

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación económica al Programa Midas, a la CICYT y a las Fundaciones Ramón Areces y Domingo Martínez. También agradecemos al Centro de Microscopía Electrónica de la UCM su ayuda técnica.

BIBLIOGRAFIA

1. WHITTINGHAM, M. S. y JACOBSON, A. J.: Intercalation chemistry. Edit. Academic Press, New York, 1982.
2. ALARIO FRANCO, M. A., MORÁN, E., VÁREZ, A., SANTAMARÍA, J. y SÁNCHEZ QUESADA, F.: Lithium insertion in $Ba_2YCu_3O_{7-y}$. *Solid Stat. Ionics*, 44 (1990), 73-80.
3. VÁREZ, A., MORÁN, E., ALARIO FRANCO, M. A., SANTAMARÍA, J., GONZÁLEZ DÍAZ, G. y SÁNCHEZ QUESADA, F.: *Solid Stat. Comm.*, 76 (1990), 4, 917-920.
4. VÁREZ, A., AMADOR, U., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A. Lithium insertion in La_2NiO_{4+y} . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 210 (1991).
5. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., CHIPPINDALE, A. M., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A.: A novel «126» phase of the family of $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ high temperature superconducting materials. *Physica C*, 172 (1991), 477-480.
6. VONDRAK, J., JAKUBEC, I., BLUDSKA, J. y SKACEL, V.: The electrochemical insertion of alkali metals into $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. *Electrochim. Acta*, 35 (1990), 6, 995-998.

7. WHITNEY, T. A. y col.: Electrochemical cells, U.S. patent No. 4 833 050 (1989).
8. STROBEL, P., BONNET, B., MOUGET, G. y SOULETIE, B.: Optimization of hole density and T_c in $Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_{8+y}$ by lithium electrochemical reduction. *Physica C*, 172 (1990), 193-198.
9. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., HETHERINGTON, C. J. D., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A.: The structural consequences of the chemical reaction of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ with b-Butyl lithium. *J. Solid Stat. Chem.* (1991) (en prensa).
10. AMADOR, U. J., VÁREZ, A., MORÁN, E. y ALARIO FRANCO, M. A.: A simulation of lithium mobility in $Ba_2YCu_3O_7$ lithiated materials. *J. Mat. Chem.* (enviado para su publicación).
11. FLYGARE, W. H. y HUGGINS, R. A.: Theory of ionic transport in crystallographic tunnels. *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973), 1.199-1.204.
12. WANG, J. C., GAFFARI, M. y CHOY, S.: On the ionic conduction in β -alumina: potential energy curves and conduction mechanism. *J. Chem. Phys.*, 63 (1975), 772-778.
13. ALARIO FRANCO, M. A.: Extended defects in inorganic solids. *Proc. Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* (1987), 1-19.
14. CAVA, R. J. y col.: Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides. *Nature*, 336 (1988), 211-215.
15. GROEN, W. A. y DE LEEUW, D. M.: Oxygen content, lattice constants and T_c of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$. *Physica C*, 159 (1989), 417-421.
16. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A., GARCÍA ALVARADO, F., MORÁN, E., ALARIO FRANCO, M. A., GONZÁLEZ, M. A., VICENT, J. L. e IBÁÑEZ, J.: The effect of lead addition to the Bi-Cu HTSC: Phase Separation. *Physica C*, 162-164 (1989), 85-86.
17. AMADOR, U.: Tesis doctoral (resultados no publicados).

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6, 449-454

Propiedades magnéticas y eléctricas de materiales superconductores de alta temperatura crítica

F. LERA, A. BADIA, L. A. ANGUREL, G. F. DE LA FUENTE, C. RILLO, J. BARTOLOME, R. NAVARRO

ICMA, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España

RESUMEN.—Propiedades magnéticas y eléctricas de materiales superconductores de alta temperatura crítica.

Se presenta una revisión no sistemática de las propiedades eléctricas y magnéticas más comunes de los materiales superconductores de alta temperatura crítica (SAT). El estudio abarca materiales en formas cerámicas, monocristalinas, láminas delgadas y fibras de las familias de SAT; Y-Ba-Cu-O y Bi-Sr-Ca-Cu-O. La caracterización de las propiedades macroscópicas se ha hecho con medidas magnéticas (susceptibilidad ac, análisis armónico e imanación) y medidas eléctricas (resistividad ac y dc y curvas I-V). Se realiza un análisis crítico de los resultados obtenidos con distintas técnicas y su interpretación.

1. INTRODUCCION

El descubrimiento en 1986 de los Superconductores de Alta Temperatura crítica (SAT) (1) despertó un enorme interés tanto por sus aspectos fundamentales como por la posibilidad de desarrollar sistemas económicamente inviables con los clásicos, o nuevas aplicaciones basadas en sus propiedades específicas. En los cinco años

ABSTRACT.—Magnetic and electric properties of high temperature superconductor ceramics.

A non systematic review of the more common electric and magnetic properties of High Temperature Superconductors (HTS) is presented. The study uses ceramics, single-crystal, thin films and fiber materials of the Y-Ba-Cu-O y Bi-Sr-Ca-Cu-O families. A characterization of the macroscopic properties by means of magnetic (ac susceptibility, harmonic analysis and magnetization) and electric (ac and dc resistivity and I-V curves) has been done. A critical analysis of the results derived with different techniques is realized.

transcurridos desde entonces, el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de los SAT ha demostrado sobradamente su valor como herramienta primordial de caracterización permitiendo el conocimiento de los factores tecnológicos limitantes de algunas aplicaciones, como son los valores de las densidades críticas de corriente, J_c , de los materiales y su rápido decrecimiento con los campos aplicados, H. Además, la variada fenomenología presente

en las propiedades magnéticas de los SAT los ha hecho interesantes desde un punto de vista de conocimientos científicos básicos.

