

2, 98

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DEL SUPERCONDUCTOR $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

presenta

ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOZ

México, D.F., Enero de 1988.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

Contenido	pagina
CAPITULO I INTRODUCCION	1
CAPITULO II ASPECTOS TEORICOS DE LOS MATERIALES	
SUPERCONDUCTORES	7
II.1 Efecto Meissner	8
II.2 Tipos de superconductores	10
II.3 Estructura cristalina de un superconductor de $HgBa_2Cu_3O_{7-x}$	13
II.4 Transformacion de fase	17
II.5 Efecto de la presencia o ausencia de oxigeno en la superconductividad de alta temperatura critica.	20
II.6 Estructura de las perovskitas	21
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
III.1 Preparacion de la muestra	24
a) Estequiometria	24
b) Molienda	25
c) Reciclado	26
d) Compactacion	27
e) Recocido de sinterizacion	28
f) Reciclado	28
III.2 Medicion de la temperatura critica	30
III.3 Prueba de levitacion magnetica	34
III.4 Preparacion metalografica	35
III.5 Tratamientos termicos	36

CAPITULO IV	RESULTADOS Y DISCUSION	40
	IV.1 Resultados	41
	IV.2 Discusion	52
CAPITULO V	CONCLUSIONES	59
	V.1 Conclusiones	60
	V.2 Observaciones	62
REFERENCIAS		63
INDICE DE FIGURAS		67

CAPITULO I

INTRODUCCION

Existen algunos materiales que al ser enfriados presentan un fenómeno que se conoce como superconductividad, el cual se manifiesta de la siguiente manera: el material superconductor no opone resistencia alguna al paso de la corriente eléctrica, es decir, que en su interior, la dispersión de electrones es nula, y además rechaza las líneas de campo magnético que tratan de atravesarlo; a este rechazo del campo magnético se le conoce como efecto Meissner, el cual es responsable del fenómeno de levitación magnética. Existe una temperatura en la que hay una transición del estado normal del material, al estado superconductor. La transición se da en un intervalo de temperaturas. Hay una temperatura máxima en la que la resistencia del material comienza a disminuir rápidamente (inicio), y una temperatura inferior en la que la resistencia se reduce a cero. A esta última se la conoce como temperatura crítica (T_c).

El fenómeno de superconductividad no es nuevo: se descubrió en 1911 en Holanda por el físico heilero Kamerlingh Onnes al enfriar metales a temperatura de ebullición del helio líquido (4K)⁽¹⁾. Este fue uno de los factores más importantes para que la superconductividad no haya tenido mucha aplicación, ya que el helio líquido es difícil de obtener y requiere de procesos muy elaborados y costosos para mantenerlo en fase líquida. De esa fecha en adelante se inician investigaciones para obtener materiales que tengan temperaturas críticas más elevadas, experimentando con metales y aleaciones.

El avance de esas investigaciones fué muy lento, ya que hasta 1941 se encontraron aleaciones de niobio que presentaban temperatura crítica de 15 K⁽²⁾. Algunos años mas tarde (al rededor de 1950) surge una teoria de tipo fenomenologico desarrollada por Ginzburg y Landau utilizando una funcion de onda como parametro de orden para los electrones de conduccion; con principios variacionales y expandiendo la energia libre en potencias de dicha funcion de onda, obtienen una ecuación diferencial análoga a la ecuacion de Schrödinger para una partícula libre pero con un término no lineal; a partir de esta teoria, predicen que la transición superconductorera es de segundo orden, salvo en algunos casos en los que es de primer orden; ademas rescata los importantes resultados obtenidos años antes por London, quien encontrara las ecuaciones que expresan la longitud de penetración del campo magnetico en el material superconductor.⁽³²⁾

En 1957, los físicos J.Bardeen, L.N. Cooper y J.R.Schrieffer desarrollaron un modelo teórico para explicar la superconductividad⁽⁹⁾. Esta teoria es conocida como la teoria BCS y se refiere a que los electrones libres responsables de la conduccion eléctrica en un superconductor interactuan con los átomos de la red cristalina del mismo. Bajo la condición de mantener el material por debajo de la temperatura crítica, esta interacción con los átomos produce una debil atracción entre pares de electrones mediada por modos vibracionales de la red (fonones), lo cual estaba de acuerdo con lo mostrado por Frölich en 1950, que la interacción electrón-fonón da lugar a un acoplamiento entre pares de electrones. Esto es, que los pares electrónicos se

comportan como una unidad de tal forma que sus espines son opuestos y que el momento angular total es cero.

Para 1971 los superconductores de temperatura crítica más alta eran aleaciones de niobio-aluminio y de niobio-germanio que alcanzaban la transición a 23 K⁽²⁾. Esta temperatura ya era lo suficientemente grande como para efectuar desarrollos tecnológicos importantes que de alguna manera ofrecieran ventajas económicas, como los potentes imanes superconductores que son capaces de producir campos magnéticos muy intensos, necesarios para los aceleradores de altas energías, y en dispositivos de resonancia magnética nuclear, usados en medicina para producir imágenes nítidas de tejidos vivos.

