

Superconductividad a altas temperaturas

R.A. Barrio, Chumin Wang y J. Tagüeña

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
apartado postal 70-360, 04510 México, D.F.*

Jaime Keller

*Departamento de Física y Química Teórica, División de Ciencias Básicas,
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
apartado postal 70-528, 04510 México, D.F.*

(recibido el 29 de enero de 1988; aceptado el 9 de febrero de 1988)

Nota Editorial. Este artículo incluye los textos de dos ponencias presentadas en el Simposio Paralelo sobre Superconductividad. Este simposio se llevó a cabo en el XXX Congreso Nacional de Física.

Editorial note. This article includes two contributions to the Symposium on Superconductivity. This symposium took place at the XXX Congreso Nacional de Física.

PACS: 74.70.-b; 74.20.-z; 71.10; 74.30.-e

Mecanismos microscópicos en superconductores cerámicos de 90 K

R.A. Barrio, Chumin Wang y J. Tagüeña

1. Introducción

Desde hace muchos años ha existido el debate teórico sobre los puntos fundamentales de la superconductividad, desde el punto de vista de la explicación microscópica de los procesos que pueden dar lugar al fenómeno. De hecho la teoría BCS es tan fundamental y tan general que deja lugar a que, en principio, existan otros mecanismos de apareamiento electrónico para formar el condensado superconductor. Tal es el caso de la cadena metálica rodeada de moléculas altamente polarizables ideada por Little (1964) y estudiada por Ginzburg (1976), que se conoce ahora como el mecanismo excitónico de apareamiento. Otras especulaciones acerca del estado base de un sistema con orden magnético frustrado predicen un estado superconductor llamado *resonant valence bond* por su creador Anderson (1973).

En la primera parte de este trabajo expondré, en forma somera, el panorama teórico actual para entender los mecanismos microscópicos que pueden dar lugar a superconductividad en estas cerámicas. En la segunda parte de este trabajo dirigiré la discusión a ciertos puntos experimentales que pueden dar ideas acerca de lo que está sucediendo en $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ ($6 < x < 7$, fase 1-2-3), que es el material de más alta temperatura crítica hasta la fecha. En la tercera parte expondré algunas ideas sobre la posible influencia de la baja dimensionalidad y de fenómenos de ordenamiento magnético en la aparición de superconductividad, presentando cálculos sencillos que permiten sospechar que, de hecho, puede darse un mecanismo esencialmente nuevo para la superconductividad de alta temperatura. Por último, presentaré un sumario de las ideas expuestas.

2. Panorama teórico de la superconductividad de alta temperatura

El panorama teórico en ese momento se ilustra en la tabla I, donde se presentan posibles mecanismos para superconductividad ya existentes en 1986. Han aparecido artículos aplicando cada teoría al sistema YBaCuO y a la fecha, no hay forma de decidir quien tiene la razón. Mucha gente ha tratado de aferrarse a la tradicional teoría BCS (Bennemann 1987), forzando el espacio de parámetros al máximo y obteniendo éxito moderado. No obstante, un estudio más elaborado de las ecuaciones de Eliashberg (Carbotte 1987) ha demostrado que las aspiraciones de que este fenómeno se explique con BCS tradicional son optimistas. De forma que, aunque BCS queda descartada como posible explicación, muchos de los conceptos que allí se manejan se han usado para cuantificar las propiedades del YBaCuO, entre ellas, la distancia de correlación y la dependencia de la brecha con la temperatura.

Para terminar esta sección apuntaremos que existe una falta de ideas genuinamente nuevas y que estamos lejos de tener una explicación microscópica satisfactoria de lo que ocurre en el sistema YBaCuO. No obstante existen ya algunos avances en otras áreas, como los estudios fenomenológicos del juego entre el contenido de oxígeno y la transición superconductor (Robledo 1987) y de los efectos del desorden (*glass behaviour*) en las propiedades de transporte en estos sistemas.