En este trabajo se presenta una revisión, no exhaustiva, de las propiedades eléctricas y magnéticas de los SAT. En primer lugar, se analizan la interpretación de los resultados obtenidos en materiales SAT policristalinos y sinterizados (cerámicos) cuyas propiedades no sólo reflejan características intrínsecas del material sino también aspectos derivados de su naturaleza granular. A continuación se presentan medidas en monocristales de SAT, que ponen de manifiesto las dificultades existentes para el estudio de las propiedades intrínsecas. Finalmente se exponen algunos resultados en muestras orientadas y texturadas (películas delgadas, fibras) que actualmente son los materiales más idóneos para el desarrollo de aplicaciones y cuya controlada microestructura también permite el estudio de las propiedades intrínsecas.

2. MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNETICAS

La mayoría de las muestras de SAT sobre las que se han realizado medidas macroscópicas son materiales policristalinos, formados por partículas compactadas y que han sufrido un proceso de sinterización. Estas partículas, en general, están a su vez compuestas por granos de menor tamaño. Es evidente que la microestructura de tales muestras cerámicas es complicada, ya que están presentes diferentes tamaños: tamaño global de la muestra (≈ 1 mm), tamaño de partícula (≈ 10 - 100 μm) y tamaño de grano (≈ 1 μm). Para la familia TR-Ba-Cu-O (TR=Y o Tierra Rara), la situación aún se complica más por la presencia, casi inevitable, de micromaclas en cada grano ($\approx 0,1$ μm). Las medidas magnéticas macroscópicas reflejarán tanto las propiedades intrínsecas del material como los efectos derivados de su naturaleza granular y es imprescindible una caracterización microestructural para extraer conclusiones significativas de los resultados.

En los SAT la longitud de correlación, ξ , es muy corta y extremadamente anisótropa (referidas al eje c, $\xi_{11} \approx 1,2$ nm, $\xi_{\perp} \approx 0,2$ nm en Y-Ba-Cu-O (2)) lo que los hace especialmente sensibles a defectos locales (imperfecciones estructurales o estequiométricas), cuya extensión no necesita ser superior a unas pocas celdas unidad para afectar fuertemente al parámetro de orden. Todos estos defectos están presentes con densidad máxima en las fronteras entre granos y entre partículas (3), donde además pueden acumularse precursores sin reaccionar u otras fases segregadas distintas, ya sean superconductoras (con temperatura crítica, T_c , diferente), metálicas, semiconductoras o aislantes. Además, la fuerte anisotropía planar de ξ hace que estos materiales sean muy sensibles a pequeños defectos de alineación entre granos adyacentes (4).

Las propiedades de los superconductores granulares clásicos se han estudiado en muestras *ad-hoc*: polvos finos dispersos en una matriz sólida o litografiado de películas delgadas produciendo regiones superconductoras de tamaño y unión controlado (uniones por: túnel, puente delgado, efecto de proximidad). Al enfriar estos sistemas la transición al estado superconductor normalmente se produce en dos etapas (5). En primer lugar los granos o islas se hacen superconductores. La densidad de portadores (pares de Cooper) en cada grano o isla es $\Psi \cdot \Psi^*$, donde las funciones de ondas características de cada isla Ψ tendrían diferencias de fase arbitrarias. El enfriamiento posterior del material disminuye las fluctuaciones térmicas y permite el desarrollo gradual de correlaciones entre las funciones de ondas de distintas regiones. Por último, a una temperatura inferior las fases de todas las funciones Ψ quedan ligadas, estableciéndose coherencia de fase en todo el conjunto. La extensión en temperatura de la primera transición dependerá de la homogeneidad del material base. La anchura de la segunda y su posible detección dependerá del acoplamiento intergranular. Esta doble transición se refleja claramente en las medidas magnéticas.

El estudio de la granularidad de los SAT puede abordarse desde dos perspectivas diferentes. Una consiste en describir cada grano por sus parámetros intrínsecos relevantes y, posteriormente, modelizar la muestra macroscópica, añadiendo otros parámetros que

describan el acoplamiento intergranular, considerando el tipo de uniones presente, su corriente crítica, etc. Inevitablemente, un modelo realista debe tener en cuenta la dispersión de todos estos parámetros por inhomogeneidad en el material constituyente y por variedad en los acoplos intergranulares. Excepto en casos muy sencillos (6) estos modelos sólo pueden resolverse con técnicas numéricas de simulación (7) lo que dificulta la parametrización de las muestras y la intercomparación de resultados.

Una segunda perspectiva describe los granos con el modelo de Ginzburg-Landau (GL) utilizando sus parámetros intrínsecos relevantes. Los granos se consideran inmersos en un medio débilmente superconductor definido por el mismo conjunto de parámetros pero con valores distintos. Esta aproximación no implica necesariamente la existencia real de tal material intermedio (aunque en ocasiones esté efectivamente presente). Los parámetros más comunes en la descripción GL de los superconductores granulares son (8): la longitud de penetración λ_g ; la longitud de coherencia ξ_g ; el campo crítico termodinámico H_{cg} ; los campos críticos inferior H_{c1g} y superior H_{c2g} y la densidad de corriente crítica J_{cg} . El subíndice g (de grano) se utiliza en los parámetros correspondientes al material constituyente y aunque los materiales SAT son muy anisótropos, su definición es la habitual en superconductores tipo II (9). Valores típicos para cada familia de SAT pueden encontrarse en la literatura (una revisión excelente es la realizada por A. P. Malozemoff (10)). Los parámetros equivalentes en la descripción de las propiedades del «material intermedio» se designan con el subíndice j (de «junction») y quedan definidos de forma análoga. Sin embargo, sus valores ya no son característicos del compuesto sino de la muestra en particular y H_{c2j} no tiene significado físico. A partir de los valores típicos de la energía de acoplamiento Josephson entre granos de obtienen (5, 8) acuerdos razonables con los resultados experimentales.

