Proc. of the Summer School on
Superconductivity
Madrid, Spain, (1988)

ESTRUCTURA, VALENCIA Y SUPERCONDUCTIVIDAD EN OXIDOS CERAMICOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA.

Ivan K. Schuller
Physics Department-B019
Universidad de California-San Diego
La Jolla, Ca. 92093
USA

Voy a describir brevemente la fenomenologia de los oxidos superconductores, en particular la relacion entre la superconductividad, estructura cristalina y el estado de valencia. Se encuentra que la superconductividad en la familia del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se ve afectada tanto por el ordenamiento de los oxigenos en las cadenas del oxido de cobre como por el estado de oxidacion formal del cobre. Por el momento, no se ha encontrado un solo parametro estructural o electronico que determina en una forma universal la superconductividad en una variedad amplia de sistemas superconductores.

1. INTRODUCCION

La investigacion de las propiedades fisicas de los superconductores ceramicos ha sido seguida con una intensidad nunca vista en todos los rincones del mundo.[1-3] Esta enorme dedicacion de recursos cientificos se debe al revolucionario descubrimiento de superconductividad con temperaturas criticas T_c del orden de 30 K en los compuestos de tipo $La_{2-x}R_xCuO_4$ (R=Ba,Sr,Ca)[4] y de mas de 90 K en los compuestos $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R=Y,Nd,Sm,Eu,Gd,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu)[5] y los compuestos de la familia Tl-Ca-Sr-Cu-O[6] y Bi-Ca-Sr-Cu-O.[7]

Muchas preguntas relacionadas con el origen de la superconductividad en estos compuestos han sido planteadas. La pregunta fundamental sobre el origen del mecanismo fisico de la superconductividad esta lejos de contestarse. Esto no es muy sorprendente en vista de que el descrubimiento del mecanismo de la superconductividad en superconductores convencionales ha tomado mas de 50 anos. Por esta razon es de importancia estudiar la correlacion entre los varios parametros de tipo fisico en el estado normal y el estado superconductor. Dos tipos de enfoques han sido usados en general. En uno, las propiedades de los distintos superconductores son comparadas entre si y posibles conexiones se estudian entre la estructura cristalina y electronica con la superconductividad. Este metodo tiene la desventaja que al cambiar de sustancia todas las propiedades cambian simultaneamente y por lo tanto es muy dificil distinguir el efecto de un parametro de otro. En el segundo tipo de enfoque, las propiedades de un compuesto en particular son estudiadas como funcion de variaciones sistematicas inducidas de una manera controlada en los parametros fisicos. En este caso, es posible que la clave para el mecanismo no se manifieste en forma obvia y por lo tanto las conclusiones sean erroneas. Por supuesto, los dos tipos de enfoques terminan siendo complementarios y claramente un tipo de estudio no debe ignorar el otro.

Aqui presentare una serie de estudios sistematicos en la familia de los compuestos $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Este sistema es particularmente interesante porque contiene una riqueza enorme estructural y electronica, tiene una temperature de transicion relativamente alta (~ 90K) y permite la fabricacion y caracterizacion relativamente facil de muchos diferentes compuestos monofasicos similares.

2. ESTRUCTURA

Los superconductores ceramicos pertenecen a la clase de estructuras llamadas "perovskitas". Todas ellas estan basadas en un bloque fundamental, el llamado "cubo" de perovskita. En el, los cobres estan ubicados en las esquinas, los oxigenos en las aristas y los iones metalicos (Y y Ba por ejemplo) en el centro del cubo. Los diferentes superconductores ceramicos son construidos por un apilamiento diferente de estos cubos de perovskita. Por ejemplo, el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Fig. 1) es construido por el apilamiento ordenado de dos cubos que contienen Ba y un cubo que contiene Y.(Para la determinacion delas estructuras del $Ba_{1-x}K_xBiO_4$ vease referencias 8-9, para $La_{2-x}R_xCuO_4$ referencias 10-12, para $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ referencias 13-26, para la familia BiCaSrCuO referencias 27-36 y para la familia TlCaSrCuO referencias 37-43.) Por lo tanto, la dificultad de tipo estructural esta en la determinacion de las vacancias de oxigeno como en los pequenos desplazamientos de los atomos de sus posiciones ideales. En este punto de vista es necesario crear vacancias y cambiar ordenamiento de oxigeno ya que las coordinaciones de los varios iones metalicos varia entre los diferentes sistemas.