3. Algunos hechos experimentales interesantes

En esta sección me entretendré en apuntar algunos resultados experimentales que, aunque no han sido concluyentes, pueden activar la imaginación de un teórico. Uno de los experimentos claves (Birmingham) fue la medición del cuanto de flujo, en el que se demostró que la superconductividad en estos sistemas también es producida por apareamiento electrónico, ya que la carga se transporta en unidades de $2e$. Esto se confirmó con la obtención de escalones de Shapiro en juntas túnel, y deja fuera

| Apareamiento | Teoría | Referencias | Sistema |
|--------------|---|--|--|
| Fonónico | BCS | J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, <i>Phys. Rev.</i> 108 5 (1957) 1175. | Al, Hg (casi todos) |
| | Acoplamiento fuerte | G.M. Eliashberg, <i>Sov. Phys. JEPT</i> 11 (1960) 696 | Pd-H |
| | Bipolarones | B.K. Chakraverty y J. Ranninger, <i>Philos. Mag. B</i> | Ti ₄ O ₇ , Na _x V ₆ O ₈ |
| | Fonones suaves | J. Ruvalds, <i>Phys. Rev. B</i> 35 16 (1987) 8869. | BaLaCuO |
| | Fonones ópticos | L.F. Mattheiss <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev.</i> B33 (1986) 823. | Ba(Pb, Bi)O ₃ |
| | Vibrones | J. Keller (por aparecer). | |
| Magnético | <i>SuperExchange</i> | C.M.Varma <i>et al.</i> , <i>Solid State Commun.</i> (en prensa) | BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ |
| | SDW | K. Machida, <i>J. Phys. Soc. Japan</i> 53 2 (1984) 712. | 2H-NbSe ₂ EuMo ₆ S ₈ |
| | <i>Spin Waves</i> | J.E. Hirsch, D.J. Scalapino, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 56 (1986) 2732 | |
| i? | RVB | P.W. Anderson, <i>Science</i> 235 (1987) 1196. | CuCl _i ?, LiTiO ₂ i? NaTiO ₂ i? |
| Electrónico | 1d <i>Excitons</i> | W.A. Little, <i>Phys. Rev.</i> 134 (1964) A1416. | K ₂ PtCNBr, 3H ₂ O |
| | 2d <i>Excitons</i> | L. Ginzburg, <i>Usp. Fiz. Nauk.</i> 101 (1970) 185. | |
| | CDW | D.J. Jorgensen <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> 58 (1987) 102. | |
| | Ondas de Polarización | R. Barrio <i>et al.</i> (por aparecer). | |
| | Plasmones | H. Frölich, <i>J. Phys. C1</i> 544 (1968). | metales |
| Otros | Teorías sin <i>gap</i> (RVB), Percolación, Landau-Ginzburg. | | |

TABLA I. Superconductividad teórica.

del panorama a teorías que especulen con procesos colectivos de muchos cuerpos más allá de la formación de pares.

Otro punto clave fue la determinación de la existencia de la brecha superconductora por medio de experimentos cuidadosos de calor específico y tunelaje, así que las teorías que prescinden de la brecha se encuentran actualmente en serios problemas. El valor obtenido para $\Delta/K_B T_c$ es de ≈ 8 , con lo cual se concluye que el acoplamiento es extremadamente fuerte en estos materiales y, por lo tanto, aquellos que defienden el esquema de acoplamiento débil también están en problemas. Experimentos finos con neutrones han dado como resultado que el efecto isotópico también está presente en el YBaCuO 1-2-3, aunque no es suficiente para explicar el apareamiento únicamente con fonones.

