantum de flux magnètic $\Phi_0 = hc/2e = 2.0710^{-7} Gcm^2$. A la figura 5 es pot veure una imatge de la distribució de tubs de flux en un superconductor de tipus II a l'estat Mixte. A mesura que creix el camp aplicat, entren més i més tubs de flux. La magnetització neta induïda segueix decreixent. Quan $H = H_{c2}(T)$ on $H_{c2}(T)$ és un cert camp Crític Superior, la distribució de flux a l'interior del material és homogènia i igual a la de l'estat normal. En el límit de corrent elèctric nul, (vegeu l'apartat 1.3.3) la resistivitat elèctrica del material és zero fins $H_{c2}(T)$.

A les figures 6a i 6b es mostren els diagrames $H(T)$ per a superconductors tipus I i II. Tots els metalls purs que esdevenen superconductors a una certa temperatura

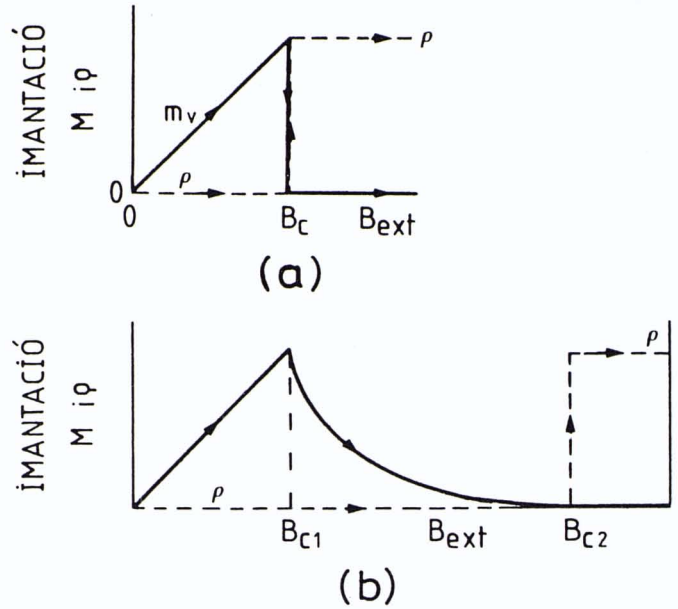


Figura 3: Variació de la magnetització induïda (M) i de la resistivitat (ρ) en funció del camp magnètic aplicat ($B = \mu_0 H$) per a (a) un superconductor de tipus I i (b) un superconductor de tipus II.

són de tipus I (excepte $Nb, Tc, i V$). La superconductivitat de tipus II és típica dels aliatges metàl·lics. Veurem a l'apartat següent que aquesta no és una divisió arbitrària sinó que té un suport físic i teòric molt important. Tal i com ja hem esmentat anteriorment, els camps crítics varien amb la temperatura amb una llei del tipus:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2]$$

És a dir, s'anul·len a una certa temperatura crítica $T_c(H)$ i obtenen el seu valor màxim a $0K$.

Els camps crítics dels superconductors tipus I mai sobrepassen els $5 \cdot 10^4 A/m$ ($\approx 630 Oe$). En general, en els superconductors tipus II de baixa temperatura, $H_{c1}(0)$ és inferior als valors de $H_c(0)$, però $H_{c2}(0)$ és molt més gran, arribant fins i tot a camps crítics superiors de l'ordre de $3 \cdot 10^7 A/m$ ($= 3,8 \cdot 10^5 Oe$).

1.3.2 Longituds característiques i energia superficial

Hi ha dues longituds importants a l'estat superconductor: la longitud de coherència (ξ_0) i la longitud de penetració (λ). La longitud de penetració λ és essencialment la distància a la que un camp magnètic DC pot penetrar en el superconductor. Assenyala també la profunditat en la que circulen els corrents d'apantallament. Naturalment, en augmentar la temperatura λ creix, i en arribar a T_c es fa infinit. La longitud de coherència ξ_0 representa la distància en què la densitat de *superelectrons* és constant. Aquests són els electrons del metall que

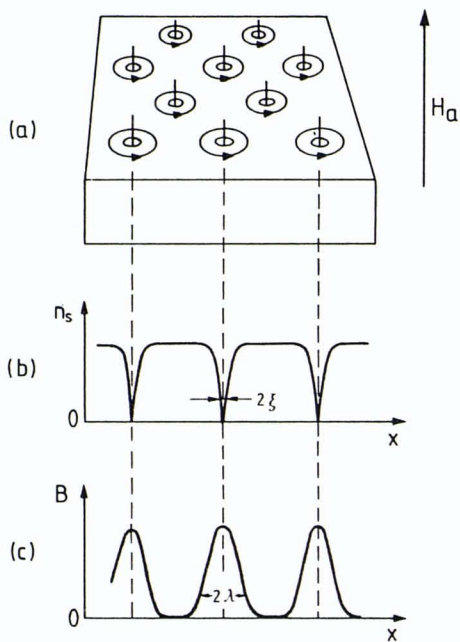


Figura 4: (a) Superconductor de tipus II en estat mixt. (b) i (c) Estructura interna d'un tub de flux.

participen en la formació de parells de Cooper, i només són una fracció molt petita de la totalitat dels electrons (aquells que tenen una energia propera a la de Fermi ($\sim kT$)). Pot també entendre's com la mida d'un parell de Cooper.

Amb relació als tubs de flux que hem esmentat en descriure l'estat mixt d'un superconductor tipus II, diguem que $2\xi_0$ seria la mida del cor normal i λ el radi del tub de flux (o distància en què el camp penetra en l'interior del superconductor i per on circulen els corrents d'apantallament de cada tub). (Vegeu la figura 4.)

La forma com es realitza la penetració d'un camp magnètic en el sí d'un superconductor (per a $H > H_c, H_{c1}$) ve determinada pel valor del quocient ξ/λ . Si $\xi/\lambda > 1$ la densitat d'energia superficial a la interfase superconductor-normal és positiva i, per tant, l'extensió de la interfase tendirà a ser mínima. Tindrem un superconductor Tipus I. Per a $\xi/\lambda < 1$ la densitat d'energia superficial és negativa i, per tant, l'àrea total que separi les zones superconductores de les normals tendirà a ser màxima. Tindrem un superconductor tipus II.

Els valors típics d'aquests paràmetres per a un metall pur són: $\lambda(0) \approx 500\text{\AA}$ i $\xi_0 \approx 3000\text{\AA}$, de manera que $\xi/\lambda \gg 1$ i aquests materials seran de tipus I. Per al contrari, per als aliatges ξ_0 és més petit ($\approx 100\text{\AA}$) i, en conseqüència, seran de tipus II.

1.3.3 Corrents crítics

Els materials superconductors són capaços de transportar corrent elèctric sense pèrdua d'energia (resisti-

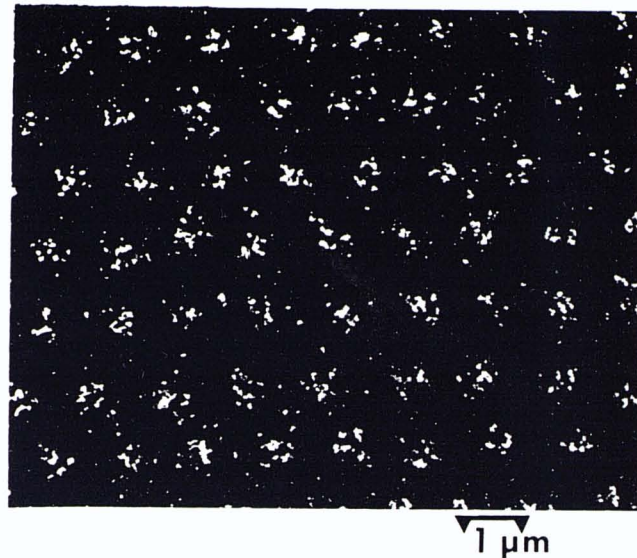


Figura 5: Imatge dels tubs de flux en YBaCuO obtinguda per decoració magnètica.

vitat nulla) tan sols per a densitats de corrent J inferiors a una J_c crítica. El corrent elèctric transportat pel superconductor genera un camp magnètic en el propi superconductor. Així doncs, la resposta del material serà diferent segons es tracti d'un superconductor de tipus I o II. La resposta també dependrà de la forma i geometria del material superconductor. En principi, quan el camp magnètic creat pel corrent de transport sigui igual al camp crític termodinàmic o al camp crític superior (segons es tracti d'un material tipus I o II) apareixeran els efectes resistius. Òbviament, els materials amb camps crítics grans seran susceptibles de transportar corrents més grans.