En 1973 John Gabor obtuvo superconductividad en capas delgadas de Nb₃Ge a 23.2 K⁽⁴⁾. Se creía que en estos materiales se podría alcanzar una mayor temperatura crítica, pero A. Brayinsky comprobó que en los materiales A15 no se puede elevar mucho la temperatura de transición (un material A15 es el que tiene una estructura del tipo beta-tungsteno. Los superconductores A15 son principalmente compuestos de Nb₃X o V₃X, en donde X es un metal de transición)⁽⁴⁾.

En 1973 D. Johnston descubre superconductividad en LiLi₂O₄ a temperatura superior a 15.7 K⁽⁴⁾; en 1975 A. Sleight descubre superconductividad en BaPb_{1-x}Bi_xO₃ a temperatura arriba de 13 K⁽⁵⁾. Estos descubrimientos no elevaron el valor más grande de temperatura crítica entonces conocida, ni tuvieron efecto entre las teorías de superconductividad. Pero estos óxidos mostraron algunas características anómalas, la más notable se manifestó

cuando la temperatura critica fue mucho mayor que la que los expertos hubieran esperado, en base a la densidad de electrones que se tenia⁵. Investigaciones posteriores mostraron que la más alta temperatura critica en el sistema $\text{BaFb}_{1-x}\text{BiO}_x$ es obtenida para valores de x en los cuales el estado fundamental es muy cercano al de un metal de transición⁵. Esta propiedad que parecia extremadamente enredosa cuando esto se vio a la luz del conocimiento empirico, ya que la T_c para superconductividad en semiconductores se incrementaba con el aumento en la densidad de electrones.

Algunos años despues Muller y Bednorz deciden comenzar una serie de investigaciones olvidandose de los materiales A15. En septiembre de 1986 publicaron un articulo en el cual reportaron observaciones de superconductividad a 30K en un material de la $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-x/2}$ ⁶. Este es un material multitasico, en donde la fase superconductora es de La_2CuO_4 . Para antes de que terminara el año hubo tres reportes diferentes en los que se mencionaban observaciones de superconductividad arriba de 40K, logradas a partir de substituir estroncio por bario en uno de los oxidos estudiados por Bednorz y Muller⁶. También en la ultima semana de diciembre el grupo de Chu de la Universidad de Houston reporto superconductividad a temperaturas superiores a 52K en el sistema BaLaCuO bajo una presion de 12 Kbar⁷. En febrero de 1987, grupos de la Universidad de Alabama en Montaville y la Universidad de Houston dirigidos por Chu habian observado superconductividad a 92K⁷. En marzo se dió a conocer un compuesto completamente esteoico y reproducibile con temperatura de

transición entre 80 y 90 K para el sistema YBaCuO a presión atmosférica. Las investigaciones han seguido llevándose a cabo y aumentándose la T_c de estos óxidos superconductores; para abril se dio a conocer un compuesto de la serie $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ con una temperatura crítica en el intervalo de 90-100 K. Últimamente se han reportado materiales con temperaturas críticas más elevadas ^{10,11}, sin embargo no se han podido reproducir.

A medida que transcurre el tiempo, estos nuevos materiales encontrarán diversas aplicaciones industriales. Sin embargo, antes de que esto ocurra se deben sobrellevar muchos obstáculos. Entre estos están los impuestos por la baja densidad de corriente que admiten, y las pobres propiedades mecánicas de las muestras policristalinas.

Algunos estudios indican que el comportamiento de las muestras policristalinas no está directamente relacionado con las propiedades internas de los monocristales. Por ejemplo, existen algunos reportes donde la densidad de corriente es de algunas ordenes de magnitud más grande en monocristales que en muestras policristalinas ¹².

Para determinar otros tipos de propiedades de estos materiales, existen un gran número de investigaciones que se están llevando a cabo actualmente en todo el mundo. En el presente trabajo se hace un estudio acerca los efectos que causan algunos tratamientos térmicos en el vacío, en atmósferas oxidantes, poniendo de manifiesto la importancia del oxígeno como ingrediente fundamental de los superconductores de alta temperatura crítica.

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS DE LOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES

II.1 Efecto Meissner.

En 1941 los físicos Meissner y Ochsenfeld encontraron que si un material superconductor es enfriado a una temperatura menor que su temperatura crítica y colocado dentro de un campo magnético, cuando ocurre la transición del estado normal al estado superconductor, las líneas del campo aplicado (B_a), son expulsadas del cuerpo superconductor⁽²⁾, como se muestra en la figura 2.1.