Actualmente no se han podido detectar ondas de densidad de carga o de espín que pudieran hacer creer en una posible coexistencia de las inestabilidades propias de los sistemas de baja dimensión con la superconductividad. Existen en la literatura actual una serie de resultados que tienen que ver con cosas curiosas que pasan alrededor de la temperatura crítica de transición superconductor. Sólo los apuntaré brevemente: Experimentos con neutrones muestran que existe un antiferromagnetismo incipiente alrededor de T_c en muestras superconductoras, además no muestran un ablandamiento notable de los modos fonónicos por debajo de T_c . Los experimentos de Raman e infrarrojo no coinciden en las frecuencias de los modos activos en cada experimento respectivamente, con la sola excepción de un modo a 335 cm^{-1} , que curiosamente sólo se mide en muestras superconductoras y que además presenta un ablandamiento anómalo exactamente en T_c . Experimentos reportados de Mössbauer (Gómez *et al.* 1987) en muestras superconductoras dopadas con Fe presentan un comportamiento curioso de los corrimientos isoméricos en las cercanías de T_c . Experimentos de EPR exhiben una señal a campo cero en muestras superconductoras por debajo de los 95 K, que además no está presente en muestras del mismo material pero sin superconductividad. Reportes preliminares de ATT Bell Laboratories sugieren que la diferencia entre los parámetros a y b de la estructura ortorrómbica se hace abruptamente más pequeña alrededor de T_c . Los experimentos de calor específico muestran ruido e inestabilidades justo antes de la transición superconductor. Las curvas de resistividad de muestras con $T_c > 90 \text{ K}$ en general presentan una desviación del comportamiento metálico normal a temperaturas entre 20 y 30 grados superiores a T_c , aproximadamente. Estos son hechos notables y, en mi opinión, pudieran estar relacionados con los procesos microscópicos que dan lugar a la superconductividad en estos materiales.

4. Teoría

Un modelo reciente, debido a J. Hirsch (1987), supone que existe un ordenamiento antiferromagnético del Cu que localiza hoyos en los orbitales del oxígeno que, al moverse en el material, excitan ondas de espín, que son los bosones intermediarios en la formación de pares.

Sin embargo, creemos que este modelo no plantea un mecanismo esencialmente nuevo y que las condiciones para que se cumpla tal apareamiento son demasiado restrictivas.

Motivados por este tipo de ideas, hemos construido un modelo en el que se examina detalladamente el comportamiento de los electrones en un sistema de baja dimensión. Los ingredientes experimentales que deben tomarse en cuenta para la construcción del modelo son fundamentalmente dos: 1) la baja dimensionalidad del espacio en que se mueven los electrones de conducción y 2) el antiferromagnetismo incipiente justo antes de la transición superconductor.

La idea central del modelo es entonces construir una cadena lineal de átomos

metálicos con un electrón s por sitio, que interactúa por medio de un hamiltoniano de Hubbard, en el cual se agrega el efecto de un ordenamiento antiferromagnético de la red.

4.1. Descripción del modelo

El hamiltoniano de Hubbard extendido puede escribirse como

$$H_H = \alpha \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \beta \sum_{ij\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{c.c.}) + \frac{1}{2}U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + V \sum_{i,j} n_i n_j, \quad (1)$$

donde $c_{i\sigma}$ es el operador que aniquila un electrón en el sitio i con espín σ , n_i es el operador de número en donde el espín σ ya ha sido sumado, y las sumas sobre j pueden tomarse a primeros vecinos, como primera aproximación. Este hamiltoniano puede resolverse en el espacio real en una cadena con el suficiente número de átomos, saturando los dos extremos con cadenas infinitas, si se hace la aproximación de campo medio, lo cual reduce el problema a un sólo electrón. En este caso, la ecuación (1) puede mapearse a un problema de amarre fuerte

$$H_\sigma = \sum_i \alpha_{\text{ieff}}^\sigma c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + \sum_i \beta_{\text{ieff}} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}, \quad (2)$$

donde

$$\alpha_{\text{ieff}}^\sigma = \alpha + UP_{ii,\bar{\sigma}} + V(P_{i+1,i+1,\sigma} + P_{i-1,i-1,\bar{\sigma}}), \quad (3)$$

$$\beta_{\text{ieff}}^\sigma = \beta - V(P_{i,i+1,\sigma} + P_{i,i-1,\sigma}), \quad (4)$$

donde los elementos de la matriz densidad P pueden ser relacionados con la función de Green G

$$P_{ij,\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im}\{G_{ij,\sigma}(E) dE\}. \quad (5)$$