2.1. Susceptibilidad magnética ac

Las medidas de susceptibilidad magnética ac, χ_{ac} , se utilizan asiduamente en el estudio de materiales superconductores. Su sensibilidad y sencillez permite una caracterización rápida de los materiales, con la ventaja adicional de trabajar con campos de excitación muy bajos ($\approx 10^{-4}$ Oe) que permiten detectar diamagnetismo en materiales con campos críticos pequeños. La interpretación de las medidas de χ_{ac} debe hacerse cuidadosamente ya que requieren medidas complementarias con otras técnicas para un análisis sin ambigüedades especialmente en muestras múltiplemente conexas (11).

Además de su valor como herramienta de caracterización y de detección de fases superconductoras, χ_{ac} combinada con una descripción microestructural permite obtener una imagen aproximada de lo que sucede en el material superconductor: movimiento de vórtices (12), obtención de densidades de corriente crítica superficial y volúmica (13, 14), determinación del perfil de penetración del flujo en la muestra (15), etc.

La descripción detallada de la instalación experimental puede encontrarse en la referencia (16). Un bobinado primario genera el campo de excitación $h(t) = h_0 \cos(\omega t)$ y un secundario capta la respuesta que es analizada con un detector síncrono y es proporcional a la imanación de la muestra

$$m(t) = h_0 [\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)] \quad [1]$$

Para un material en fase superconductor, la componente en fase χ' , es una medida del volumen apantallado y la componente en cuadratura, χ'' , es proporcional a la absorción de energía en cada ciclo.

En la figura 1 pueden observarse curvas de χ_{ac} típicas de la transición superconductor de una cerámica de SAT monofásica.

I) Tanto $\chi'(T)$ como $\chi''(T)$ presentan una fuerte dependencia con h_0 .

II) Las curvas $\chi'(T)$ muestran dos anomalías: una a temperatu-

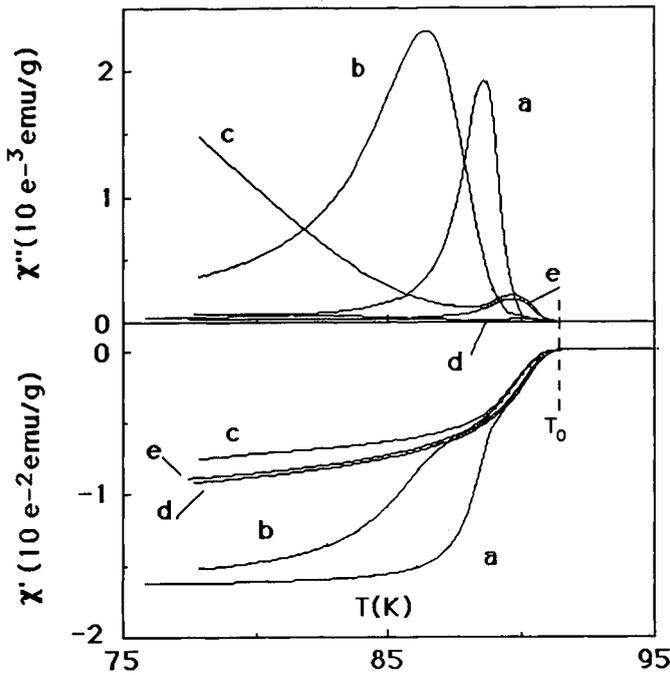


Fig. 1.—Componentes en fase χ' , y en cuadratura, χ'' , de la susceptibilidad magnética ac de una muestra de $TmBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ para distintos campos h_0 . Muestra sinterizada: a) 0,11 Oe, b) 1,1 Oe, c) 11 Oe. Muestra en polvo, d) 1,1 Oe, e) 11 Oe.

ra fija T_0 y otra a temperatura inferior, T_{coh} , que depende fuertemente de h_0 . Ambas anomalías resultan más evidentes si se representa $d\chi'/dT$ en función de la temperatura.

III) $\chi''(T)$ no es nula a $T < T_0$ y presenta un máximo, asociado a T_{coh} cuya altura, anchura y posición dependen de h_0 . Para valores de h_0 elevados, en las proximidades de T_0 aparece un segundo máximo en $\chi''(T)$ que depende débilmente de h_0 .

IV) Idénticas medidas realizadas sobre la misma muestra tras pulverizarla, conducen a una supresión sustancial e incluso desaparición de las anomalías de $\chi'(T)$ y $\chi''(T)$ en T_{coh} indicando claramente que no se deben a la presencia de otras fases superconductoras, mientras que el máximo de alta temperatura en $\chi''(T)$ ocasionalmente se mantiene. En general, la medida de una muestra en polvo es mucho menos dependiente de h_0 .