Esta determinacion ha sido hecha con alta precision usando difraccion de neutrones con el auxilio de la tecnica de refinamiento de Rietveld. En este tipo de estudios el espectro completo de difraccion de neutrones es ajustado a un modelo de tipo estructural y la diferencia entre las difracciones medidas y calculadas, basada en el modelo, es minimizada. Por lo tanto no solo se ajustan las ubicaciones, las intensidades o los anchos de los picos, sino el espectro completo. Mas aun, las vibraciones termicas (coeficiente de Debye-Waller) se obtienen de tal ajuste. Tipicamente las diferencias entre el espectro medido y calculado (caracterizado por el factor "R") es de unos pocos porcientos. Este tipo de estudios han sido usados para determinar con gran precision la estructura cristalina de $La_{2-x}R_xCuO_4$ (R=Ba,Sr) y $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R=Y,Dy,Ho). Debido a que existen muchas dificultades en obtener compuestos monofasicos en la familia Tl-Ca-Sr-Cu-O y Bi-Ca-Sr-Cu-O los ajustes no han tenido tanto exito para ellos.

Por lo tanto, los modelos que se encuentran en la literatura para estos ultimos compuestos (que contienen Tl y Bi) han de considerarse tentativos. Por ejemplo, la presencia o no de cadenas de oxido de Bi en Bi-Ca-Sr-Cu-O no ha sido establecida. Como regla general, se puede

concluir que los compuestos ceramicos de alta temperature superconductora (con excepcion de $Ba_{1-x}K_xBiO_4$) contienen planos de CuO_2 separados por planos de Y o Ca y intercalados con planos de BaO, BiO, TlO o cadenas de CuO.

3. VALENCIA

En general, calculos simples del estado de oxidacion de los diferentes elementos en los superconductores ceramicos reflejan tambien ciertas propiedades unicas. Como ejemplo, en el compuesto de la familia $RBa_2Cu_3O_x$ si la valencia de los elementos se toman como es de costumbre (Y=3, Ba=2,Cu=2,O=-2), neutralidad de carga require que la concentracion del oxygeno sea 6.5 (notese que asignar valencias individuales a estos compuestos metalicos no es necesariamente correcto). Las muestras superconductoras tienen x>6.5 indicando la existencia de Cu^{3+} o O^{1-}. Esto es el llamado "dopaje" de oxygeno . En otros casos el dopaje se obtiene a traves de la sustitucion de parte de los iones metalicos por otros con una valencia menor. Por ejemplo, en la familia La_2CuO_4 parte del La se sustitutye con Ba o Sr.. En general, la conductividad es por huecos lo que se refleja tambien en medidas del efecto Hall. La pregunta natural que resulta por lo tanto, es el efecto que tiene este dopaje sobre la superconductividad.

4. FENOMENOLOGIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD (relacion entre la estructura, valencia y la superconductividad)

Para obtener un entendimiento mas profundo de la fenomenologia de los superconductores ceramicos se pueden tomar dos caminos complementarios. En uno, la estructura, estado electronico y superconductividad de los varios compuestos se compara en el otro se utiliza un estudio sistematico de un compuesto en particular.