Al resolver este hamiltoniano autoconsistentemente en el espacio real, se encuentra que hay inestabilidades de Peierls, cuya periodicidad cambia con el número de electrones por átomo (llenado). En el caso de tener banda semillena, la periodicidad es dos. Aparece un *gap* o brecha a la mitad de la banda, cuyo valor es

$$\Delta = \sqrt{(\alpha_1^M - \alpha_2^M)^2 + 4(|\beta_1^M| - |\beta_2^M|)^2}, \quad (6)$$

donde α_1^M , α_2^M , β_1^M y β_2^M son los valores alternados encontrados autoconsistentemente. En principio se tienen cuatro estados con brecha, dos de ellos se deben a

fluctuaciones en los elementos diagonales de P , y dos se deben a los elementos no diagonales. Los primeros producen una onda de densidad de carga (CDW), en el caso de que las densidades parciales locales para cada espín oscilen en fase, o una onda de densidad de espín (SDW), cuando las densidades oscilen fuera de fase para cada espín.

En principio existen otros dos estados cuando las correlaciones (elementos no diagonales de P) oscilen en fase, o fuera de fase. La brecha será mayor en el primer caso. Estos estados, que llamaremos "ondas de correlación" (CW) sólo se alcanzan en el proceso autoconsistente si se fuerza a los espines a estar apareados en cada sitio, es decir, si durante el proceso de convergencia no se modifica la población de un espín con respecto al otro en todos los sitios. Basta una pequeña perturbación que modifique el equilibrio de espines inicial para que el sistema prefiera los estados de CDW o de SDW.

Esta inestabilidad infinita de estos estados se debe a que no existe en el hamiltoniano de Hubbard extendido ningún término que estabilice esa configuración de CW. El estado de CW presenta las siguientes características interesantes:

1. La carga y el espín no oscilan en el espacio real.
2. Sin embargo, existe una brecha.
3. Esta brecha presenta singularidades en los bordes, a diferencia de la brecha con CDW o SDW, y en analogía con la brecha superconductora.
4. Existe un apareamiento de electrones en el espacio real debido a fluctuaciones de las integrales de intercambio.
5. La distancia de correlación entre pares es del orden del parámetro de la red, aunque podría ser mayor si se modifica el llenado o se trata de una cadena más complicada.
6. Existe una competencia entre los estados de CDW (SDW) con los estados de CW. No se dan simultáneamente.

Con el objeto de examinar más cuidadosamente la naturaleza de estos nuevos estados, consideremos el hamiltoniano usado y reconozcamos que existen términos de dos partículas que han sido despreciados de antemano. Entre éstos se encuentran los pares de Cooper, del estilo $\langle c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^+ \rangle c_{i\sigma} c_{j\sigma}$, y también todos los términos que cambian el espín (*spin flip terms*). Los primeros se despreciaron puesto que no estamos interesados en estudiar superconductividad convencional, y los segundos porque en general son pequeños comparados con los de interacción directa.

Los términos de los dos electrones que el hamiltoniano (1) no considera, y que sin embargo el hamiltoniano de Frölich sí introduce, son del tipo

$$c_{i\sigma}^+ c_{i+1,\bar{\sigma}}^+ c_{i\bar{\sigma}} c_{i+1,\sigma}. \quad (7)$$

Al hacer el campo medio, de estos términos se obtienen pares de Cooper,

términos de *spin flip* y un nuevo tipo de términos

$$\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i+1,\bar{\sigma}} \rangle c_{i+1,\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}, \quad (8)$$

que evidentemente son los que pudieran estabilizar los estados de CW. Si se pudiese una integral intersitio J multiplicando a (7) en el hamiltoniano, significaría que los términos de salto entre un sitio y el vecino se favorecerían si involucraran un cambio de espín en el evento. Estos términos son despreciados en general puesto que la regla de Hund dice que dadas muchas opciones para acomodar electrones en una red metálica, el estado de menor energía se logra cuando se maximiza el espín [véase el artículo original de Hubbard (1963)]. En el caso de haber un arreglo antiferromagnético en la red, se hacen importantes términos como (7).