Superconductors Tipus I

Si considerem un fil rectilini de radi a que transporta un corrent I , el camp magnètic creat a la seva superfície vindrà donat per $H = 1/2\pi(I/a)$. Quan $H = H_c(T)$ tindrem $I = I_c(T)$, és a dir:

$$I_c(T) = 2\pi a H_c(T)$$

Per a corrents superiors a $I_c(T)$ la capa superficial esdevindrà normal i el corrent elèctric serà transportat pel nucli superconductor. Per reiteració de l'argument, el nucli esdevindrà també normal. En el límit, tot el corrent I_c passaria per una superfície de radi a , normal en la que sabem que el camp a l'interior decreix amb r com $H(r) = (I/2\pi a^2)r$. És a dir, per r inferior a un cert radi $a_1 < a$ el camp $H(r < a_1) < H_c(T)$, de manera que el material ha de ser superconductor en aquest nucli. La conclusió és que en la situació d'equilibri el fil es compon

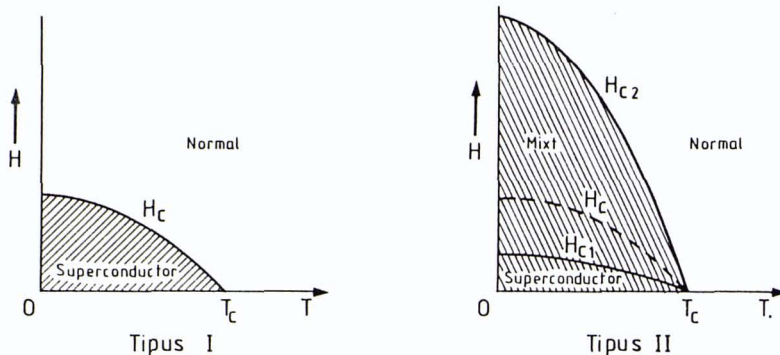


Figura 6: Diagrames de fases $H(T)$ per a superconductors de tipus I i II, (a) i (b), respectivament.

d'una zona interior en estat intermig (zones normals coexistint amb zones superconductores) envoltada per una corona normal. Ara, ambdues zones són resistives amb $R < R_n$ on R_n és la resistivitat del fil a l'estat normal. A la figura 6c és pot veure com varia R/R_n en funció d' I en aquest superconductor tipus I.

Superconductors Tipus II

En general, donat que $H_{c2} > H_c$, els superconductors de Tipus II podran suportar corrents de transport més grans que els de Tipus I, abans de passar a l'estat normal dissipatiu. Malgrat això, com que en general H_{c1} és inferior a H_c , l'entrada de tubs de flux a l'interior del superconductor es produirà per a un corrent $I_{c1} < I_c < I_{c2}$, on I_{c1} i I_{c2} indiquen els corrents per als quals els camps magnètics creats a la superfície són H_{c1} i H_{c2} , respectivament. Recordem però que en un superconductor de tipus II, el cor d'un tub de flux és normal i sols si aquest cor es mou pot dissipar energia. Així doncs, l'aparició de resistència elèctrica en un superconductor de tipus II està lligada al moviment dels tubs de flux.

El propi corrent de transport exerceix una força sobre els tubs de flux. En termes de la força de Lorentz podem escriure la densitat de força per unitat de volum com: $\vec{f} = \vec{J} \times \vec{B}$ on \vec{J} és la densitat de corrent i \vec{B} la inducció magnètica. Aquesta força tendirà a desplaçar els tubs de flux perpendicularment al corrent. En presència d'una certa viscositat, el moviment dels tubs esdevindrà estacionari amb una certa velocitat \vec{v} i en aquest moviment induïran un camp elèctric $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}$ que serà paral·lel a \vec{J} . Així doncs, tindrà lloc una caiguda de potencial longitudinal (en la direcció de \vec{J}) i, per tant, apareixerà una resistivitat.

A la figura 6c es pot veure un esquema de com variaria la resistència del fil rectilini de radi a que hem considerat anteriorment, si aquest fos de tipus II.

Hem dit més amunt que la dissipació d'energia sols existeix si els cors dels tubs de flux són capaços de moure's. En materials reals, sempre "plens" de defectes, quan aquests tenen dimensions de l'ordre de ξ_0 (ò λ), poden inhibir el moviment dels tubs de flux. Es pot veure

que la densitat d'energia de condensació de l'estat superconductor és $\mu_0 H_c^2 / 2$, de manera que moure un cor normal vers una zona superconductora costa una energia addicional $U \approx u \xi_0^3$ on ξ_0^3 és el volum de coherència. Per tant, hi haurà una força d'ancoratge (f_P) dels tubs de flux en els llocs del material on hi ha defectes.

De fet, donat que els tubs de flux es repellen entre ells i adopten una configuració de xarxa (s'anomena xarxa d'Abrikosov), no cal ancorar cada tub perquè la xarxa romanguí fixada.

Per tant, en un material superconductor tipus II real, si la força de Lorentz actuant sobre un tub de flux no es suficient per a fer-lo moure ($f < f_P$) no hi haurà dissipació d'energia (encara que $I > I_{c1}$) i, per tant, la resistivitat serà nul·la.

Per obtenir un material superconductor capaç de transportar corrents grans caldrà que sigui de tipus II i amb una gran concentració de centres d'ancoratge. El millor material superconductor disponible avui en dia per al transport de corrent i generació de camps magnètics és el Nb_3Sn , que té $\mu_0 H_{c2}(0) = 20T$ i $J_c(10T) = 10^9 A/m^2$.

1.3.4 "Flux creep"

A l'apartat anterior hem vist que l'energia d'ancoratge d'un tub de flux era

$$U(T) \approx H_c^2(T) \xi^3(T)$$

A qualsevol temperatura diferent de zero hi haurà una certa probabilitat d'excitació tèrmica i, en conseqüència, un moviment de tubs de flux entre els diferents centres d'ancoratge. En absència d'un corrent de transport, cal esperar que els salts en totes direccions siguin igualment probables i que no hi hagi desplaçament net de tubs de flux. Si existeix un corrent de transport, aquesta isotropia de l'espai desapareix i el moviment privilegiat dels tubs de flux, excitats tèrmicament, en la direcció del corrent donarà lloc a una dissipació d'energia. Aquest fenomen d'activació tèrmica de tubs de flux s'anomena "flux creep".

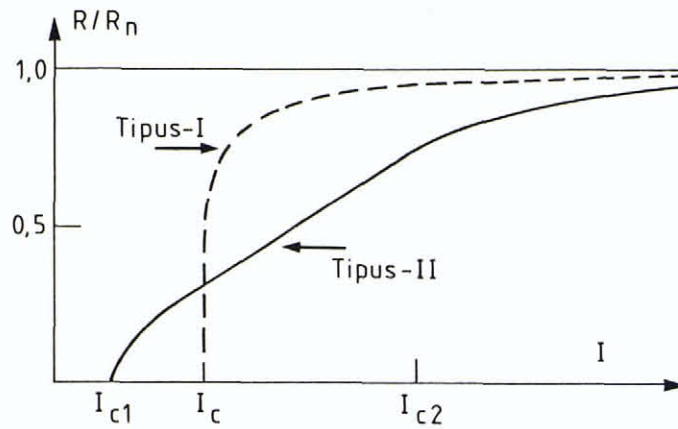


Figura 7: Dependència de la resistivitat en funció del corrent en els superconductors de tipus I i II.