Para excitación suficientemente débil y bajas temperaturas, $\chi'(T)$

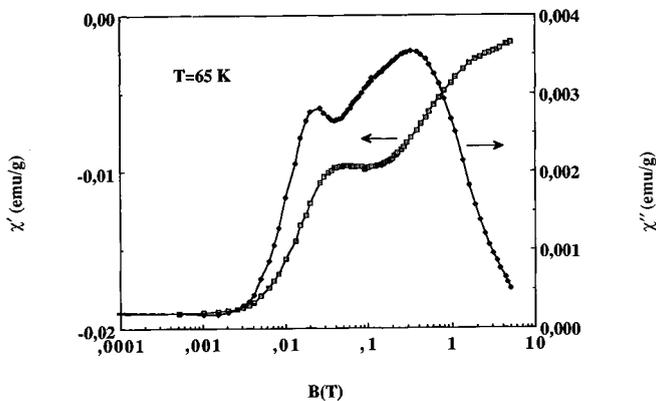


Fig. 2.—Isotermas a 65 K de las componentes en fase χ' , y en cuadratura, χ'' , de la susceptibilidad magnética ac de una muestra cerámica de $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ para campo $h_0=0,5$ Oe en función del campo estático aplicado paralelamente al campo alterno de excitación.

permanece constante en el valor correspondiente al régimen de exclusión completa de flujo:

$$\chi'_v = -\frac{1}{4\pi(1-N)} \quad [2]$$

donde χ'_v es la susceptibilidad por unidad de volumen y N es el factor desimanador de la muestra, obtenido a partir de su geometría macroscópica.

Las características I) a IV) son comunes a la mayoría de las medidas de χ_{ac} en cerámicas SAT, y están de acuerdo con la descripción anterior de un superconductor granular, donde el desacoplamiento de los granos puede producirse ya sea mecánicamente, o por efecto de la temperatura, o por la aplicación de campos magnéticos ac. El efecto de campos magnéticos dc es similar, sin embargo se necesita mayor intensidad para producir desacoplamiento, como puede apreciarse en la figura 2, donde se presenta una medida de χ_{ac} isoterma a 65 K de una muestra sinterizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en función del campo dc paralelo a h_0 .

3. PROPIEDADES MAGNETICAS INTRINSECAS

El estudio de las propiedades magnéticas intrínsecas de SAT a campo bajo ha de realizarse sobre materiales en polvo cuyas partículas sean granos monocristalinos de tamaño y forma controlados, o sobre monocristales tallados. De no ser así, las propiedades extrínsecas se superponen en los resultados experimentales enmascarando las intrínsecas. Para campo alto, los granos están desacoplados entre sí y este requisito no es necesario.

3.1. Imanación

El comportamiento fenomenológico de los superconductores clásicos bajo campos magnéticos puede explicarse mediante el modelo GL (una excelente revisión es la de M. Tinkham (9)). La conexión entre la teoría microscópica BCS (17) y el modelo GL fue establecida por Gor'kov (18), que, cerca de T_c , obtuvo las ecuaciones GL a partir de la teoría BCS. Siguiendo la teoría desarrollada por Abrikosov (19) y Goodman (20), una muestra de material superconductor tipo II entra en el denominado estado mixto (penetración de tubos de flujo de Abrikosov) para campos $H_{c1} < H < H_{c2}$ si $\xi < \lambda$ (para $\kappa = \lambda/\xi > 1/\sqrt{2}$ el estado mixto es termodinámicamente estable). La imanación en el estado mixto para superconductores ideales tipo II (libres de defectos, tensiones e impurezas) corresponde a un estado termodinámico de equilibrio y es por tanto reversible. Experimentos realizados en materiales tipo II, cuidadosamente preparados para evitar la formación de defectos cristalográficos, presentan un comportamiento reversible (21-23).

Sin embargo, la mayoría de los materiales superconductores tipo II presentan curvas de imanación fuertemente irreversibles y dependientes del tamaño de muestra, cuyo origen es el enclavamiento de flujo magnético en centros de anclaje (defectos, impurezas, etc.) presentes en el material superconductor. El análisis de la irreversibilidad, y de su dependencia con la temperatura, llevó al desarrollo de los modelos de Estado Crítico, EC (24-27) que para una geometría dada, permiten determinar $J_c(H)$ a partir de medidas de la imanación irreversible.

Los conceptos de E_c fueron desarrollados por Bean y London (24, 25) para explicar los procesos de imanación en superconductores clásicos tipo II, no magnéticos e isotrópicos, para campos superiores a H_{c1} y su justificación es la adecuación de sus predicciones a los resultados experimentales observados. Por ello se ha aplicado exhaustivamente para la determinación de valores intrínsecos de $J_c(H)$ (inductiva) en superconductores clásicos (26, 27) y con adecuadas modificaciones en SAT (28, 29).

La aplicación de un campo magnético superior a H_{c1} produce torbellinos de corrientes superconductoras en el interior del material. La interacción del campo con estos vórtices produce fuerzas

tipo Lorentz que si se contrarrestan con las fuerzas mecánicas de los centros de anclaje no existen efectos disipativos. El número y efectividad de los centros de anclaje de flujo determina el máximo valor de corriente que puede circular sin disipación en un material dado y por tanto el perfil de penetración del campo magnético. En esencia, los modelos EC se basan en suponer que el valor local de la densidad de corriente es, en las regiones en estado crítico, $J_c(H_{loc})$ donde H_{loc} es el campo local y cero en el resto.

Hoy en día no existe todavía una explicación microscópica de la aparición de superconductividad en los SAT, pero la aproximación fenomenológica de GL es válida para explicar su comportamiento macroscópico (2). Los SAT se consideran casos extremos de superconductores tipo II anisótropos ($\kappa_{11} \approx 74 \pm 20$, $\kappa_{\perp} 2750 \pm 900$ en Y-Ba-Cu-O) (2) y las curvas de imanación presentan una fenomenología similar a la descrita en los superconductores clásicos como puede verse en la figura 3.