Un posible punto de vista , es relacionar las temperaturas de transiocion con el numero de planos cercanos de CuO_2.[44-46] Por ejemplo el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ contiene un plano de CuO_2 y una T_c~40 K, por otro lado $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ contiene dos planos cercanos de CuO_2 (rodeando el plano del Y) y un T_c~90 K. Un punto de vista similar ha sido adoptado anteriormente para explicar los cambios en la temperatura de transicion de multicapas metalicas-superconductoras como funcion del numero de capas superconductoras.[47]

Aqui voy a describir, *a grosso modo*, un estudio sistematico hecho en el compuesto $YBa_2Cu_3O_x$ como funcion del dopaje.[48] La figura 2 muestra la resistividad de dos muestras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para dos valores de la deficiencia de oxigeno δ, obtenidas enfriando las muestras (A) lentamente o (B) bruscamente ("quenched") a partir de una temperatura alta.[49] La figura muestra que mientras mas alta es la temperatura de la cual se enfria la muestra bruscamente (menor concentracion de oxigeno, o mayor δ), mayor es la resistividad en el estado normal y menor es la temperatura de transicion superconductora. Varios hechos aparentemente contradictorios han sido observados. Algunos encuentran que la transicion tetragonal-ortorombica ocurre con una concentracion de oxigeno igual a 6.5 y una temperatura T_c=0. Otros encuentran muestras superconductoras incluso con una concentracion total de oxigeno igual a 6.3. Un resultado reciente[50] demuestra que tanto la transicion ortorombica-tetragonal como la linea de fase superconductora-normal dependen de la concentracion de oxigeno en las cadenas de Cu-O y no en la concentracion total del oxigeno.

Los resultados de dopaje en el sitio del Y (valencia 3) con Pr (que a veces tiene valencia mixta o es tetravalente) tiene una fenomenologia muy similar a los estudios como funcion de δ, la extraccion de oxigeno.[51] La figura 3, muestra la resistividad como funcion de la temperatura para varias concentraciones de Pr,x, en el compuesto $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Notese que mientras mas Pr (quizas con una valencia mayor que 3) es sustituido en el lugar del Y trivalente, mayor es la resistividad en el estado normal y menor es T_c.

Por otro lado, estudios simultaneos de superconductividad y estructura en los sistemas $La(Ba_{2-x}La_x)Cu_3O_{7-\delta}$[52] y $Nd(Ba_{2-x}Nd_x)Cu_3O_{7-\delta}$[53] demuestran que para T_c>50K, la temperatura de transicion depende universalmente con el ordenamiento de los oxigenos en las cadenas.[54]

La conclusion final de todos estos estudios es que la superconductividad depende criticamente tanto del dopaje(estado de oxidacion del Cu) como del ordenamiento de las cadenas.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones generales que se pueden extraer en este momento con respecto de la fenomenologia de los superconductores de alta temperatura son las siguientes: a) la estructura siempre contiene planos de CuO_2 (con excepcion del compuesto cubico que contiene Bi), con la coordenacion del elemento metalico diferente de la del oxigeno, b) la superconductividad se ve afectada por el dopaje o equivalentemente por el estado de valencia del cobre u oxigeno y c) sobre una temperature de transicion de ~50K, esta se ve afectada en una forma universal por el ordenamiento de las cadenas en cuatro sistemas diferentes.

6. AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecerle a mis muchos colaboradores en este campo: M.Beno,Y. Bruynseraede, D. Capone, J-P. Locquet, D. Hinks, J. Jorgensen, C. Segre, L. Soderholm, y K. Zhang con los cuales he tenido una interaccion sumamente interesante. Le estoy agradecido a los profesores M. Alario-Franco y J. Vicent por la invitacion para visitar Espana, lo que motivo el presente manuscrito . El trabajo presente ha sido financiado por el United States National Science Foundation bajo el grant No DMR-88/03185 y viajes internacionales han sido suministrados por la NATO.

FIGURAS

Fig. 1 Estructura ortorombica del $YBa_2Cu_3O_x$ mostrando la estructura completa como el acomplamiento de de los planos de CuO_2 (O2 y O3) atraves del O4 y las cadenas de CuO (O1 ocupado, O5 desocupado).