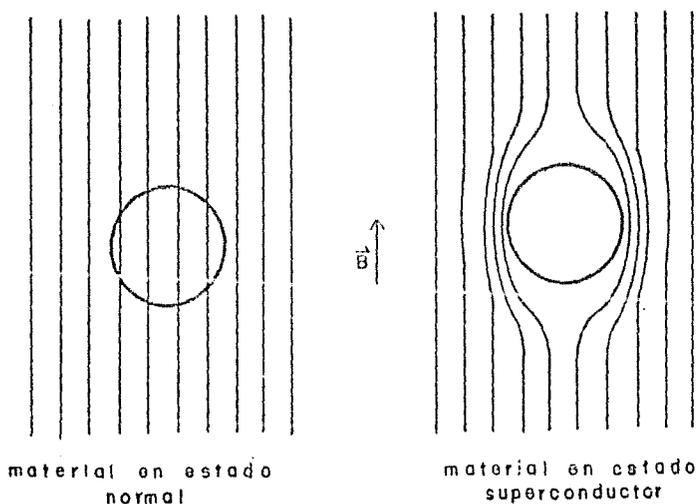


Figura 2.1 Efecto Meissner

Este fenómeno es conocido como efecto Meissner. De esta manera, un cuerpo superconductor dentro de un campo magnético externo se comporta como si en su interior el campo aplicado fuera igual a cero. Cuando se toman especímenes delgados y largos de un material

superconductor con ejes paralelos al campo magnetico. Se obtiene un resultado muy importante.

$$B = B_0 + \mu_0 M = 0 \quad \text{ec. 2.1}$$

i.e.
$$-\mu_0 M = B_0$$

donde M es la magnetizacion y $\mu_0 = 4\pi$.

Este resultado no puede ser derivado a partir de la caracterización de que un material superconductor es aquel que presenta resistividad cero. Ya que a partir de la ley de Ohm $E = \rho j$ (en donde E = campo electrico; ρ = resistividad; y j = densidad de corriente) y sabiendo que en el estado superconductor, ρ es igual a cero, y j tiene un valor definido, E sera igual a cero. Dado que dB/dt es proporcional a E, y como $E=0$, $dB/dt = 0$. Esto solamente indica que el flujo magnetico en el estado superconductor se mantiene constante. Por otra parte, mediante el efecto Meissner se puede determinar que el material tiene un comportamiento completamente diamagnetico en el estado superconductor además de que el flujo es constante.

Partiendo del hecho de tener un conductor perfecto en presencia de un campo electrico y de las ecuaciones de Maxwell se llega a una expresion en la que los cambios en la densidad de flujo magnetico decaen exponencialmente al entrar en el material, pero como en el interior de éste el campo magnetico debe ser nulo (efecto Meissner), se obtiene que:

$$B = \frac{-m}{ne^2} \nabla \times J \quad \text{ec. 2.2}$$

y

$$J = \frac{ne^2}{m} E \quad \text{ec. 2.3}$$

donde m = masa del electrón, n = número de electrones susceptibles a ser acelerados, y e = carga del electrón, y lo cual representa adecuadamente el efecto Meissner.

A este par de ecuaciones se les conoce como ecuaciones de London, de acuerdo con las cuales es posible definir la "longitud de penetración", que físicamente representa la longitud en la que el campo magnético decae en un factor de $1/e$, obteniéndose como solución en una dimensión:

$$B(x) = B e^{-x/\lambda_0} \quad \text{ec. 2.4}$$

donde

$$\lambda_0 = \frac{\tilde{m}}{\mu_0 ne^2}$$

II.2 Tipos de superconductores.

Cuando se hace una gráfica de la magnetización contra el campo magnético aplicado, para diferentes materiales superconductores, se obtiene que solamente algunos materiales se comportan de acuerdo a la ecuación 2.1, y en general se obtienen dos tipos de gráficas, caracterizando de esta manera dos tipos de superconductores: Los superconductores del tipo I, que son los que se comportan de acuerdo a la ec. 2.1⁽²⁾, y los

superconductores del tipo II, que se comportan de acuerdo con esta ecuación solamente en un pequeño intervalo⁽²⁾.

La gráfica de magnetización contra campo magnético aplicado, para un superconductor del tipo I, presenta un efecto Meissner completo, es decir, diamagnetismo perfecto⁽²⁾.

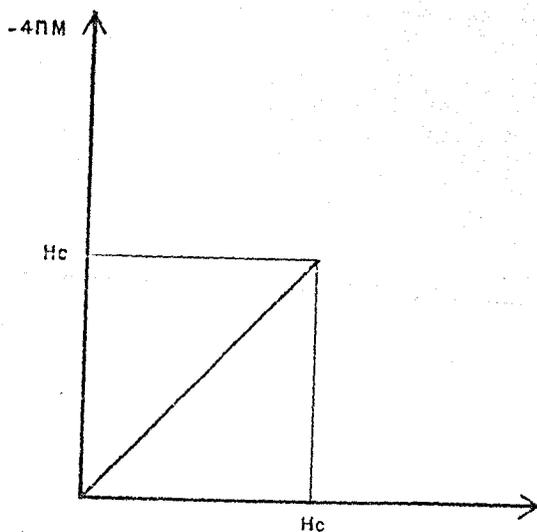


Figura 2.2 Curva de magnetización para un superconductor del tipo I

Notese que el valor negativo de $4\pi M$ es debido al diamagnetismo que se presenta en el efecto Meissner. Si se tratara de magnetismo, ese valor sería positivo.