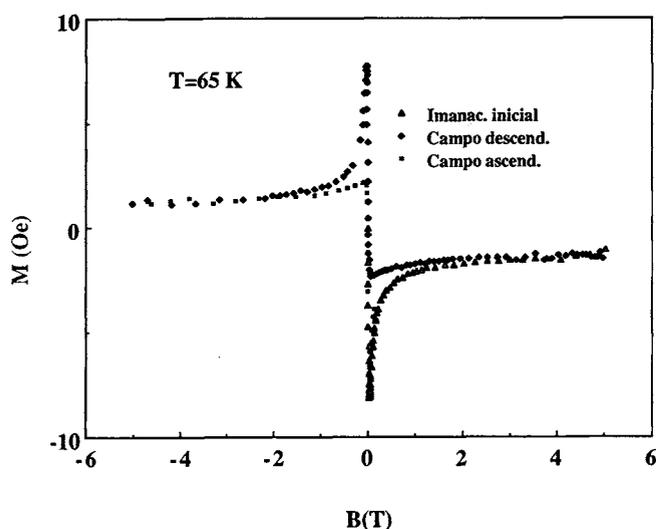


Fig. 3.—Imanación inicial y ciclo de histéresis de una muestra cerámica de $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ a 65 K. Puede apreciarse cómo el ciclo colapsa a campos altos en torno a la imanación de equilibrio.

La imanación inicial, $M_i(H)$, es la respuesta magnética de una muestra superconductor virgen a un campo aplicado creciente. Típicamente, $M_i(H)$ para un superconductor tipo II presenta una pendiente inicial $-1/4\pi$ hasta que el campo local alcanza H_{c1g} . Campos superiores penetran en el material siguiendo un perfil descrito con modelos EC. $M_i(H)$ pasa por un mínimo (valor absoluto, M_{max}). Tanto M_{max} como H_{max} , al igual que H_{c1g} , decrecen al aumentar la temperatura. Para campos superiores, $M_i(H)$ tiende asintóticamente a los valores de la imanación de equilibrio, que se alcanza al cruzar la línea de irreversibilidad (ver apartado 3.2.) y eventualmente se anula al alcanzar H_{c2g} . Si eventualmente el campo aplicado decrece, la imanación recorre un ciclo de histéresis. En la figura 3 se muestra el ciclo de histéresis de una muestra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a 65 K. Se aprecia la existencia de una región de imanación irreversible antes de alcanzar el comportamiento reversible (imanación de equilibrio).

El comportamiento de muestras monocristalinas de pequeño tamaño es similar al de los materiales cerámicos. Sin embargo, para monocristales de mayor tamaño, especialmente temperaturas bajas (4,2 K), el comportamiento es más complejo. En líneas generales el ciclo de histéresis presenta el mismo aspecto, pero sobre éste se superponen saltos bruscos correspondientes a la entrada (o salida) masiva de flujo magnético (30). En la figura 4 se presenta el ciclo de histéresis a 4,2 K de un monocristal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (129 mg) que presenta los mencionados saltos de flujo. Su origen no está completamente determinado. Para $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, una posibilidad reside en la homogeneidad de la distribución del oxígeno en

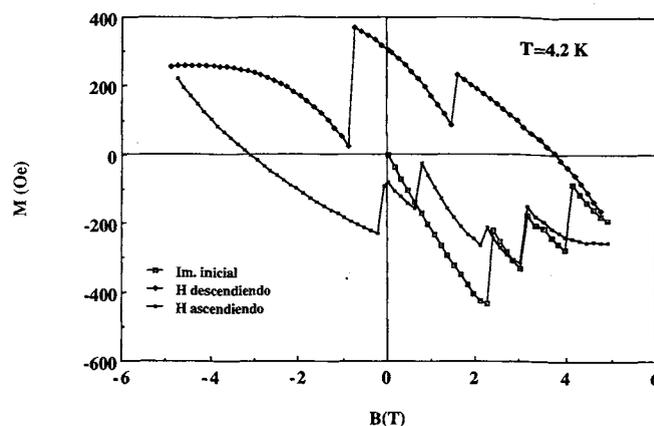


Fig. 4.—Imanación inicial y ciclo de histéresis de un monocristal de 129 mg de $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ a 4,2 K. Obsérvese la aparición de numerosos saltos asociados a la entrada (o salida) brusca de flujo magnético.

el interior de monocristales grandes. La densidad de corriente en su interior es muy elevada, y fluctuaciones térmicas pueden hacer que ésta circule por zonas débilmente superconductoras produciendo un calentamiento local que inestabiliza la distribución de flujo y produce entradas o salidas masivas. Sin embargo, χ_{ac} inicial en función del campo estático en las mismas condiciones para el mismo monocristal es plana en todo el rango de campo accesible en nuestra instalación. Esto indica que el movimiento de flujo para valores bajos de h_0 (< 11 Oe) es reversible, incluso cuando existe un campo H superpuesto notablemente superior a H_{c1g} .