Fig. 2 Resistividad de una muestra lentamente(A) y bruscamente enfriada(B). Notese que la muestra enfriada bruscamente posee una resistividad mas alta en el estado normal y una temperatura de transicion mas baja.

Fig. 3 Resistividad relativa (normalizada a temperatura ambiente) para compuestos en la serie $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. Notese la dependencia sistematica de la resistividad y de la temperatura critica como funcion del dopaje con el ion de Pr, de valencia (supuestamente) mayor que 3.

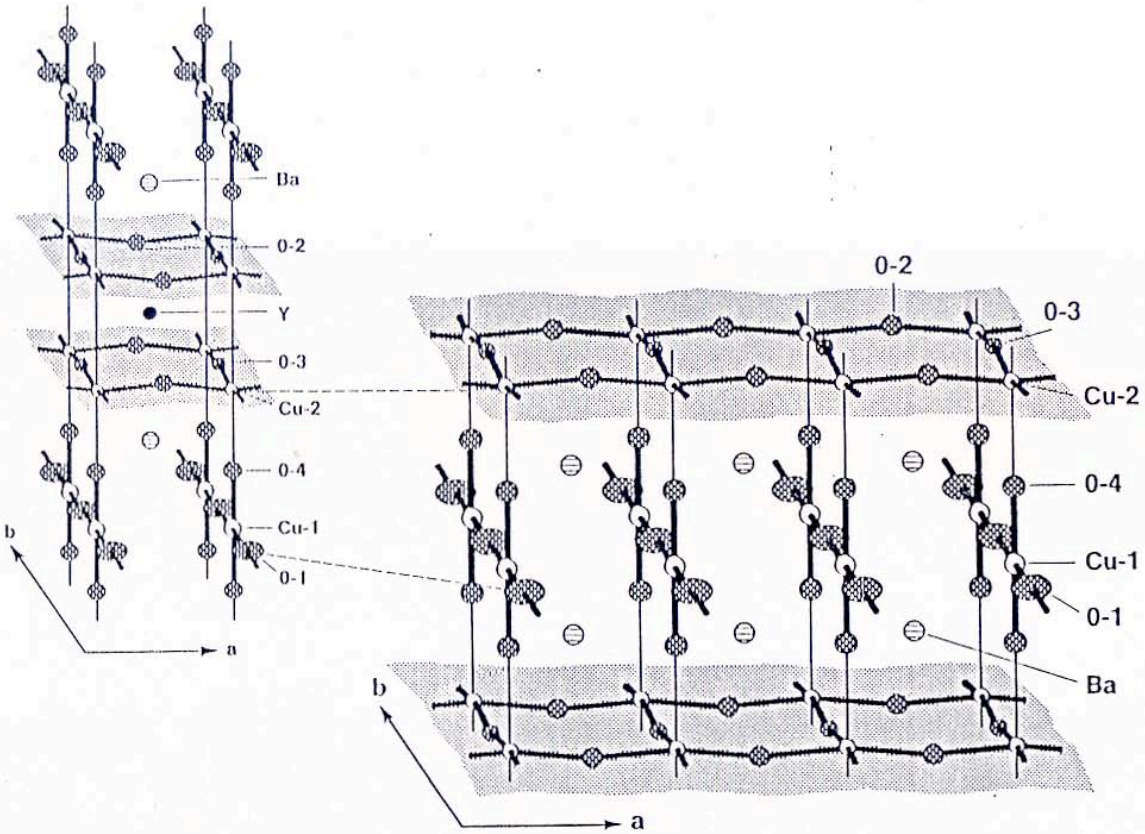
REFERENCIAS

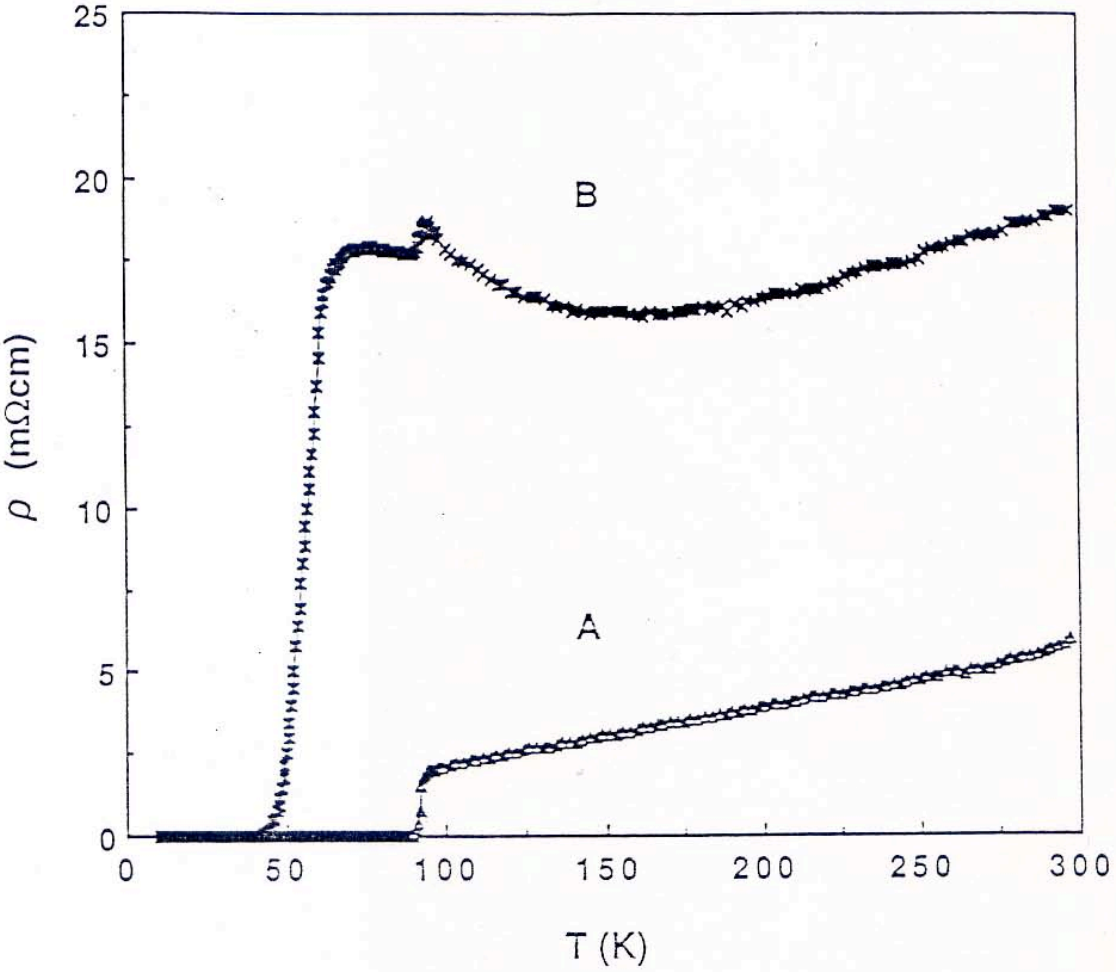
1. Vease por ejemplo, "Novel Superconductivity", S.A. Wolf and V.Z. Kresin, eds., Plenum Press, New York (1987).
2. Vease por ejemplo, "High Temperature Superconductors", S. Lundquist, E. Tosatti, M.P. Tosi and Y. Lu, eds., World Scientific, Singapore (1987).
3. Vease por ejemplo, "High Temperature Superconductors", M.B. Brodsky, R.C. Dynes, K. Kitazawa and H.L. Tuller, eds., Material Research Society, Pittsburgh (1988).
4. J.G.Bednorz and A.Muller, Z. Phys. B64,189 (1986)
5. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng,, L.Gao, Z.J.Zhang, Q.Wang and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. 58,908,(1987).
6. Z.Z.Sheng, A.M.Herman, A.ElAli, C.Almason, J.Estrada and T.Datta,Phys. Rev. Lett. 60,937 (1988).
7. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, Japn. Jour. Appl. Phys. Lett. (por publicarse).
8. R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajevski, R. Farrow, L.W. Rupp, Jr., A.E. White, K. Short, W.F. Peck and T. Kometani, *Nature* **332**, 814 (1988).
9. D.G. Hinks, B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, A.W. Mitchell, D.R. Richards, S. Pei and D. Shi, *Nature* (por publicarse).
10. C. Michel and B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 407 (1984).
11. J.G. Bednorz, M. Takashige and K.A. Muller, *Europhys. Lett.* **3**, 379 (1987).
12. D.E. Cox, S.C. Moss, R.L. Meng, P.H. Hor and C.W. Chu, *J. Mater. Res.* (por publicarse).
13. M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone II, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.D. Grace, I. K. Schuller, C.U. Segre and K. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 57 (1987).
14. J.E. Greedan, A. O'Reilly and C.V. Stager, *Phys. Rev. B.* **35**, 8770 (1987).
15. J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. LeJay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence and R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3**, 1301 (1987).
16. F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E.T. Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L649 (1987).
17. S. Sueno, I. Nakai, F. Okamura and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 309 (1987).
18. R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K.Mao, C.G. Hadidiacos, P.H. Hor, R.L. Meng and C.W. Chu, *Phys. Rev. B.* **35**, 7238 (1987).