Cuando se aumenta el campo magnético en el que se encuentra un superconductor, se llega a un valor del campo en el cual el material deja de ser superconductor, para pasar al estado normal. Ese valor del campo es conocido como campo magnético crítico (H_c) y físicamente representa el valor del campo magnético aplicado en el cual las líneas del campo penetran el cuerpo superconductor.

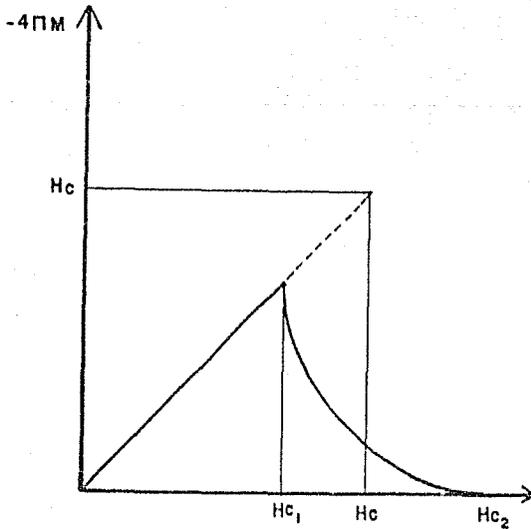


Figura 2.3 Curva de magnetización para un superconductor del tipo II.

La figura 2.3 es la gráfica correspondiente a un superconductor del tipo II. En este caso el flujo magnético comienza a penetrar el cuerpo superconductor para un valor del campo magnético conocido como campo crítico inferior (H_{c1}). A partir de H_{c1} , el material superconductor entra en un estado de transición, el cual termina cuando llega a H_{c2} ; después de este valor, el material se comporta como un conductor normal.

Los superconductores del tipo I son normalmente elementos puros y los superconductores del tipo II normalmente son aleaciones o metales de transición en los que entre los valores críticos del campo magnético H_{c1} y H_{c2} , el efecto Meissner es incompleto⁽⁹⁾.

Se ha encontrado que los nuevos óxidos superconductores presentan una curva de magnetización que corresponde a los superconductores del tipo II⁽²⁾.

II.3 Estructura cristalina de un superconductor de $HfBa_2Cu_3O_{7-x}$.

La estructura cristalina de estos nuevos óxidos superconductores es muy importante. En algunos reportes recientes⁽¹⁴⁻¹⁷⁾, se ha tratado de explicar, mediante diversos métodos la estructura cristalina de estos nuevos óxidos superconductores y en esta sección se hace una recopilación de algunos de esos trabajos.

Desde el descubrimiento de superconductividad en el sistema R-Ba-Cu-O^(13,14) (en donde R es un elemento de tierras raras o de transición) algunos trabajos concernientes a la estructura

cristalina han sido reportados, basandose en difracción de rayos-x en polvos, difracción de electrones y análisis de rayos-x en monocristales.

Beyers y colaboradores⁽¹⁵⁾ reportan una estructura cristalina ortorrómbica con deficiencia de átomos de oxígeno en uno de los planos de cobre entre las capas de los barios, para el sistema YBaCuO. Matheiss y Hamann⁽¹⁶⁾ reportan una estructura ortorrómbica del tipo perovskita con deficiencias de oxígeno.

Recientemente Okamura y colaboradores⁽¹⁴⁾ han obtenido monocristales en los cuales han encontrado una estructura cristalina del tipo perovskita que puede ser ortorrómbica con parámetros de red : $a = 3.87 \text{ \AA}$, $b = 3.869 \text{ \AA}$ y $c = 11.715 \text{ \AA}$, o tetragonal con parámetros : $a = 3.8693 \text{ \AA}$ y $c = 11.715 \text{ \AA}$, para el sistema YBaCuO; la deficiencia de oxígeno fue determinada en los planos de cobre que se encuentran entre las capas de bario.

La técnica más difícil de manejar es la que hace uso de monocristales, ya que los cristales de las muestras superconductoras, son muy pequeños y alcanzan apenas unas cuantas micras de longitud.

La celda unitaria encontrada por Kohara y colaboradores⁽¹⁷⁾ para la estructura cristalina ortorrómbica del tipo perovskita para el sistema HoBaCuO se muestra en la figura 2.4.

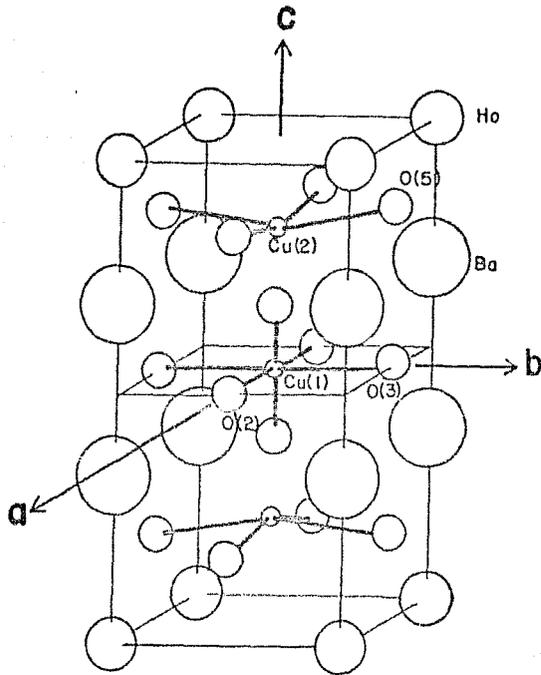


Figura 2.4 Celda unitaria ortorr6mbica
para $\text{HoBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$.