En general, en els superconductors clàssics de baixa temperatura ($< 20K$) aquest terme no és important ja que, donat que ξ_0 és gran ($\approx 100\text{\AA}$) i que els experiments s'han de realitzar necessàriament a baixa temperatura, la probabilitat Boltzman d'excitació tèrmica (U/kT) és petita. Típicament, $U(4.2K) \approx 1eV$. Veurem més endavant que en els nous materials superconductors d'alta temperatura, $U(4,2K) \approx 1meV$ i, en conseqüència, la dissipació d'energia per "flux creep" és molt important.

Una altra manifestació de l'existència del "flux creep" la trobem en la relaxació magnètica. Fem el següent experiment (per exemple): tenim un material superconductor per damunt de la seva temperatura crítica i sotmès a un camp magnètic. Refredem el material fins a $T < T_c$. Suprimim el camp magnètic aplicat. Part del flux magnètic resta atrapat en els centres d'ancoratge. Tenim una magnetització inicial remanent $M(t_0)$. A mesura que passi el temps el flux atrapat anirà saltant des dels centres d'ancoratge vers l'exterior de la mostra. La magnetització induïda remanent $M(t)$ anirà decreixent amb el temps.

2. Els superconductors d'alta temperatura

2.1 Els materials

A diferència dels materials superconductors clàssics o de baixa temperatura crítica (gairebé tots ells són metalls purs, aliatges o compostos intermetàl·lics), els nous superconductors són òxids mixtes de composició i estructura cada cop més complexa. Per aquest motiu, el paper que juga la química en la síntesi és sumament important així com també ho són les diferents tècniques de caracterització dels materials. Per altra banda, l'absència d'una teoria clara que assenyalí direccions i camins fa que la recerca de nous materials sigui bàsicament una qüestió empírica, on sols l'olfacte de químics i físics és determinant.

A la taula adjunta es recullen alguns dels òxids superconductors, les seves temperatures crítiques i l'any

del descobriment. (Presentem separadament aquells que contenen Coure dels que no en tenen.)

A) Sense Coure:

òxid	T/K	any
$SrTiO_{3-x}$	0,1	1957
$Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$	16	1973
$K_xBa_{1-x}BiO_3$	31	1988

B) Amb Coure:

òxid	T/K	any
$M_xLa_{2-x}CuO_4$	≤ 40	1986
$TRBa_2Cu_3O_{7-y}$	≤ 93	1987
$Bi_2Sr_2CuO_8$	20	1987
$Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$	80	1988
$(Bi, Pb_2)Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$	110	1989
$(Bi, Pb, Sb)_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$	141	1989
$Tl_2Ca_1Ba_2Cu_2O_8$	105	1988
$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	125	1988
$Ln_{2-x}Q_xCuO_4$	24	1989

($M = Sr, Ba, TR = \text{Terra Rara}, Ln = Nd, Pr, Sm, Eu,$
i $Q = Ce, Th$.)

D'entre tots aquests materials destaquen els òxids $M_xLa_{2-x}CuO_4$ per ser els materials que obren la carrera de la superconductivitat d'alta temperatura i els $TRBa_2Cu_3O_7$ ($TR = Y, Ho, Eu, \dots$) per ser els primers que superaren la barrera tecnològica dels 77K (temperatura d'ebullició del Nitrògen).

Tots aquests materials (excepte l'espínella de $Li - Ti - O$) tenen estructures que deriven d'una ben coneguda i simple: la perovskita ABO_3 . Aquesta estructura es pot descriure com un empaquetament (vegeu la figura 8a) d'octaedres BO_6 compartint vèrtexs. A la

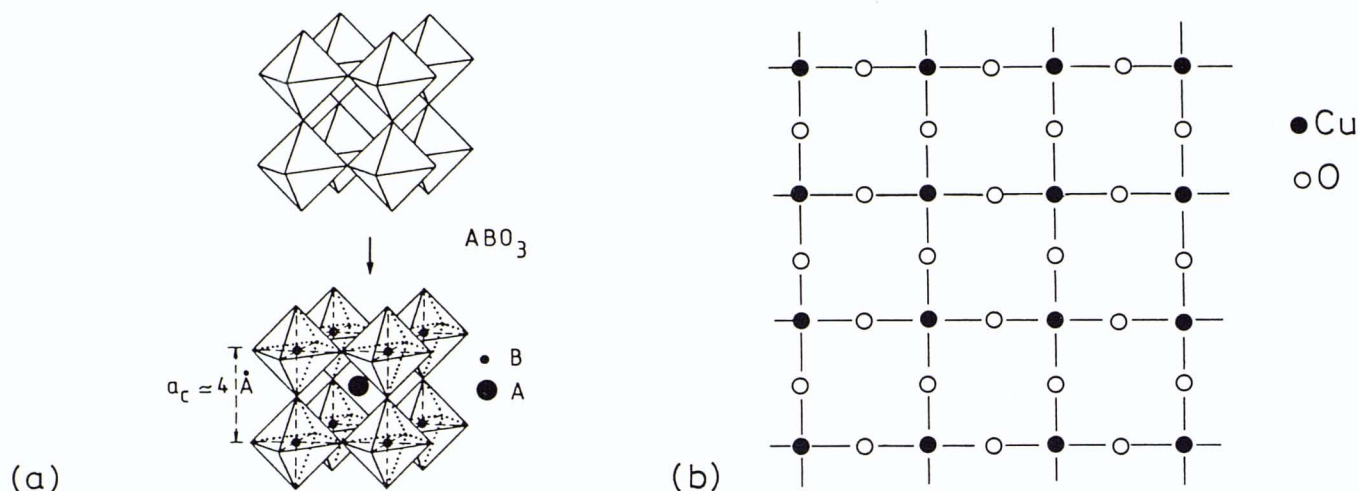


Figura 8: (a) L'estructura perovskita. (b) Pla basal d'una perovskita $ACuO_3$

cavitat interior que deixen hi cap un catió més gran (A). En principi, la cella unitat serà doncs cúbica i amb un paràmetre de malla proper a 4 \AA ($2r_B^{m+} + 2r_O^{-2}$). Les relacions entre aquest prototipus i els nous superconductors són paleses tant en l'estructura com en la composició química. En qualsevol cas, si ens fixem en la figura 8a ens adonarem que el pla basal té una estructura molt simple: un pla quadrat $Cu - O$. (Vegeu la figura 8b.) És comú a tots els òxids de Coure de la taula anterior que:

- existeixen plans $Cu-O$ molt aïllats els uns dels altres,
- la rigidesa de la xarxa és suficientment gran com perquè el material pugui ser dopat, substituint cations o fent-lo defectuós o excedentari en oxigen, tot i mantenint-se estable.

A la figura 9 es pot comprovar l'existència esmentada dels plans $Cu - O$, en tres estructures típiques. A la figura 9a hi ha l'estructura (T) del La_2CuO_4 , on la coordinació del catió Cu val 6. A la figura 9b hi ha l'estructura (T') del Nd_2CuO_4 , on la coordinació del Cu és 4. A la figura 9c hi ha l'estructura del $YBa_2Cu_3O_7$, on la coordinació dels ions de Cu en els plans $Cu - O$ és 5.

La relació amb l'estructura de la perovskita és òbvia en el cas de $YBa_2Cu_3O_7$ (per brevetat $YBaCuO$), que no és més que l'apilament de tres blocs perovskita ABO_3 , en el qual manquen dos àtoms d'oxigen per cella unitat (triple). Aquestes vacants no estan distribuïdes a l'atzar sinó que estan ordenades (vegeu figura 9c) de tal forma que l'estructura passa a ser ortorròmbica en lloc de tetragonal.