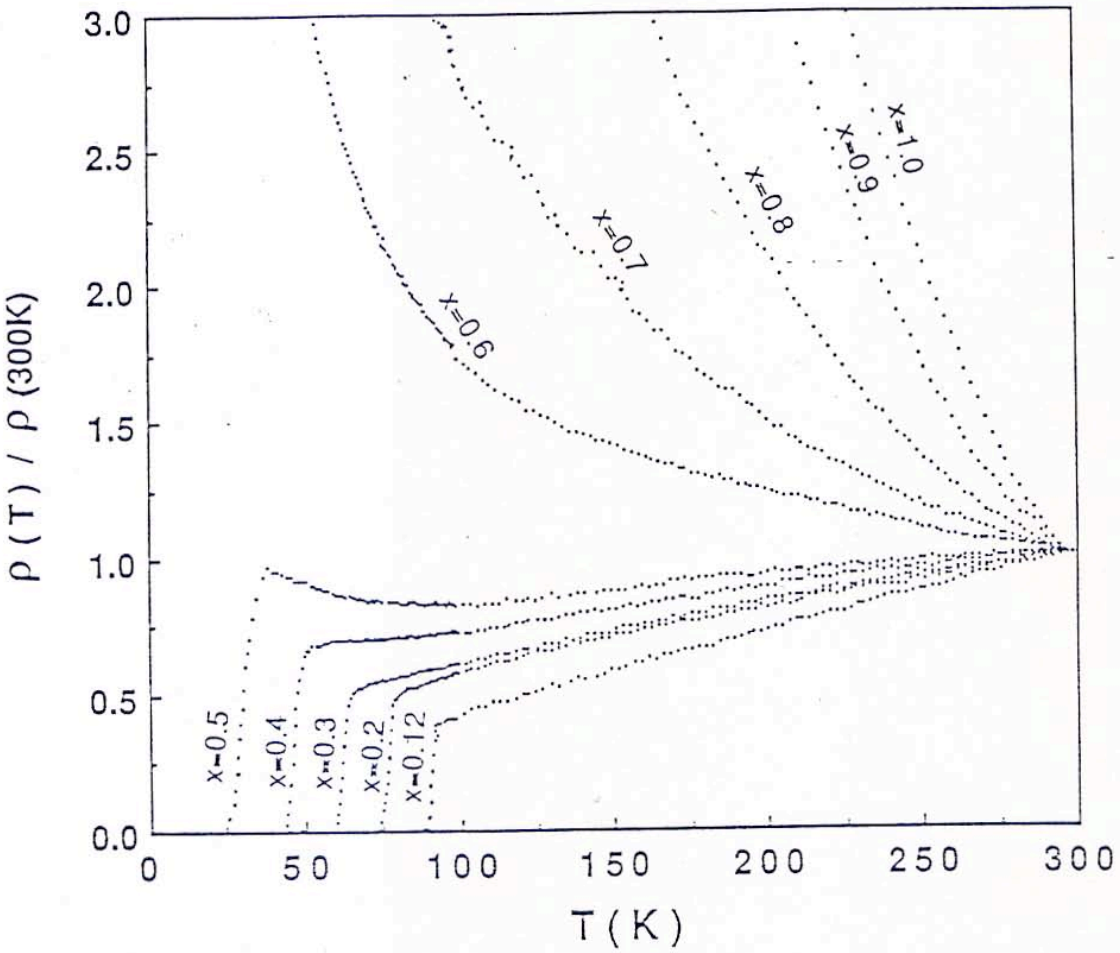
19. M.A. Alario-Franco, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas and M. Marezio, pg. 41, ref. 3, ibid.
20. D.E. Cox, A.R. Moodenbaugh, J.J. Hurst and R.H. Jones, *J. Phys. Chem. Sol.* **49**, 47 (1988).
21. H. You, R.K. McMullan, J.D. Axe, D.E. Cox, J.Z. Liu, G.W. Crabtree and D.J. Lam, *Sol. St. Comm.* **64**, 739 (1987).
22. R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1918 (1987).
23. Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-ishi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N.Koboyashi, T. Sasoka and Y. Muto, *Jpn. Jour. Appl. Phys.* **26**, L498 (1987).
24. P.M. Grant, R.B. Beyers, E.M. Engler, G. Lim, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, V.Y. Lee, A. Nazzal, J.E. Vasquez and R.J. Savoy, *Phys. Rev. B.* **35**, 7242 (1987).
25. S. Katano, S. Funahashi, T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, T. Matsumoto and K. Ogawa, *Jpn. Jour. Appl. Phys.* **26**, L1046 (1987).
26. W.I.F. David, W.T.A. Harrison, J.M.F. Gunn, O. Moze, A.K. Soper, P. Day, J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.W. Capone II, D.G. Hinks, I. K. Schuller, L. Soderholm, C.U. Segre, K. Zhang and J.D. Grace, *Nature* **328**, 604 (1987).
27. J.B. Torrance, Y. Tokura, S.J. LaPlaca, T.C. Huang, R.J. Savoy and A.T. Nazzal, *Sol. St. Comm.* **66**, 103 (1988).
28. M.A. Subramanian, C.C. Torardi, J.C. Calabrese, J. Gopalkrishnan, K.J. Morrisey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdry and A.W. Sleight, *Science* **239**, 1015 (1988).
29. R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadidiacos, D.R. Veblen, P.J. Heaney, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.G. Wang, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, L. Gao, J. Bechtold and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1174 (1988).
30. D.R. Veblen, P.J. Heaney, R.J. Angel, L.W. Finger, R.M. Hazen, C.T. Prewitt, N.L.Ross, C.W. Chu, P.H. Hor and R.L. Meng, *Nature* **332**, 334 (1988).
31. J.M. Tarascon, Y. LePage, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull, M. Giroud and D.M. Hwang, *Phys. Rev. B.* (por publicarse).
32. K. Kuwahara, S. Yaegashi, K. Kishio, T. Hasegawa and K. Kitazawa, *Proceedings of the Latin American Conference of High Temperature Superconductors*, R. Nicolsky ed., World Scientific, Singapore, 1988.