Para cada celda unitaria de esta estructura cristalina ortorr6mbica, existen vacancias de oxigeno que pueden localizarse en los sitios de O(2) o de O(3).

Los 6tomos de holmio se encuentran ocupando las esquinas de la celda unitaria, quedando colocados entre los planos que forman los 6tomos de cobre y oxigeno.

Los 6tomos de Curo est6n rodeados hexah6dricamente por los 6tomos de oxigeno que se encuentran en el eje principal de la

celda. La distancia de unión de los átomos Cu-O es menor que la distancia de unión promedio para los enlaces ordinarios Cu-O.

En el eje principal de la celda unitaria se encuentra una secuencia de átomos de O-Cu-O, de donde se puede observar que los átomos de cobre únicamente ocupan sitios sobre el eje principal de la misma, mientras que los átomos de oxígeno ocupan sitios tanto en el eje principal como en las caras. En las aristas de la celda se presenta una serie de átomos de Ho-Ba-Ba-Ho y en las caras únicamente existen átomos de oxígeno o una secuencia de átomo de oxígeno-vacancia de oxígeno, dependiendo de la cara que se esté considerando.

Para una red cristalina como la propuesta para los óxidos superconductores, se pueden considerar dos modelos que expliquen la distorsión de la celda.⁽¹⁸⁾ En un modelo, la red es ortorrómbica con un sitio vacante de oxígeno, que puede estar localizado en O_{2a} o en O_{2b}, en donde estos sitios se encuentran en una relación de distorsión de 90°. Entonces los átomos de O_{2a} o de O_{2b} pueden ocasionar la misma distorsión individual en la red cristalina. Si en este modelo de estructura ortorrómbica, los parámetros de red, a y b, fueran iguales, existiría una pequeña diferencia de energía en el cristal que originaría la distorsión de la red, ocasionando con esto que los parámetros a y b variaran sus magnitudes y quedarán con tamaños diferentes, provocando con esto una transformación de fase tetragonal, en donde a y b son iguales, a ortorrómbica, en donde a y b son diferentes.

El otro modelo se basa en una estructura perfecta de tipo perovskita ($\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$), con una simetría tetragonal⁽¹⁹⁾. En

este caso, debido al balance de cargas, algunos átomos de oxígeno deben perder union con el cristal, formandose facilmente vacancias en estos sitios de oxígeno. Considerando que la tendencia a salir del cristal es mayor para los átomos de oxígeno que se encuentran entre los planos de bario, debido a que la distancia de union Cu-O es mayor en ese plano, y que tiene la misma probabilidad de salir del cristal un átomo de O_{\square} que uno de O_{\square} , para dar origen a un sitio vacante en esa posición, obtendremos la transformación de fase tetragonal a ortorrómbica ocasionada por las vacancias de oxígeno en los mismos sitios que en el modelo anterior. De esta forma si se hace un análisis de rayos-x se obtendrá el mismo patrón de difracción para los dos modelos⁽¹⁸⁾.

II.4 Transformación de fase.

Recientemente se ha podido determinar la estructura cristalina de los nuevos óxidos superconductores de alta temperatura crítica, usando métodos de difracción de rayos-x en monocristales^(14,25) y por el método de difracción de rayos-x para polvos^(19,20). A través de estas investigaciones se ha podido determinar que la fase responsable de la superconductividad en estos óxidos, es la fase ortorrómbica con vacancias de oxígeno en el plano de cobre que se encuentra entre los planos de bario. Sin embargo, una fase tetragonal es frecuentemente encontrada a temperatura ambiente. Se ha encontrado también que la cantidad de esta fase tetragonal este relacionada con la cantidad de oxígeno presente en la red cristalina, y con el tratamiento térmico al

cual ha sido sometida la muestra⁽²⁴⁾. También se ha encontrado que esta fase tetragonal se encuentra presente en mayor proporción cuando la muestra se lleva a una temperatura alta (900°C) y se enfria rápidamente, como en el caso de un temple⁽²⁷⁾. Por esta razón se puede decir que la fase tetragonal es una fase estable a altas temperaturas, y que la fase ortorrómbica es una fase estable a temperaturas bajas (25°C). Esto nos conduce a la conclusión de que existe una transformación de la fase tetragonal a la fase ortorrómbica, entre 900°C y la temperatura ambiente⁽²⁹⁾.

Cuando se va a preparar una muestra superconductor, se mezclan y se muelen exhaustivamente los óxidos, CuO y Ho₂O₃, y carbonato de bario (BaCO₃) en forma de polvo, para que se lleve a cabo una reacción que tiene como resultado un compuesto superconductor de alta temperatura crítica.