En suma, al poner $J \neq 0$ uno supone un antiferromagnetismo asociado a la red. Al hacer esto y formar el campo medio, después de despreciar los pares de Cooper y los términos de *spin flip*, es decir que sólo se consideran términos como (8), se encuentra que la energía ganada al abrirse la brecha de CW es mucho mayor y que el estado de CW se estabiliza: mientras que en el caso de $J = 0$ bastaba poner un millonésimo de espín de sobra en un sitio para destruir el estado, ahora con $J = 2V$, éste no se pierde ni con desviaciones de medio espín.

La aparición de CDW en vez de CW depende del valor relativo de U , V y J , de la misma manera que el límite entre CDW y SDW es el valor $U/2V = 1$. Si se hace la transformada de Fourier del término (7), aparecen diagramas que se parecen al apareamiento de BCS, sin embargo se diferencian de éstos en que no sólo los electrones al nivel de Fermi son importantes, lo cual es sugestivo en relación a la baja densidad de estados al nivel de Fermi encontrada en la fase 1-2-3.

5. Conclusiones

En esta sección mencionaré algunos puntos en los que actualmente existe un acuerdo universal entre la comunidad científica:

1. Existe apareamiento electrónico.
2. Este apareamiento no se debe únicamente a fonones.
3. Existe una brecha superconductora.
4. El acoplamiento en el condensado es extremadamente fuerte.
5. El sistema superconductor es de baja dimensión.
6. Las medidas se ven altamente influenciadas por el desorden.
7. Existe un antiferromagnetismo incipiente.
8. Impurezas magnéticas no destruyen grandemente la superconductividad.
9. Existen fluctuaciones a temperaturas mucho más altas que T_c .

Estas conclusiones permiten tener la firme esperanza de que el YBaCuO puede

tener aplicaciones tecnológicas extendidas, ya que los parámetros importantes, como son el campo crítico H_{c2} y la corriente crítica, pueden, en principio, ser aumentados. Otra esperanza que proporcionan las fluctuaciones a alta temperatura es que seguramente existen otras estructuras con mayor temperatura de transición.

Con respecto a los resultados del modelo teórico presentado podemos decir:

- 1) Un orden antiferromagnético en la red, en la que los electrones de conducción se mueven, puede dar origen a un estado de CW estable.
- 2) Este estado presenta una brecha parecida a la superconductora y los electrones se aparean a través de su interacción de intercambio en el espacio real.
- 3) La distancia de correlación es del orden del parámetro de la red.
- 4) El estado de CW se debe a la baja dimensionalidad del sistema y al antiferromagnetismo inherente a la red.
- 5) La densidad de estados al nivel de Fermi no juega un papel crucial en el apareamiento.
- 6) En el caso de que este estado de CW fuese superconductor, lo cual sólo se puede demostrar encontrando la función de onda macroscópica del condensado, significaría que el mecanismo es esencialmente nuevo. La simple idea de relacionar las inestabilidades de los sistemas de baja dimensión con la superconductividad es interesante.

Es necesario desarrollar la teoría sin la aproximación de campo medio, pues Hartree-Fock no toma en cuenta la correlación electrónica. Por el momento no podemos decir más que lo que los resultados del cálculo expuesto revelan. Aun en el caso de que el estado de CW fuese superconductor, quedaría el problema de explicar el origen del arreglo magnético que lo estabiliza en comparación con las inestabilidades de Peierls. El modelo es fácilmente extendible al caso de cadenas más complicadas y que guarden mayor parecido con los superconductores reales, sin embargo, creemos que aún no se entiende perfectamente el modelo simple aquí presentado.