3.2. La línea de irreversibilidad

Los SAT presentan un comportamiento reversible en amplias regiones del diagrama de fase H-T, por debajo de $H_{2cg}(T)$. Una línea denominada de irreversibilidad $T_{irr}(H)$ separa las regiones de imanación reversible e irreversible. La existencia de la línea de irreversibilidad se ha relacionado con: la activación térmica de los movimientos de los tubos de flujo (31); el deslizamiento gigante de flujo (32), los enredos en los tubos de flujo y la fusión de la red de fluxones (33-34) y con otras transiciones (35). La mayoría de estas propuestas se apoyan en la existencia de fuerzas de anclaje débiles que, combinadas con temperaturas superiores y anisotropía elevada, dan lugar a una rica fenomenología. Otras propuestas se apoyan en modelos de estado vítreo en los superconductores (36-37). Tinkham (5) apunta que la dicotomía entre estos dos tipos de modelos (superconductores vítreos frente a anclaje de flujo) se salva considerando que son dos casos extremos de una misma imagen de superconductor, de forma que las diferencias entre ambos son esencialmente semánticas, mientras que Malozemoff (10) señala que, aún cuando cualitativamente puede hacerse una analogía entre ellos, sus predicciones cuantitativas son más difícilmente conciliables.

Existen dificultades experimentales en la determinación de la línea de irreversibilidad ya que los resultados de técnicas diferentes no son coincidentes en algunos casos. Algunas de las medidas comúnmente empleadas son:

I) La temperatura de confluencia de las curvas de imanación tras enfriar con y sin campo o el colapso del ciclo de histéresis isoterma dan un valor de $T_{irr}(H)$ (37). Se requieren sistemas de medida muy sensibles (SQUID) ya que la convergencia es asintótica.

II) Posición del máximo intergranular de χ'' (38). Esta técnica presenta el inconveniente de que el valor de $T_{irr}(H)$ depende h_0 .

III) Aparición de χ'' (39). Es necesario un ajuste muy preciso de fase en el amplificador síncrono. Pequeños errores pueden producir contaminación de la componente en fase, que no es nula.

IV) Efecto paramagnético diferencial, DPE (40) en χ_{ac} . Este método precisa también de muy alta sensibilidad y no está exento de problemas de ajuste de fase.

V) Determinación de la corriente crítica de transporte (41). En este caso, $T_{irr}(H)$ depende del criterio de caída de tensión en la muestra que define la corriente crítica.

VI) Aparición de armónicos de orden superior de la susceptibilidad magnética (42). Este método permite la determinación de $T_{irr}(H)$ independientemente del campo alterno de excitación. Si además se detecta el módulo del armónico, desaparecen los problemas de ajuste de fase en el amplificador síncrono.

Nos fijaremos en la determinación de $T_{irr}(H)$ en cerámicas y películas delgadas de Y-Ba-Cu-O por la técnica VI) (42). χ_{ac} en los SAT es fuertemente no lineal. Si no nos quedamos en la aproximación lineal, la respuesta de una muestra de SAT sometida a un campo de excitación

$$h(t) = H_0 + h_0 \cos(\omega t) \quad [3]$$

es una imanación $m(t)$ que una vez superado el régimen transitorio inicial será también periódica con frecuencia fundamental ω . Podemos desarrollar en serie de Fourier esta imanación obteniendo:

$$m(t) = M_0 + h_0 \sum_{n=1}^{\infty} [\chi'_n \cos(n\omega t) + \chi''_n \sin(n\omega t)] \quad [4]$$

donde χ'_n y χ''_n son las componentes en fase y cuadratura del n -ésimo armónico de la susceptibilidad magnética. Los términos de orden $n=1$ se corresponden con χ_{ac} . Los términos impares de orden superior indican la existencia de histéresis magnética, y por tanto deben desaparecer cuando la imanación sea reversible. El mayor de todos ellos es el tercero, χ_3 (43). Por tanto, si a temperatura fija se varía H_0 , el valor para el que desaparezca χ_3 será el correspondiente a $H_{irr}(T)$. Repitiendo el proceso a distintas temperaturas, se puede obtener la línea de irreversibilidad. En la figura 5 se presentan los resultados para una película delgada (epitaxial) de Y-Ba-Cu-O, siendo similar el resultado en cerámicas. La dependencia $H_{irr}(T_{irr})$ se ha ajustado a la forma

$$H_{irr} = \left(1 - \frac{T_{irr}}{T_c}\right)^\alpha \quad [5]$$

donde para la cerámica, $\alpha=1,4$, mientras que para la película delgada $\alpha=1,9$. Valores similares pueden encontrarse en la literatura.

3.3. Anisotropía y materiales texturados

Una de las características comunes de todas las familias conocidas de SAT es la elevada anisotropía asociada al movimiento de

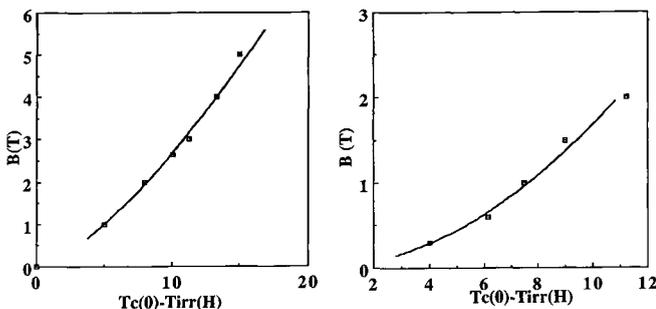


Fig. 5.—Línea de irreversibilidad determinada por medio de la detección de χ_3 en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. La curva representa el ajuste de los datos experimentales a la expresión $H_{irr} = (1 - T_{irr}/T_c)^\alpha$. a) Muestra sinterizada, $\alpha=1,4$. b) Película delgada, con el campo aplicado paralelo al eje c, $\alpha=1,9$.