Esta reacción necesita una temperatura al rededor de 900°C. Pero a esa temperatura la fase que se forma es la fase tetragonal, que no es superconductor (de 95 K). Esa es la razón por la que no se puede formar directamente la fase ortorrómbica a partir de los óxidos metálicos.

La energía necesaria para llevar a cabo la reacción sería mucho mayor que la energía proporcionada a la temperatura baja, en la cual se forma la fase ortorrómbica.

Una vez que se ha formado la fase de alta temperatura (la fase tetragonal), la muestra se encuentra a 900°C y por lo tanto

hay que dejar enfriar lentamente la muestra, para dar tiempo a que se forme la fase ortorrómbica a partir de la fase tetragonal.

En este intervalo de temperatura, ocurrirá la transformación de fase debido a la distorsión de la red cristalina ocasionada por la máxima ganancia de oxígeno, la cual ocurre alrededor de los 530°C ⁽²⁶⁾ y por la pérdida y desordenación de vacancias en los sitios anteriormente citados.

A partir de estudios de difracción de rayos-x en monocristales⁽²⁴⁾ y por un método de difracción de rayos-x combinado con un método termogravimétrico⁽²³⁾ se ha podido determinar la temperatura de transformación de la fase tetragonal a la fase ortorrómbica de sistemas superconductores del tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{7-y}$.

El primer método consiste en un estudio de difracción de rayos-x usando una cámara de precisión, que trabaja a altas temperaturas, y por medio de la cual es posible determinar los parámetros de red de la celda unitaria de la fase ortorrómbica; se aumenta la temperatura hasta observar que los parámetros de red a y b que originalmente eran distintos, se igualen, para entonces obtener la fase tetragonal, y con ello la temperatura de transformación ortorrómbica - tetragonal.

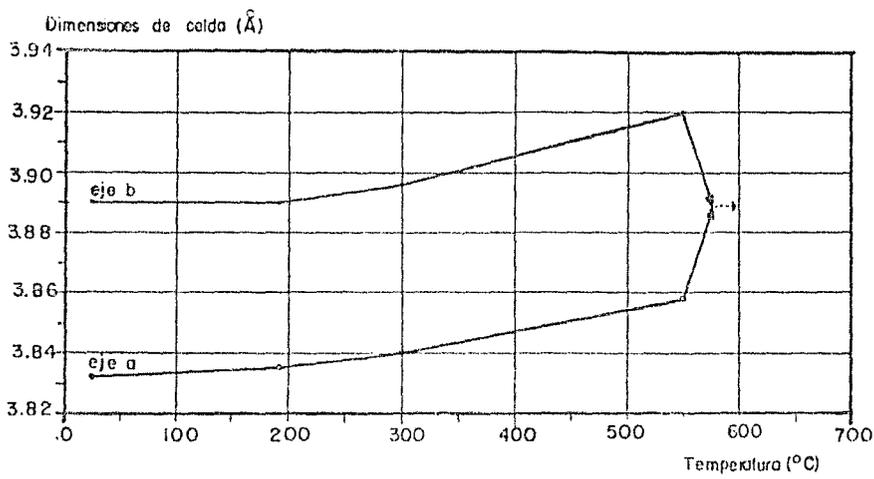


Figura 2.5

La temperatura determinada para este sistema es de $575^{\circ}\text{C}^{(29)}$, y para algunos otros sistemas del mismo tipo perovskita es aproximadamente igual.

11.5 Efecto de la presencia o ausencia de oxígeno en la superconductividad de alta temperatura crítica.

Las propiedades de superconductividad en cada una de las fases anteriormente citadas son atribuidas a la formación o pérdida de una "cadena" unidimensional de átomos de oxígeno y cobre entre los planos de bario, la cual se ha encontrado que es condición necesaria para que se manifieste la alta T_c .^(27,28,30)

Una pequeña diferencia en el arreglo de los átomos de oxígeno en estas estructuras cristalinas provoca efectos muy significativos en la superconductividad, de donde se establece que

el contenido del mismo es un parámetro vital en la preparación de un superconductor de alta T_c ⁽²⁷⁾.

Según Beyers y colaboradores⁽²⁸⁾, al obtener una máxima ordenación en las vacancias de oxígeno se tendrán mejores propiedades superconductoras y obtienen que la T_c varía con el contenido de oxígeno en una muestra en particular. Establecen entonces que cambios en el contenido de oxígeno provocan, en primera instancia, cambios en las ocupaciones de estos en el plano de cobre, entre los planos de bario, es decir, que la perfección de la "cadena" de CuO_2 creada por el ordenamiento de las vacancias de oxígeno es crítica para la obtención de una alta T_c .

Por otra parte, por medio de análisis termogravimétricos en flujo de oxígeno, se ha podido determinar una absorción apreciable de oxígeno arriba de 400°C , indicando una movilidad significativa de éste en la estructura por encima de dicha temperatura; la cantidad máxima de oxígeno se absorbe al rededor de los 530°C , con una pérdida de 0.5 oxígenos por celda unitaria a temperaturas mayores.⁽²⁸⁾

II.6 Estructura de las perovskitas.