33. R.J. Cava, B. Batlogg, S.A. Sunshine, T. Siegriest, R.M. Fleming, K. Rabe, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.V. van Dover, P.K. Gallagher, S.H. Glarum, S. Nakahara, R.C. Farrow, J.J. Krajewsky, S.M. Zahurak, J.V. Waszczak, J.H. Marshall, P. Marsh, L.W. Rupp. W.F. Peck and E.A. Rietman, *Physica B&C* (por publicarse).
34. G. van Tendeloo, H.W. Zandbergen, J. Van Landuyt and S. Amelinckx, *Physics C* (por publicarse).
35. H.W. Zandbergen, Y.K. Huang, M.J.V. Menken, J.N. Li, K. Kadowaki, A.A. Menovsky, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *Nature* (por publicarse).
36. P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence and D. Tranqui, *Physics C* (por publicarse).
37. R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, C.G. Hadidiacos, P.J. Heaney, D.R. Veblen, Z.Z. Sheng, A. El Ali and A.M. Herman, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1657 (1988).
38. M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, C.C. Torardi, J. Gopalkrishnan, T.R. Askew, R.B. Flippen, K.J. Morrisey, U. Chowdry and A.W. Sleight, *Nature* **332**, 420 (1988).
39. C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalkrishnan, K.J. Morrisey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdry and A.W. Sleight, *Nature* **240**, 631 (1988).
40. S.S. P. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* (por publicarse).
41. S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R. Savoy, R. Beyers and S.J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* (por publicarse).
42. M. Kikuchi, N. Kobayashi, H. Iwasaki, D. Shindo, T. Oku, A. Tokiwa, T. Kajitani, K. Hiraga, Y. Syono and Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* (por publicarse).
43. H.W. Zandbergen, G. van Tendeloo, J. Van Landuyt and S. Amelinckx, *Appl. Phys. C.* (por publicarse).
44. A mi modo de saber esta idea fue primero avanzado en una serie de charlas invitadas por C.W. Chu
45. S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R. Savoy, T.C. Huang, G. Gorman and R. Beyers, *Phys. Rev. B.* (por publicarse).
46. P.M. Grant, *Proceedings of the Latin American Conference of High Temperature Superconductors*, R. Nicolsky ed., World Scientific, Singapore, 1988.
47. M. Strogin et al, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1320 (1968).
48. I. K. Schuller, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, L. Soderholm, M. Beno, K. Zhang, C.U. Segre, Y. Bruynseraede and J.-P. Locquet, in ref. 1, ibid.