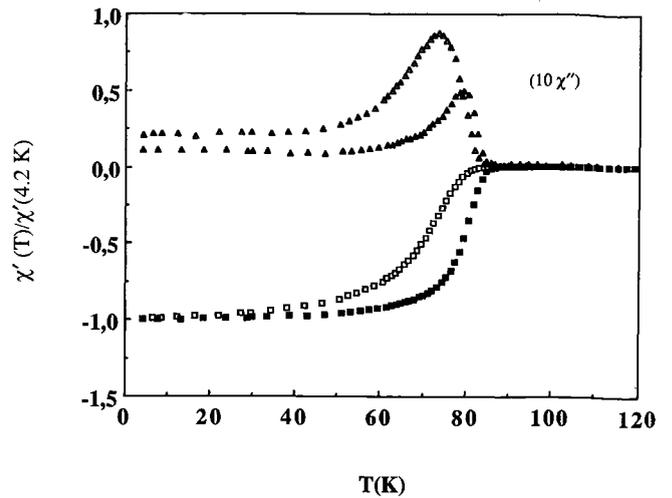


Fig. 6.—Componentes en fase, χ' , y en cuadratura, χ'' , de la susceptibilidad magnética ac de una fibra de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ para dos orientaciones del campo de excitación $h_0=1,1$ Oe. Símbolos negros: h_0 perpendicular al eje de crecimiento. Símbolos blancos: h_0 paralelo al eje de crecimiento.

los pares de Cooper en los planos Cu-O. Por ejemplo, J_c en el plano a-b es superior en órdenes de magnitud frente a la dirección c (44, 45). El desarrollo de aplicaciones a gran escala no puede basarse en monocristales y es de importancia la obtención de muestras policristalinas altamente orientadas y texturadas y su caracterización.

La técnica de zona flotante inducida por láser toma ventaja de la anisotropía y permite el crecimiento de fibras policristalinas altamente orientadas de SAT de las familias de Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212). Estas fibras son conglomerados de cristalitas con el eje c perpendicular a la dirección de crecimiento. El diámetro exterior de las fibras es ≈ 1 mm y su longitud ≈ 1 cm. Los detalles de la técnica empleada pueden encontrarse en las referencias (46, 47).

La anisotropía de las propiedades macroscópicas de estas fibras, se debe por una parte, a la anisotropía intrínseca del material y por otra, a la microestructura texturada producida en el crecimiento. Como ejemplo, en la figura 6 se muestran los valores de $\chi_{ac}(T)$ en una fibra de Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212), para dos orientaciones diferentes. Para campos paralelos al eje de la fibra, las corrientes de apantallamiento deben atravesar un mayor número de fronteras de grano que para campos perpendiculares. En este caso, una gran parte del trayecto de la corriente puede tener lugar en el plano a-b, lo que no sucede en orientación paralela. En consecuencia, para orientación perpendicular y el mismo h_0 , la transición es más brusca y el pico de χ'' más reducido y aparece a temperatura superior indicando unos mayores valores de J_c . Debe considerarse además el factor desimador de la fibra que hace que el campo en la superficie sea más elevado en el caso de orientación perpendicular. Resultados similares se reflejan en las medidas de imanación enfriando con y sin campo y de imanación isoterma (46).

4. CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de los SAT ha sido y sigue siendo en la actualidad de capital importancia tanto para la comprensión de los fenómenos básicos envueltos en la aparición de superconductividad en estos nuevos materiales como para el diseño de futuras aplicaciones basadas en ellos. Debido a la naturaleza granular de los compuestos policristalinos, es necesario tomar las adecuadas precauciones para separar las contribuciones intrínsecas y extrínsecas a cada propiedad, por lo que un estudio microestructural simultáneo es casi imprescindible. El desarrollo de nuevas técnicas de medida y su aplicación a monocristales y muestras texturadas con microestructura controlada puede clarifi-

car en el futuro inmediato puntos que todavía permanecen oscuros, como la línea de irreversibilidad y las propiedades de la red de fluxones en los SAT.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con financiación de los programas CICYT núm. MAT90-0362 y MIDAS (CICYT-Red Eléctrica UNE-SA) núm. 89/3797. L. A. Angurel y A. Badía agradecen la financiación proporcionada por sus becas F.P.I.