Referencias

1. P.W. Anderson, *Materials Research Bull.* **8** (1973) 153.
2. K.H. Bennemann, M. Kulić, V. Zlatić y A.A. Aligia (preimpreso).
3. J.P. Carbotte, R. Akis y F. Marsiglio (preimpreso)
4. V.L. Ginzburg, *Sov. Phys. Usp.* **13** (1970) 335.
5. R. Gómez et al., *Phys. Rev.* **B36** (1987) 7226.
6. J.E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.* **59** 2 (1987) 228.
7. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **A276** (1963) 238.
8. W.A. Little, *Phys. Rev.* **134** (1964) A1416.
9. A. Robledo y C. Varea (por publicarse en *Phys. Rev. Lett.*).

A two step approach to high T_c superconductivity

Jaime Keller

1. Abstract

A two step approach to superconductivity, specially suited for high T_c ceramic superconductors, is proposed. From a series of analysis of the electronic structure of these materials we have found that due to the high polarizability of the O^{-2} oxygen 0(1 and 2) ions and the strong field produced by the Ba^{+2} ions which lie in a double well (Mexican hat like) potential, a special collective libration is set in, which locally couples electron pairs. Then the first step of our theory consists in the local formation of molecular-like vibronic states at temperatures T_1 above T_c . On reducing the temperature an extended, superconducting, state is set in as a linear combination of local, vibronic origin, boson pairs. This is our second step. The theory is presented formally and developed in detail.

2. Superconductivity with high critical temperature

Lately the phenomenon of superconductivity has attracted again the attention of physicists and in general of material scientists, for three main reasons: first because 1986 marked the 75th anniversary of the discovery of superconductivity by Heike Kamerlingh Onnes in Leiden, in a specially favourably atmosphere, both because of the discovery of type II superconductors, like the solid solution NbN and NbC in 1983 with a T_c of 18K by Mathias, and the discovery of the A15 structure materials with a "high T_c " like Nb_3Sn (18K), Nb_3Al (18K) and V_3Ga (16K) by Hulm and Hardy and the technology that came with it like Webb's quenching technique which resulted in a critical temperature for Nb_3Ge of 20K, or the sputtered films made in 1973 by Gavaler where Nb_3Ge could be made superconducting up to 23K. Second, because from the fundamental point of view there have been discoveries of superconducting states of the mixed valence and heavy fermion systems (research which was steadily developing since 1982) with discussions about *p*-wave or *d*-wave pairing. That is, a new type of superconducting states being responsible for the experimental facts, which could not be explained with the standard BCS theory and *s*-wave pairing. And third, now more important, because materials with a real high T_c have been reported since January 1986.

In effect the observation of Müller and Bednorz [1] that an oxide of lanthanum and copper became superconducting, at temperatures up to 35K, when a fraction of the lanthanum was replaced by barium, started what has been the largest response of the material sciences community to a single discovery (even the financial and

industrial spheres have reacted strongly to the open possibility of new superconducting materials, mainly when it was clear that superconductivity has been produced above the boiling point of liquid nitrogen, a landmark in technology separating low temperatures from very low temperatures). The high transition temperature was a surprise but not the fact that ceramic materials were superconductors, it was already in 1973 when LiTi_2O_4 showed superconductivity below 13.7K (Johnston), other groups being working on ternary compounds of the type $\text{BaPb}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$, etc. Back in 1984 the synthesis had already been reported (Michel and Raveau) of the $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-s}$, an oxygen deficient perovskite produced in a process not very different from the ones employed in recent research with superconducting ceramics.