Les estructures T i T' (per brevetat $LaCuO$ i $NdCuO$, respectivament) es deriven també de forma

molt senzilla de l'estructura perovskita, per intercreixement de blocs $LnCuO_3$ i LnO .

En els compostos de bismut, l'estructura és més complexa i la seva relació amb l'estructura perovskita no és tan òbvia, però en tots ells existeixen plans $Cu - O$.

L'estabilitat estructural permet la substitució heterovalent d'alguns ions, per exemple La^{3+} per Sr^{2+} en $LaCuO$ o bé simplement la creació de vacants d'oxigen com és el cas del $YBaCuO$. En ambdós casos el resultat és que es modifica la càrrega formal dels plans $Cu - O$. Per exemple, en el cas més simple del $LaCuO$, la substitució $La - Sr$ fa que la càrrega elèctrica del pla $(CuO_2)^{-2}$ passi a ser $(CuO)^{-(2-x)}$, és a dir, el pla CuO_2 ha estat "dopat" amb x càrregues positives (forats). En termes de la química/física inorgànica clàssica, diríem que alguns ions Cu^{2+} han passat a ser Cu^{3+} . Mesures de transport (efectes Hall i Seebeck) han confirmat que els portadors de càrrega són de tipus p .

De fet, però, experiments de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) han mostrat que el caràcter dels forats és bàsicament $O(2p)$. Això vol dir que el dopatge ha creat forats en els orbitals $2p$ dels oxígens. Formalment, diríem que alguns ions O^{-2} han passat a O^{-1} . A la figura 10 mostrem alguns espectres XPS dels nivells $2p$ del Cu . Hi podem observar els dos pics $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$. Cada component té una línia principal i un satèl·lit que revela la presència de Cu^{2+} . Naturalment els satèl·lits són absents en Cu metàl·lic i són clarament visibles en CuO . És remarcable que tant en el compost de $LaCuO$ com en el material dopat amb Sr , els satèl·lits són clarament visibles, cosa que indica que el dopatge no ha modificat la quantitat de Cu^{2+} existent.

Aquests resultats són realment nous i han portat com a conseqüència: revisar resultats experimentals clàssics i ben establerts (per exemple, el dopatge de $NiO : Li$), fer noves experiències i reformular el caràcter aïllant

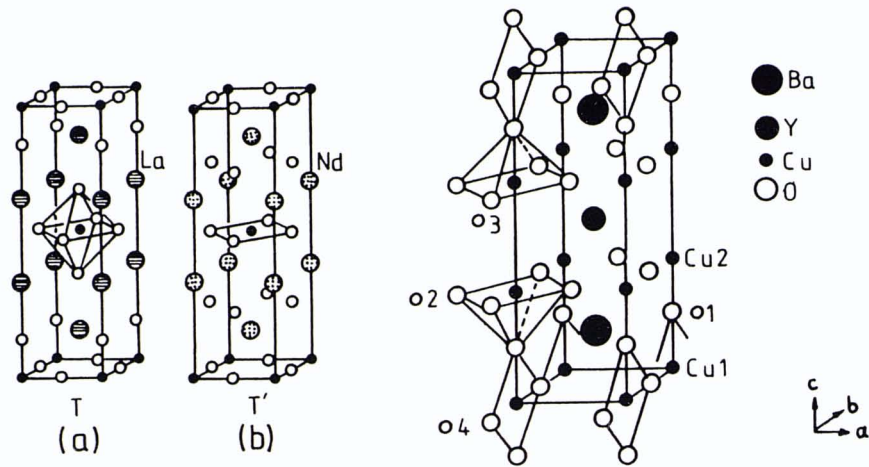


Figura 9: Celles unitat de: (a) La_2CuO_4 , (b) Nd_2CuO_4 i (c) $YBa_2Cu_3O_7$.

d'aquests materials (aïllants de transferència de càrrega en lloc d'aïllants de Mott).

Tots els materials que hem descrit, a un nivell de dopatge convenient (vegeu més avall) i a baixa temperatura, esdevenen superconductors; atenent al caràcter dels portadors, seran superconductors tipus p i aquesta semblava ser una característica comuna a tots els òxids superconductors d'alta temperatura. A finals de 1989 es va descobrir una família nova de materials superconductors amb estructures (T') molt semblants a l'estructura (T) del $LaCuO$ que hem descrit. La diferència, però, és que en aquesta nova estructura els portadors de càrrega són electrons segons es desprèn dels signes dels coeficients Hall i Seebeck. Aquests nous superconductors, dits electrònics (tipus n), s'obtenen per dopatge de l'òxid Nd_2CuO_4 (aïllant) amb Ce^{4+} en lloc de Nd^{3+} . L'efecte formal d'aquesta substitució és posar electrons en els plans $Cu-O$ que esdevenen metàl·lics i, eventualment, superconductors a baixa temperatura. Cal esmentar que aquests nous superconductors n tenen una temperatura crítica més baixa ($\approx 23K$).

2.2 El diagrama de fases

Tal i com ja hem assenyalat, tots els materials no dopats ($LaCuO$, $YBaCuO$, $NdCuO$, ...) són aïllants. Cal introduir una certa quantitat de portadors (p o n) per convertir-los en metàl·lics i, eventualment, superconductors. Tots aquests materials comparteixen també una altra propietat que sembla ser fonamental: els òxids no dopats són antiferromagnètics (AF). És a dir, els moments magnètics dels ions de Cu^{2+} (els únics que existeixen en els òxids $LaCuO$ i $YBaCuO$), estan ordenats antiparal·lelament en cada pla $Cu-O$. Un acobalment feble entre plans $Cu-O$ dona lloc a l'ordre AF tridimensional i de llarg abast tal i com s'observa amb difracció de neutrons. La interacció de bescanvi AF entre els ions Cu^{2+} en el pla, és extremadament intensa ($\approx 0.15eV$),

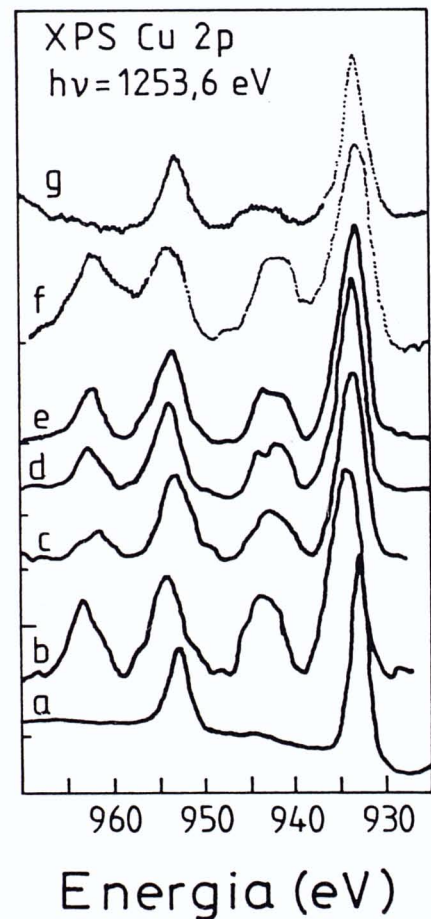


Figura 10: Espectres XPS de: Cu metàl·lic, CuO , La_2CuO_4 , $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Sr_xCuO_4$

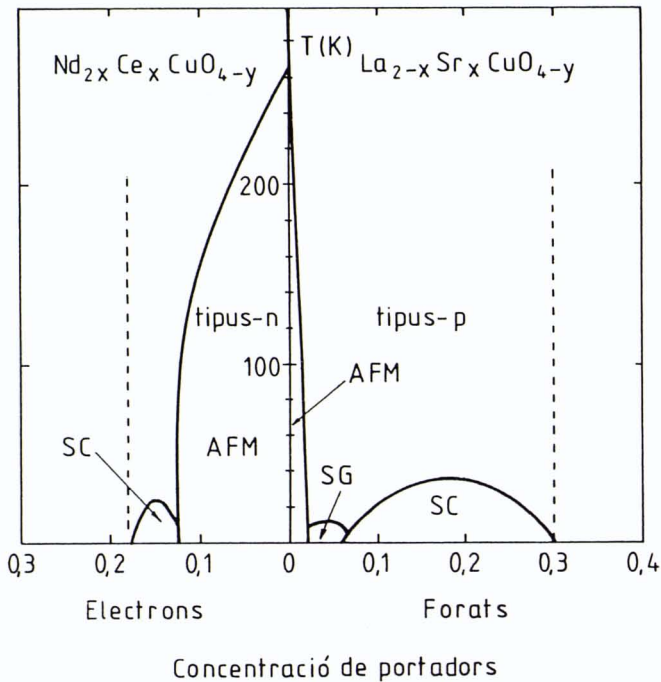


Figura 11: Diagrama de fases mostrant les diferents regions en funció del dopatge.