A lo largo de este trabajo, se habla mucho acerca de que estos materiales superconductores poseen una estructura parecida a la de una perovskita, pero con deficiencia de oxígeno.

Las perovskitas tienen una estructura de tipo tetragonal perfecta y tienen una estequiometría de la forma ABX_3 . Se dice que estos óxidos superconductores tienden a una estructura tetragonal

perfecta, cuando poseen una estequiometria de tipo $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.
 Entonces, si se toma tres veces la estequiometria de la forma
 clásica ABX_3 , se obtendra la estequiometria $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}_9$, en donde:

$$3\text{A} = \text{Ho} + 2\text{Ba}$$

$$3\text{B} = 3\text{Cu}$$

$$9\text{X} = 9\text{O}$$

La figura 2.6 muestra la estructura resultante de la union de
 las tres estructuras del tipo perovskita.

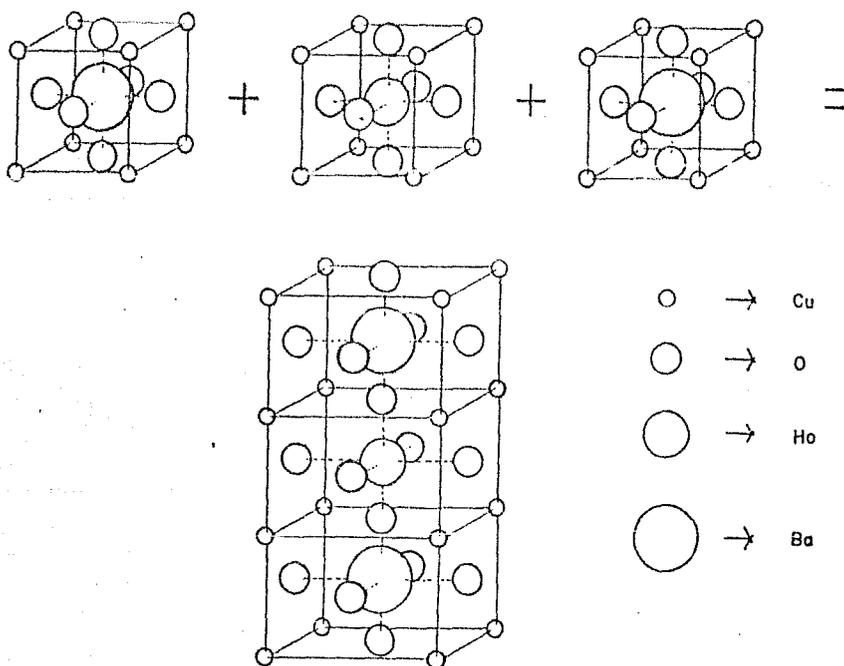


Figura 2.6 Estructuras del tipo perovskita

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Preparación de la muestra

a) Estequiometría.-

La muestra superconductor de alta temperatura crítica se preparó a partir de carbonato de bario, y de óxidos de cobre y holmio, realizando los cálculos correspondientes para obtener la relación estequiométrica $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Entonces, de acuerdo con la reacción



se requieren los siguientes porcentajes para obtener la estequiometría deseada en el compuesto resultante:

Oxido	% en masa
Ho_2O_3	22.98
BaCO_3	48.01
CuO	29.01

También se preparó una muestra con óxido de itrio en lugar de óxido de holmio, y, de acuerdo con la reacción



se requieren los siguientes porcentajes para obtener la estequiometría deseada:

Oxido	% en masa
Y_2O_3	15.13
$BaCO_3$	52.90
CuO	31.97

b) Molienda.-

Una vez que se han pesado y mezclado los polvos, son sometidos a una molienda en un molino de ágata automático (fig. 3.1).

El tiempo necesario para que la mezcla se homogenice y se muele es de aproximadamente 20 minutos. Con ese tipo de molino y con ese tiempo, la mezcla alcanza un tamaño de partícula de 5 μm .

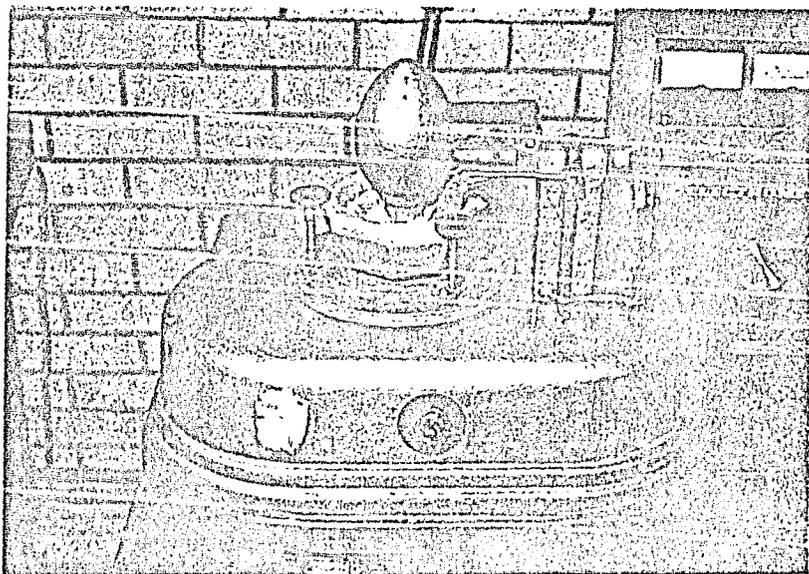


Figura 3.1 Molino automático de ágata.

c) Recocido.-

Cuando la muestra ha sido perfectamente molida y homogenizada al máximo permisible, se hace un recocido de polvos en un horno de cuarzo (fig. 3.2).