The main reason for the large amount of work being now devoted to this field is the report by Wu *et al.* [2] in December 1986, of superconductivity definitely being set up above liquid nitrogen temperature and of a series of new compounds, the more important ones being now the oxygen defective perovskites with formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with $0.0 < \delta < 0.5$ (the perovskite structure would have the, oxygen rich, formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, the stoichiometric compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$) with superconducting temperatures definitely above 90K. (This was immediately followed by similar reports from other groups working in China, Japan, the USA, etc.) Later it has been found that the trivalent yttrium can be substituted by its homologues in the periodic table: scandium, lanthanum, neodymium, samarium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, ytterbium and lutetium without the T_c being lowered below 90K. All these atoms are trivalent in a special form as they contribute with the $ns^2(n-1)d^1$ electronic configuration and not with s^2p^1 configurations as in the case of aluminum or gallium.

3. The electronic structure of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ high T_c superconductor

From electronic band structure calculations of the High T_c $\text{SCY}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (de Teresa, de la Mora and Keller [3]) the electronic states which must enter into the superconducting state are those at the Fermi level, of a set of copper (1 and 2) ($d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-y^2}$) - oxygen (1 and 2) and (4) (p_y , p_z) states which are within the highest occupied subband. In fact we can picture clusters of twelve copper atoms and ten oxygen atoms with two Ba^{+2} in the middle, which are held together by the chemical bonding between the copper and the oxygen atoms. Along a vertical line a stacking of those clusters is stabilized by the yttrium atoms which present hybridized $s-d$ electrons in such a way that they sit in the middle of (slightly distorted) cubes of oxygen atoms. The yttrium atomic orbitals do not contribute to the states at the Fermi level as they lie 2-4 eV below it.

The bonding bands between copper and oxygen atoms are also located 3-4 eV below the Fermi level.

The antibonding band at the Fermi level presents a dispersion relation (in the

direction of the Cu-O chain bonds) with two maxima in the density of states separating a minima where the Fermi level sits.

The subbands around the Fermi level have Cu(1) to O(1) and Cu(2) to O(2) antibonding character in different ratios. Below the Fermi level the Cu(2) to O(2) character is dominant, whereas above the Fermi level the proportion of Cu(1) to O(1 and 4) character is increased. This is important for the discussion below because when the Ba^{++} ion is displaced towards the O(4) atoms, this atom in turn moves away from the Cu(1) and the Cu(1) to O(1) states get stronger weight. The opposite being the case when the Ba^{++} ions are displaced away from the O(4) atoms. Of course the actual normal mode is such that we can think of the O(n) atoms as being the ones who oscillate because of their lower mass ratio to the Ba^{++} ions.

Because the separation of the two subbands near the Fermi level is of the order of 0.4 eV, a strong correlation between those states can exist (but the coulomb correlation alone is not strong enough to generate a Fermi liquid). We have found that the Ba^{+2} atoms can move inside the Cu-O cages in a potential which is either a double well with a shallow bump in the middle or a symmetry breaking (Mexican hat) potential such that the amplitude of the oscillations of the Ba^{+2} ions is large (the actual normal mode being better described as a displacement of the O(4) atoms). As a result the interaction is strong and a vibronic local state, that is a state where the adiabatic approximation breaks down, can set in with the formation of local electron pairing $\phi_i(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i)$. The pairs are not of the Cooper type as they are not paired in k -space but only locally and they are not superconducting states either. The existence of this local strong correlation can be responsible for the anomalous behaviour that the high T_c superconductors present even at room temperature or higher. When the material is cooled to low temperatures, the localized boson states can condense into extended pairs

$$\varphi_s(\mathbf{k}) = \sum_i a_{\mathbf{k}}^i \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1)$$

which in turn may contribute to form a superconducting state. We call the model generated by this physical considerations a "two step approach to superconductivity"

4. A two step approach to high T_c superconductivity

The BCS theory constructs the superconducting state, as that which minimizes the energy, simultaneously with the introduction of the electron-phonon interaction, after a diagonalization of the system's hamiltonian. From the considerations of the previous section we see that a more general theory can be developed where the pairing and the establishment of the superconducting states do not occur simultaneously. Formally we can also have the two steps occurring simultaneously. The T_c will be equal to the lowest T_i .