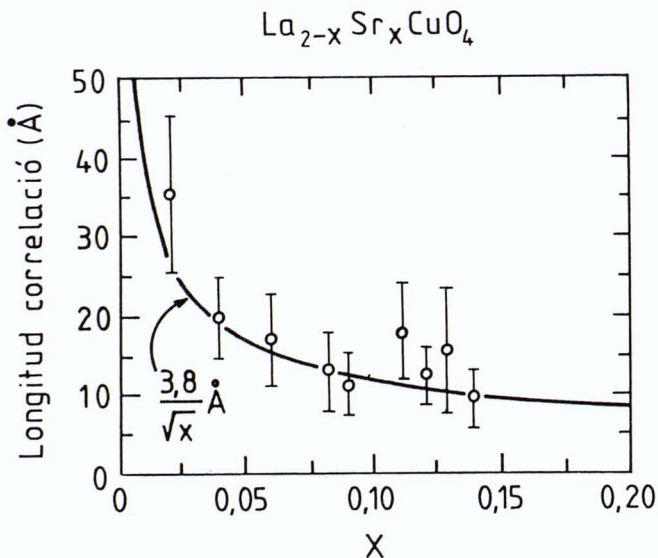


Figura 12: Variació de la longitud de correlació AF en $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. La línia contínua indica com varia la distància mitjana de separació entre forats en funció del dopatge.

i això posa de manifest la forta hibridació entre els orbitals $3d(Cu) - 2p(O) - 3d(Cu)$. Però és remarcable que el dopatge amb una petita quantitat de forats en els plans $Cu - O$ ($\approx 5\%$) és suficient per trencar l'ordre AF bidimensional. A la figura 11 es pot veure el diagrama de fases experimental per als òxids de $LaCuO$ i $NdCuO$.

A la figura 12a es mostra la variació de la longitud de correlació AF a $4,2K$ en funció de la substitució en $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Cal notar en aquest punt que, malgrat que l'ordre AF de llarg abast desapareix ràpidament amb el dopatge, segueixen existint unes fortes correlacions AF entre els spins que perviuen fins i tot a la zona superconductora. És interessant notar que la longitud de correlació AF coincideix essencialment amb la distància de separació entre els forats introduïts pel dopatge. Aquest resultat dona una pista per començar a comprendre els motius pels quals el dopatge és tant eficaç per destruir l'ordre AF de llarg abast: donat que els forats es creen en els orbitals $2p$ de l'oxigen, l'aparició d'un spin en aquest lloc, sigui quin sigui el signe de la seva interacció amb els moments magnètics veïns (Cu^{2+}), impedirà (frustrarà) la interacció AF de llarg abast, que no es podrà estendre més enllà de la separació entre forats. (Vegeu la figura 12.)

El mateix escenari que hem descrit el retrobem en els òxids superconductors tipus n . Presenten un diagrama de fases (vegeu la figura 11) anàleg al dels superconductors tipus p . La única diferència (o la més rellevant) seria el fet que el dopatge amb electrons no sigui tant eficaç com per trencar l'ordre AF. Aquest és encara un aspecte no suficientment estudiat, però sembla lògic pensar que la presència d'un electró extra en el pla $Cu - O$ modificarà la valència formal dels ions Cu^{2+} i es convertirà en Cu^{1+} . El resultat serà anular una interacció $Cu - O - Cu$ però no frustrar totes les de l'entorn. Així, doncs, el seu efecte serà més feble.

Amb aquests breus comentaris s'ha volgut posar de manifest la importància de les interaccions AF en aquests nous materials. El paper que tinguin en la condensació dels parells de Cooper està lluny, però, de ser clar. La interrelació entre AF i SC és un fenomen nou i poc conegut. La possibilitat que aquesta mateixa interacció AF sigui el vehicle d'aparellament entre forats, en lloc dels clàssics fonons, és avui objecte de múltiples estudis teòrics.

2.3 Propietats macroscòpiques superconductores

En aquest apartat es pretén revisar alguns dels valors experimentals típics de les magnituds i els paràmetres característics de l'estat superconductor en els superconductors d'alta temperatura. Els compararem als corresponents als superconductors clàssics i explotarem aquesta anàlisi fent èmfasi en propietats "noves". Per motius de brevetat i pel caràcter, en certa mesura

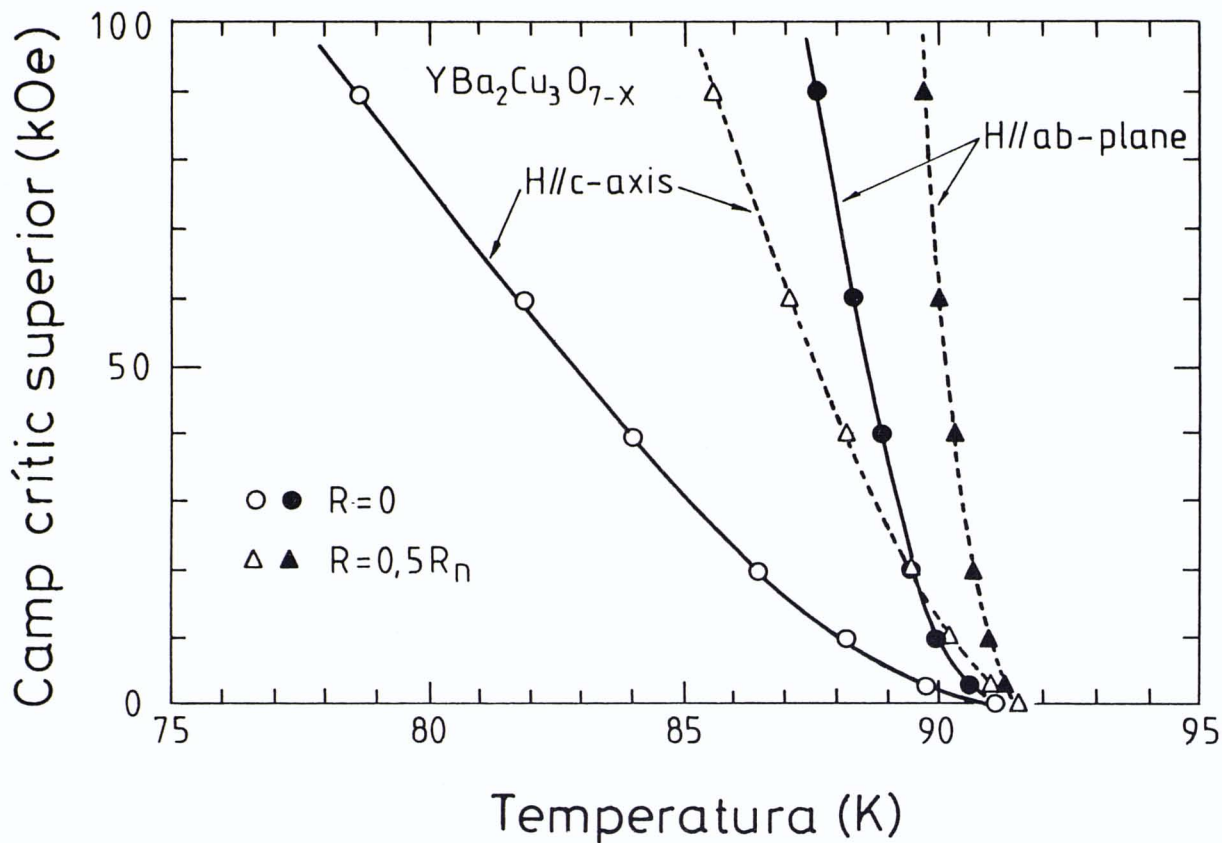


Figura 13: Dependència del camp crític superior en funció de la temperatura.