BIBLIOGRAFIA

1. BEDNORZ, J. G. y MÜLLER, K. A.: *Z. Phys. B*, 64, 189 (1986).
2. SALAMON, M. B.: Physical properties of high temperature superconductors I. Editado por D. M. Ginsberg, World Scientific, 39 (1989).
3. BEYERS, R. y SHAW, T. M.: *Solid St. Phys.*, 42, 135 (1989).
4. DIMOS, D., CHAUDHARI, P., MANNHART, J. y LE GOUES, F. K.: *Phys. Rev. Lett.*, 61, 219 (1988).
5. TINKHAM, M. y LOBB, C. J.: *Solid St. Phys.*, 42, 91 (1989).
6. ISHIDA, T. y MAZAKI, H.: *J. Appl. Phys.*, 52, 679 (1981).
7. ISHIDA, T., KANODA, K., MAZAKI, H. y NAKADA, I.: *Phys. Rev. B*, 29, 1183 (1984).
8. CLEM, J. R.: *Physica C*, 153-155, 50 (1988).
9. TINKHAM, M.: Introduction to Superconductivity. McGraw Hill, New York (1975).
10. MALOZEMOFF, A. P.: Physical properties of high temperature superconductors I. Editado por D. M. Ginsberg, World Scientific, 71 (1989).
11. HEIM, R. A.: *Phys. Rev. B*, 33, 7539 (1986).
12. CAMPBELL, A. M.: *J. Phys. C*, 2, 1492 (1969).
13. LOVE, G. R.: *J. Appl. Phys.*, 37, 3361 (1966).
14. ALAIS, P. y SIMON, Y.: *Phys. Rev.*, 158, 426 (1968).
15. ROLLINS, R. W., KÜPFER, H. y GEY, W.: *J. Appl. Phys.*, 45, 5392 (1974).
16. RILLO, C., LERA, F., BADÍA, A., ANGUREL, L. A., BARTOLOMÉ, J., PALACIO, F., NAVARRO, R. y VAN DUYNVELT, A. J.: Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems. R. A. Hein, T. L. Francavilla and D. H. Liebenberg editores, Plenum Press, New York (1991). En prensa.
17. BARDEEN, J., COOPER, L. N. y SCHRIEFFER, J. R.: *Phys. Rev.*, 108, 1175 (1957).
18. GOR'KOV, L. P.: *Soviet Phys. JETP*, 9, 1364 (1959); *ibid.*, 10, 593 (1960).
19. ABRIKOSOV, A. A.: *Soviet Phys. JETP*, 5, 1174 (1957).
20. GOODMAN, B. B.: *Phys. Rev. Lett.*, 6, 597 (1961).
21. CALVERLEY, A. y ROSE-INNES, A. C.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A255, 267 (1960).
22. STROMBERG, T. F. y SWENSON, C. A.: *Phys. Rev. Lett.*, 9, 370 (1962).
23. KINSEL, T., LINTON, E. A. y SERIN, B.: *Phys. Lett.*, 3, 30 (1962).
24. BEAN, C. P.: *Phys. Rev. Lett.*, 8, 250 (1962); *Rev. Mod. Phys.*, 36, 31 (1964).
25. LONDON, H.: *Phys. Lett.*, 6, 162 (1963).
26. CAMPBELL, A. M. y EVETTS, J. E.: *Adv. Phys.*, 21, 199 (1972).
27. KIM, Y. B., HEMPSTEAD, C. F. y STRNAD, A. R.: *Phys. Rev. Lett.*, 9, 306 (1962); *ibid.*, 129, 528 (1963); *Phys. Rev.*, 131, 2486 (1963).
28. NAVARRO, R., LERA, F., BADÍA, A., RILLO, C. y BARTOLOMÉ, J.: *Physica C*, en prensa.
29. GINZBURG, S. L., KHAVRONIN, V. P., JOGVINOVA, G. Y., LUZYANIN, J. D., HERMANN, J., LIPPOLD, B., BORNER, H. y SCHMIEDEL, S.: *Physica C*, 174, 109 (1991).
30. THOLENCE, J. L., NOEL, H., LEVET, J. C., POTEL, M. y GOUGEON, P.: *Solid St. Commun.*, 65, 1131 (1988).
31. KES, P. H., AARTS, J., VAN DEN BERG, J., VAN DER BEEK, C. J. y MYDOSH, J. A.: *Supercond. Sci. Technol.*, 1, 242 (1989).
32. YESHURUN, Y. y MALOZEMOFF, A. P.: *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2202 (1988).
33. HOUGHTON, A. y MOORE, M. A.: *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1207 (1988).
34. NELSON, D.: *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1973 (1988).
35. FISHER, M. P. A.: *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1415 (1989).
36. EBNER, C. y STROUD, D.: *Phys. Rev. B*, 31, 165 (1987).
37. MÜLLER, K. A., TAKASHIGE, M. y BEDNORZ, J. G.: *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1143 (1987).
38. EMMEN, J. H. P. M., STOLLMAN, G. M. y DE JONGE, W. J. M.: *Physica C*, 169, 418 (1990).
39. CIVALE, L., WORTHINGTON, T. K. y GUPTA, A.: *Phys. Rev. B*, 43, 5425 (1991).
40. COUACH, M., KHODER, A. F. y MONNIER, F.: Symposium on HTS, Satellite symposium of 7th CIMTEC-World Congress, Trieste (1990).
41. KOCH, P. H., FOGLIETTI, B. V., GALLAGHER, W. J., KOREN, G., GUPTA, A. Y. FISHER, M. P. A.: *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1511 (1989).
42. ANGUREL, L. A., LERA, F., BADÍA, A., RILLO, C., NAVARRO, R., BARTOLOMÉ, J., MELERO, J., FLOKSTRA, J. e IJSELSTEIJN, R. P. J.: Proceedings European MRS (1991). En prensa.
43. LERA, F., RILLO, C., NAVARRO, R., BARTOLOMÉ, J., BLASCO, J., GARCÍA, J. y ANGUREL, L. A.: *Physica C*, 162-164 (1989), 325.
44. WORTHINGTON, T. W., YESHURUN, Y., MALOZEMOFF, A. P., YANDROFSKY, R. M., HOLTZBERG, F. H. y DINGER, T. R.: *J. de Physique*, C8-49, 2093 (1988).
45. MARTIN, S., FIORY, T., FLEMING, R. M., ESPINOSA, G. P. y COOPER, S. A.: *Appl. Phys. Lett.*, 54, 72 (1989).
46. RILLO, C., LERA, F., FLORÍA, L. M., NAVARRO, R., BARTOLOMÉ, J., IBÁÑEZ, R., BELTRÁN, A., BELTRÁN, D. y DE LA FUENTE, G. F.: *Solid St. Commun.*, 72, 1003 (1989).
47. DE LA FUENTE, G. F., NAVARRO, R., LERA, F., RILLO, C., BARTOLOMÉ, J., BADÍA, A., BELTRÁN, D., IBÁÑEZ, R., BELTRÁN, A. y SINN, E.: *J. Mater. Res.*, 6, 699 (1991).