49. I. K. Schuller, D.G. Hinks, M.A. Beno, D.W. Capone II, L. Soderholm, J.-P. Locquet, Y. Bruynseraede, C.U. Segre and K. Zhang, *Sol. St. Comm.* **63**, 385 (1987).
50. J.-P. Locquet, J. Vanacken, B. Wuyts, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller (por publicarse).
51. L. Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J.D. Jorgensen, C.U. Segre and I.K. Schuller, *Nature* **328**, 604 (1987).
52. C.U. Segre, B. Dabrowski, D.G. Hinks, K. Zhang, J.D. Jorgensen, M.A. Beno and I. K. Schuller, *Nature* **329**, 227 (1987).
53. D.G. Hinks, B. Dabrowski, K. Zhang, C.U. Segre, J.D. Jorgensen, L. Soderholm and M.A. Beno, pg. 9, ref. 3, ibid.
54. I.K. Schuller, por publicarse.


Ba
0-2
Y
0-3
Cu-2
0-4
Cu-1
0-1
b
a
0-2
0-3
Cu-2
0-4
Cu-1
0-1
Ba
b
a


25
20
15
10
5
0
ρ (mΩcm)
B
A
0
50
100
150
200
250
300
T (K)


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300
T(K)
ρ(T) / ρ(300K)
x=1.0
x=0.9
x=0.8
x=0.7
x=0.6
x=0.5
x=0.4
x=0.3
x=0.2
x=0.12