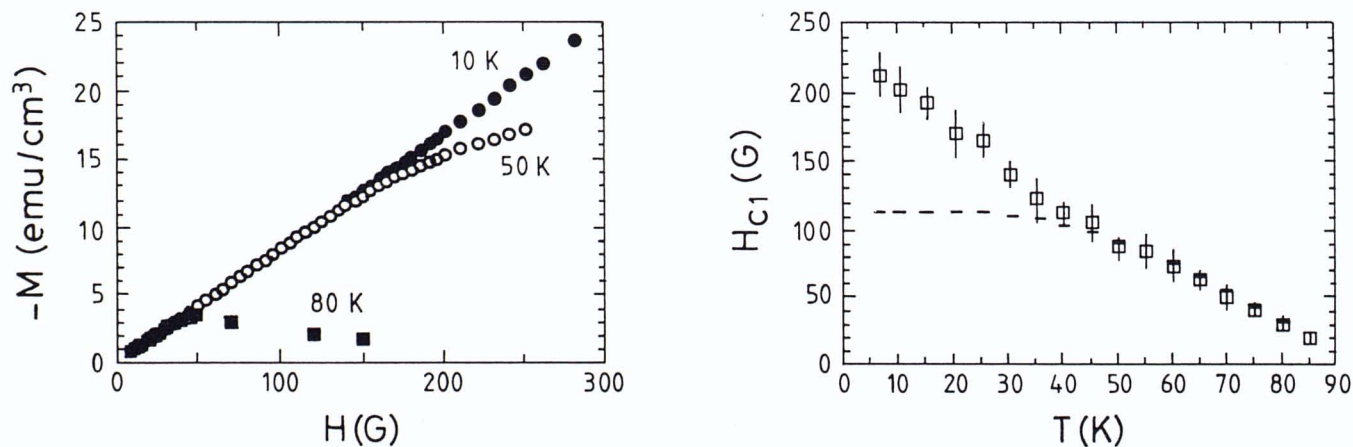


Figura 14: Magnetització induïda en funció del camp aplicat en un cristall de YBaCuO.

didàctic, que vol tenir aquest article ens referirem, pràcticament de forma exclusiva, a l'òxid $YBaCuO$.

2.3.1 Camp crític superior i longitud de coherència

Hem vist anteriorment que si determinem la resistivitat del material sotmès a camps magnètics diferents, $\rho(T, H)$, en el límit de corrent de mesura petit, podrem obtenir la línia $H_{c2}(T)$ que separa l'estat mixt del normal. A la figura 13 es mostren corbes típiques $\rho(T, H)$, obtingudes en un monocristall d' $YBaCuO$ amb el camp magnètic aplicat paral·lel i perpendicular a l'eix c del cristall. Si es pren la temperatura a la que la resistivitat es fa zero com una mesura de $T_c(H)$, s'obté la corba de la figura 14. Es pot veure que una estimació del camp crític $H_{c2}(0)$, que no es pot assolir experimentalment, es pot obtenir a partir dels valors prop de $T_c(\approx 93K)$ amb l'ajut de :

$$H_{c2}(0) \approx 0.7 \cdot T_c \cdot (dH_{c2}/dT)|_{T=T_c}$$

De la figura 14, $\mu_0(dH_{c2}/dT) \approx 1T/K$, de manera que $\mu_0 H_{c2}(0) \approx 65T$. Aquest valor de camp és enorme (recordeu que un camp magnètic "gran" de laboratori és $10T$ si disposem d'una bobina superconductora i és $1T$ si tenim un electroimant) i fa preveure que aquests materials siguin potencialment superconductors molt útils en la generació de camps magnètics intensos.

Si escrivim $H_{c2}(0)$ en termes de la longitud de coherència $\xi(0)$:

$$\mu_0 H_{c2}(0) = \Phi \xi_{ab}^2(0) / 2\pi$$

on $\Phi = 2.0710^{-7} Gcm^2$ és el quantum de flux magnètic, s'obté: $\xi_{ab}(0) \simeq 22\text{\AA}$.

És fonamental fixar-se que aquest valor de $\xi_{ab}(0)$ és dos ordres de magnitud inferior al que es trobava típicament en els superconductors clàssics.

Naturalment, donat que l'òxid $YBaCuO$ té una cella ortorròmbica, els valors dels camps crítics i les longituds de coherència dependran de la direcció cristal·logràfica considerada. Valors típics són:

$$\xi_{ab}(0) \simeq 35\text{\AA}, \quad \xi_c(0) \simeq 4\text{\AA},$$

$$\mu_0 H_{c2}^\perp(0) \simeq 30T \quad \text{i} \quad \mu_0 H_{c2}^\parallel(0) \simeq 250T,$$

on \perp i \parallel es refereixen a paral·lel i perpendicular als plans $Cu - O$.

Tornant a la figura 13, cal fixar-se que la transició resistiva en presència de camp esdevé molt ample, de manera que una mesura unívoca del camp crític superior a partir d'aquest experiment no és possible. Discutirem més endavant l'origen d'aquest eixaplament, però notem aquí que els superconductors clàssics en presència de camp seguien donant transicions abruptes.

2.3.2 Camp crític inferior i longitud de penetració

Hem vist que per a camps magnètics aplicats superiors a $H_{c1}(T)$, alguns tubs de flux comencen a penetrar el material. Podem, per tant, determinar $H_{c1}(T)$ mesurant un cicle d'histeresi $M(H)$ a temperatura constant (M és la magnetització induïda) i observant el punt en el que $M(H)$ deixa de ser una recta. A la figura 15 es mostra una corba típica $M(H)$ i els valors de $H_{c1}(T)$ obtinguts d'aquesta manera.

Malgrat dificultats experimentals, que no es discuteixen aquí i que fan que aquest procediment per determinar el camp crític inferior no sigui totalment acurat, els resultats de la figura 15 són suficients per mostrar que $\mu_0 H_{c1}(0) < \simeq 25 mT$. D'acord amb la teoria de Ginzburg-Landau, $H_{c1}(0)$ està relacionat amb la longitud de penetració del camp d'acord amb:

$$\mu_0 H_{c1}(0) \simeq \Phi_0 / 4\pi\lambda^2$$

de manera que: $\lambda(0) \approx 800\text{\AA}$.

Cal notar que $\xi/\lambda \ll 1$ i que, per tant, aquest material serà de tipus II extrem.

Mesures en monocristalls permeten avaluar la anisotropia d'aquests paràmetres:

$$\begin{aligned} \mu_0 H_{c1}^\parallel(0) &= 69 mT & \lambda(0) &= 900\text{\AA} \\ \mu_0 H_{c1}^\perp(0) &= 12 mT & \lambda(0) &= 8000\text{\AA} \end{aligned}$$

Ara, els símbols \perp i \parallel volen dir camps aplicats paral·lelament o perpendicularment a l'eix c del cristall. Noteu que $H_{c1}^\parallel > H_{c1}^\perp$ ja que els corrents d'apantallament per a H_{c1} han de creuar entre-plans de $Cu - O$, no superconductors.