In our case the first step corresponds to the formation of vibronic states $\phi_i^v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i, \uparrow; \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i, \downarrow)$ where a local pairing occurs, if H_i is the hamiltonian for a vibronic state referred to space origin \mathbf{r}_i ; then

$$H_i \phi_i^v = \epsilon \phi_i^v, \quad (2)$$

donde i represents the regions of the crystal around \mathbf{r}_i .

The second step corresponds to the formation of a superconducting state

$$\varphi_s(\mathbf{k}) = A(\mathbf{k}) \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \phi_j^v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j, \uparrow; \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j, \downarrow), \quad (3)$$

which will contribute to a (correlated) SC state of the system, each $\varphi_s(\mathbf{k})$ being a solution of a quasiparticle wave equation, $A(\mathbf{k})$ contains the effect of the interaction between superconducting pairs,

$$\begin{aligned} \hat{H}_s \varphi_s(\mathbf{k}) &= \epsilon(\mathbf{k}) \varphi_s(\mathbf{k}), \\ \hat{H}_s &= \sum_i \hat{H}_i + \sum_{ij} \hat{H}_{ij} \quad \text{or} \\ &\left(\hat{H}_s = \sum_i H_i V_i^+ V_i + \sum_{ij} H_{ij} V_i^+ V_j \right), \end{aligned} \quad (4)$$

where the \hat{H}_{ij} correspond to the hopping interaction between vibronic states in sites i and j which will lower the kinetic energy of the states. As a first approximation \hat{H}_s is the hamiltonian corresponding to a collection of extended normal modes, where the "active" local modes have been added up to an extended vibration.

There exist at least two characteristic temperatures in the model: T_1 the critical temperature for the formation of a local vibronic state, and T_2 the critical temperature for the formation of the extended states where the oscillations in one region of the lattice do not interfere with the formation of the vibronic state in a second region. A third characteristic temperature would correspond to that at which enough pairs exist for the system to condense in a SC state.

The hamiltonian \hat{H}_s can be diagonalized, using a Bogoliubov-Tyablikov transformation to obtain:

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda} - \sum_{\lambda' \lambda} \epsilon_{\lambda \lambda'} b_{\lambda'}^{\dagger} b_{\lambda}, \quad (5)$$

which has the form of a BCS hamiltonian but where the parameters and the wave function will be largely different.

5. Discussion

We have discussed several aspects of a novel approach to high T_c superconductivity. In it at temperatures below T_1 the boson states ϕ_i will start to form, causing changes in the electric and magnetic properties. This transition is not of 1st order as the states ϕ_i will gradually be produced on cooling down the sample. When the density of ϕ_i states exceeds a limit given both by percolation arguments and by the strength of the $\phi_i \rightarrow \phi_j$ interaction, the system will condense into a true superconducting state at a temperature T_2 . At $T_c = \text{smaller}(T_1, T_2)$ the transition will be of first order as a result of it being a cooperative phenomena similar to the gas-liquid phase transition.

The presence of defects in the Cu-O chains in the lattice will reduce the probability of the extended superconducting states being formed. If annealing or thermal cycling of the material occurs, the defects will tend to order in alternate Cu-O chains with an effective doubling of the \mathbf{a} vector of the lattice and with the induction of randomness in the oxygen defective chains.

Acknowledgements

This work was supported in part by the "Unión Química en Materia Condensada", Project, Clave PCEXCNA-022702, CONACYT and by the "Proyecto Universitario Interdisciplinario de Superconductores de Alta Temperatura". The technical assistance of Mrs. Irma Aragón is gratefully acknowledged as well as the many very fruitful discussions with Carmen de Teresa and Pablo de la Mora.

Reference

1. J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189-93.
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Tong, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, X.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
3. C. De Teresa, P. de la Mora and J. Keller, *High Temperature Superconductors*, pp. 275-278, edited by J. Heiras, R.A. Barrio, T. Akachi and J. Tagüena, World Scientific, Singapore (1988); J. Keller, *Physica c* **153-155** (1988) 1321.