2.3.3. La línia d'irreversibilitat

Al principi assenyalàvem que un superconductor perfecte, a diferència d'un conductor perfecte, no admetia flux magnètic al seu interior si el camp aplicat era inferior al camp crític. Per aquest motiu, si el camp és aplicat a $T < T_c$, el camp magnètic serà apantallat. Si el material és refredat a través de T_c sota camp, inevitablement entrarem a l'estat mixt, però a temperatures més baixes el camp serà expulsat del seu interior i entrarem a l'estat Meissner. A la pràctica, però, els defectes existents en el material ancoren parcialment el flux i l'efecte Meissner no és complet. Per tant, en general, si es mesura la susceptibilitat magnètica $X_1(T)$ després de refredar fins a $4,2K$ i aplicar un cert camp, i mentre escalfem fins $T > T_c$ (procés ZFC), i tornem a mesurar $X_2(T)$ mentre tornem a baixar la temperatura (procés FC), trobarem que $X_1(T) < X_2(T)$, ja que part del flux haurà quedat atrapat a l'interior del material. Bednorz i Muller estudiant aquest procés, constataren que hi ha un cert interval de temperatures ($T^* < T < T_c$) on coincideixen les dues corbes. En aquest interval de temperatures el flux magnètic entra i surt reversiblement del material. El valor de T^* depèn del camp aplicat. Si enregistrèssim un cicle d'histeresi a T^* , observariem que

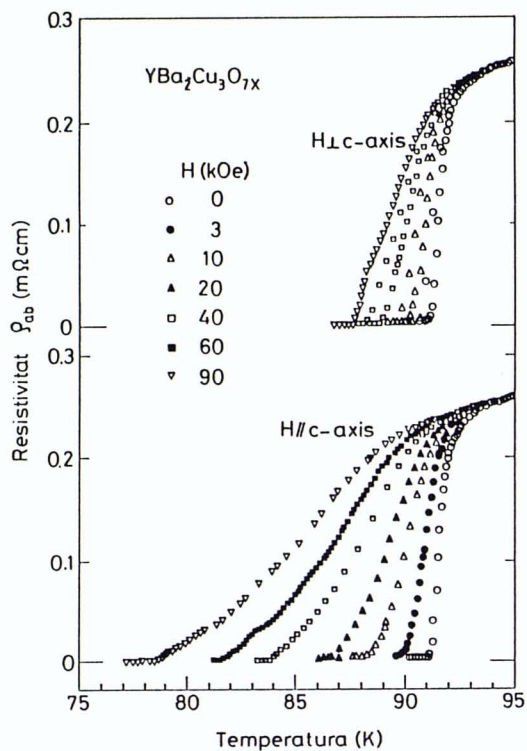


Figura 15: Resistivitat en funció de la temperatura per a un cristall de $YBaCuO$ per a diferents camps magnètics aplicats.

a $H = H^*$ el cicle es tanca. A la figura 16 es mostra la corba $H(T^*)$, anomenada línia d'irreversibilitat, obtinguda per a un monocristall d' $YBaCuO$.

Si els tubs de flux es mouen reversiblement en aquest interval de temperatures, també passarà que en presència d'un corrent de transport, per petit que sigui, es mouran i, per tant, dissiparan. El corrent crític serà zero per a $T^* < T < T_c$ i la resistivitat diferent de zero. En el marc d'aquesta interpretació de la línia d'irreversibilitat (cal dir que no és la única), és clar que la mesura de $H_{c2}(T)$ (apartat 2.3.1) no dona de fet $H_{c2}(T)$ sinó $H^*(T)$.

A la Figura 16 es mostra també les diferents zones que tindriem en el diagrama $H(T)$. Entre H^* i H_{c2} , els tubs de flux serien "lliures" per moure's en el cristall: la xarxa d'Abrikosov s'hauria fos.

En essència aquest és l'estat de la comprensió actual del diagrama magnètic $H(T)$ per als nous superconductors. És evident que el concepte de línia d'irreversibilitat és nou en aquest camp. Apareix en els superconductors d'alta temperatura ja que l'energia d'ancoratge dels tubs de flux ($U \simeq \frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \xi^3(0)$) és petita comparada amb l'energia tèrmica, prop de T_c . En efecte, si prenem $H_c \simeq 3KG$ i $\xi \simeq 10A$, llavors $U(0) \simeq 0.2meV$ que és molt petit comparat amb $T_c \simeq 100K$. És a dir, la línia d'irreversibilitat seria una conseqüència directa de

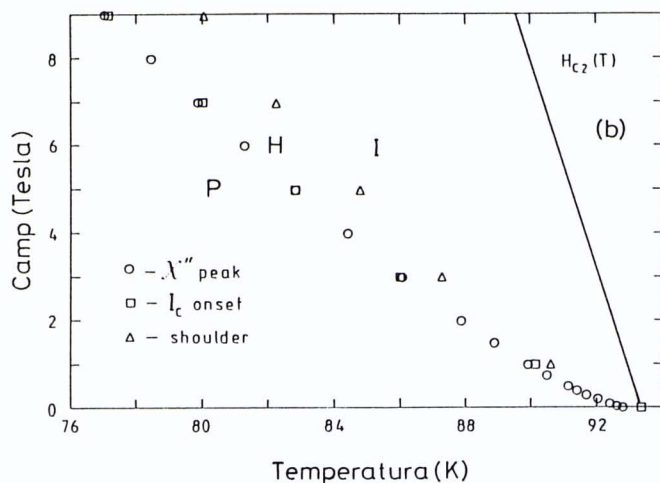


Figura 16: Dependència de H^* en la temperatura. Noteu la marcada diferència entre H^* i $H_{c2}(T)$. El diagrama de fases mostra també les diferents zones de l'estat mixt en els nous superconductors.

la curta longitud de coherència, característica de tots els superconductors d'alta temperatura.

2.3.4 Corrents crítics

El corrent crític del material a una certa temperatura, i sota un camp magnètic donat, és el màxim corrent que pot transportar el superconductor sense dissipar energia. En un material policristallí, aquest corrent depèn tant de les propietats intrínseques d'un cristall donat com de la disposició relativa dels diferents grans i del tipus de connexió entre ells. Així doncs, cal separar clarament aquests dos aspectes. Ens referirem en primer lloc al corrent crític intrínsec d'un monocristall.

Tal i com ja s'ha mostrat anteriorment, aquest valor depèn bàsicament de la força d'ancoratge dels tubs de flux i, per tant, de la quantitat i del tipus de defectes presents en el material. És, per aquests motius, un paràmetre fortament dependent de la forma de preparació i processat del material.

De tots els nous superconductors, el material més ben conegut desde aquest punt de vista és l' $YBaCuO$. Per a capes primes epitaxiades i monocristalls, s'han arribat a mesurar corrents crítics (a $4,2K$ i en camp nul) de $2,5 \cdot 10^6 A/cm^2$, per al corrent en el pla ab del material, és a dir, per a corrents que circulen en els plans de $Cu - O$. Naturalment, el corrent crític és sempre molt més petit en la direcció perpendicular als plans $Cu - O$ ($\simeq 4 \cdot 10^5 A/cm^2$). A la figura 17 es mostren els corrents crítics mesurats en un cristall de $YBaCuO$ en funció del camp aplicat.

Els materials superconductors d'alta temperatura són materials ceràmics formats per multitud de grans poli o monocristallins. En general, els materials com-

pactats s'obtenen en forma de discs o barretes que no presenten textura. Això vol dir que els diferents grans estan disposats a l'atzar; la conseqüència immediata d'aquest desordre és que el corrent elèctric es veurà obligat a circular aleatòriament paral·lelament o perpendicular als plans $Cu - O$ amb la conseqüent reducció del corrent crític. És de fonamental importància texturar les ceràmiques a fi d'orientar convenientment els diferents grans i augmentar la seva superfície de contacte. Amb un procediment de fusió parcial amb gradient, ja s'han obtingut ceràmiques amb corrents crítics de $10^4 - 10^5 A/cm^2$, a $77K$ i camp nul.

Cal tenir també present que les superfícies dels grans no seran superconductores, de manera que tindrem unions $Sc - A(M) - Sc$ a cada frontera. $A(M)$ indica una barrera aïllant o metàl·lica a la superfície dels grans. Les unions d'aquests tipus són capaces de transportar un cert corrent màxim i_c superconductor, sense resistència, via efecte Josephson. També els efectes de proximitat, associats al fet que la longitud de coherència no pot fer-se brusquement zero a la superfície, permeten que un cert corrent pugui circular sense resistència. El valor del corrent crític Josephson $i_c(T, H)$, depèn de la temperatura i del camp magnètic que hi hagi a la unió. A mesura que el camp aplicat creix, el corrent crític de la unió decreix fortament. Valors típics dels camps necessaris per a desacoblar els grans ($i = 0$) són de l'ordre dels Oe . El valor de i_c en camp nul depèn de la temperatura i és inversament proporcional a la resistència de la unió. Valors típics de i_c , són de l'ordre d'alguns mA : A la figura 17 es mostra també com varia el corrent crític en funció del camp aplicat en un material ceràmic.

Aquest és, sense cap dubte, el problema essencial de cara al possible ús dels nous materials superconductors per al transport de corrent i generació de camps magnètics intensos. Malgrat que la temperatura crítica i el camp crític superior són molt alts, el caràcter granular del material imposa una seriosa dificultat, de moment insalvable, al seu possible ús industrial en aquells casos en què sigui necessari transportar corrents elevats. Desenvolupar mètodes de texturació adequats és una necessitat de primer ordre.

Aquesta dificultat no la tenen, òbviament aquelles aplicacions que no requereixen de corrents de transport grans. Per exemple, dispositius electrònics basats en superconductors (unions $Sc - A(M) - Sc$) o apantallament de camps magnètics febles o components per a microones. Probablement, aquestes siguin les primeres aplicacions a gran escala que veurem dels nous superconductors.

3. Conclusions

Els superconductors d'alta temperatura tenen, tret naturalment de la temperatura crítica més alta, una longitud de coherència sumament petita. S'ha mostrat

que aquesta propietat determina moltes de les característiques dels nous materials i, en particular, causa que les energies d'ancoratge dels tubs de flux siguin molt petites. En aquest fet cal buscar el motiu de les propietats noves que presenten aquests materials (per exemple, la línia d'irreversibilitat) i probablement significa la dificultat més severa en els possibles usos que impliquin transportar corrents grans. En aquest sentit cal remarcar que avui és imprescindible la realització de treballs sistemàtics de posta en forma del material, control de defectes i mesura de corrents crítics per poder obtenir materials útils.

Després de quatre anys d'intensa recerca en aquest camp, la fenomenologia dels nous superconductors comença a estar ben establerta, especialment pel que fa referència als superconductors tipus p . Un factor molt important és el fort caràcter bidimensional d'aquestes estructures (més acusat en els òxids de Bi que en els de $YBaCuO$). Una de les conseqüències d'aquest fet és que cal usar conceptes "nous" per explicar les propietats magnètiques macroscòpiques del material. Per exemple: els tubs de flux clàssics que hem descrit, cal que siguin complementats o substituïts per un tipus nou (vortex Josephson), les propietats dinàmiques dels quals estan molt menys compreses.

Els mecanismes que fan possible la interacció atractiva entre portadors de càrrega, per formar el condensat de parells de Cooper, que no s'han discutit aquí, estan lluny de ser clars. El descobriment dels superconductors de tipus n i la possible existència d'una simetria en els corresponents diagrames de fases per als superconductors tipus n i p , és avui un seriós repte per a qualsevol teoria.

Finalment diguem que, de moment, seguim sense tenir les idees clares dels camins per on buscar nous materials superconductors amb temperatures crítiques més altes. De l'experiència acumulada en aquests anys, sembla clar que es pot concloure que un cert caràcter bidimensional, associat a l'existència de plans CuO feblement acoblats, coexistent amb fortes interaccions anti-ferromagnètiques, podrien ser elements clau per obtenir temperatures crítiques altes. Menys clar és, però, quins altres àtoms de la taula periòdica poden ser els adequats per formar estructures i materials superconductors. De moment, tan sols un treball sistemàtic, amb una bona dosi d'olfacte i encara més de fortuna, poden portar a nous èxits.

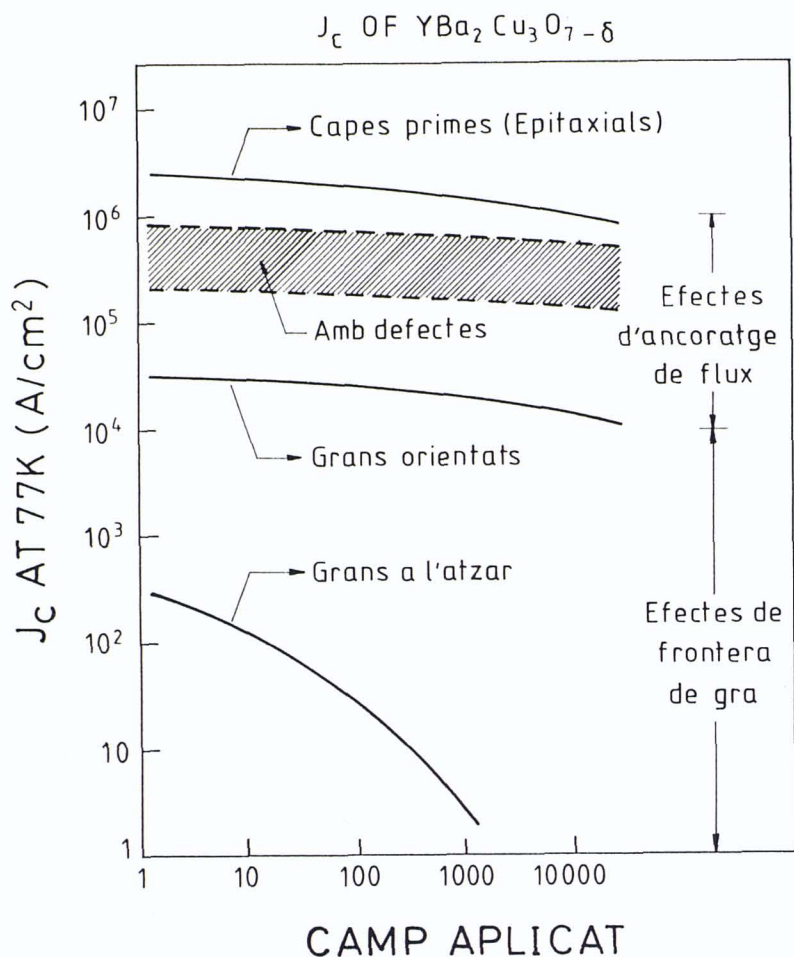


Figura 17: Corrents crítiques mesurats per a diferents materials en funció del camp aplicat.

Bibliografia recomanada

Referències generals:

BURNS, G.; *Solid State Physics*, Academic Press (1988)

ROSENBERG, H.M.; *The Solid State*, Oxfrd Science Publ. (1988)

KITTEL, C.; *Física del estado sólido*, Ed. Reverter

ROSE-INNES, A. C. and RHODERICH, E. H.; *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press (1968)

TINKHAM, M.; *Introduction to Superconductivity* McGraw Hill (1975)

SOLYMAR, L.; *Superconducting Tunneling and Applications*, Wiley Interscience (1972)

BEASLEY, M. R. and GEBALLE, T.H.; *Physics Today*, Octubre 1984, p. 60.

Les referències següents són específiques de superconductors d'alta temperatura:

Physica C 153-155 (1988); Proceedings de la conferència M²HTSC I, Interlaken 1988

Physica C 162-164 (1989); Proceedings de la conferència M²HTSC II, Stanford 1989

INDURAIN, F., Ed.; *La superconductividad en España*, Midas (1989)