El horno consta de dos tubos de cuarzo de diferentes diámetros, uno de ellos, que es el mas largo, está colocado dentro del otro. En la parte central el tubo exterior tiene enrollada una resistencia de kantal y después, se encuentra recubierto por un material refractario (fibra de vidrio); entre los dos tubos (al centro del horno) está colocado un termopar de chromel-alumel, por medio del cual se tiene un control de la temperatura mediante un multimetro digital. Los tubos se encuentran sobre una base de ladrillo refractario. La corriente que circula através de la resistencia se controla con un variac, y con esto, se puede modificar la temperatura del horno.

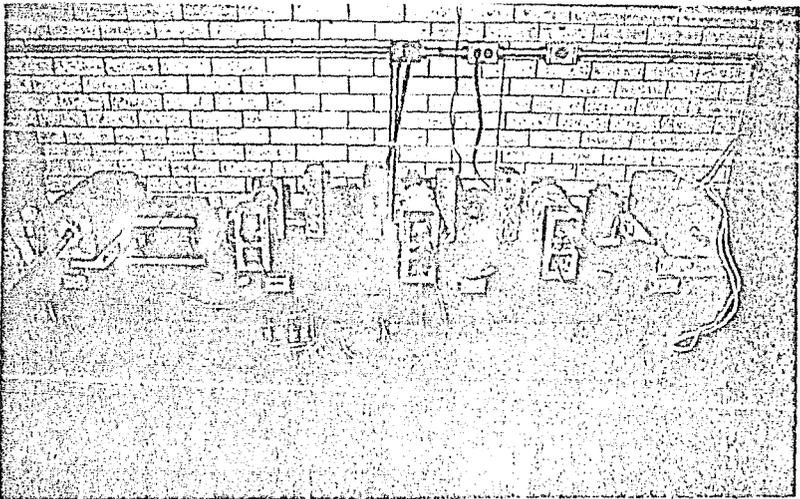


Figura 3.2 Horno de cuarzo.

El recocido de los polvos es de 24 hrs. a una temperatura de 890°C en aire y a presión atmosférica.

d) Compactación.-

La compactación se lleva a cabo en una prensa hidráulica a una presión de 6.89×10^7 Pa, durante un tiempo aproximado de 30 minutos a temperatura ambiente.

La compactadora consta de un dispositivo hidráulico, por medio del cual, se proporciona presión al sistema; de un cilindro hueco, dentro del cual se colocan los polvos provenientes de la molienda; además consta de un émbolo, que es el que presiona los polvos dentro del cilindro, cuyo diámetro es de 1.27 cm. (fig. 3.3).

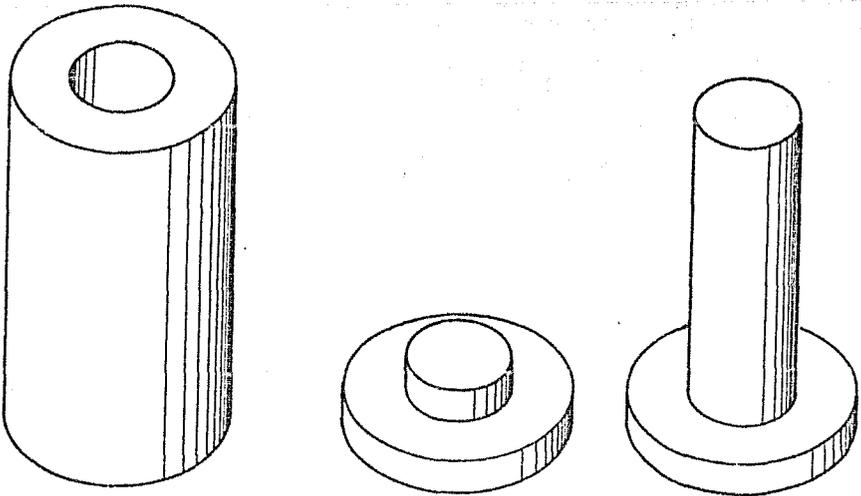


Figura 3.3 Cilindro y émbolo de compactación.

e) Recocido de sinterización.-

El recocido de sinterización de los comprimidos se efectúa en el mismo horno que los polvos. En este caso, el tratamiento térmico se realiza durante un tiempo de 1 hora a la temperatura de 930°C en aire y a presión atmosférica. La pastilla se coloca sobre una laminilla de platino ó alumina para evitar que reaccione con el tubo de cuarzo del horno.

Después de este sinterizado, la pastilla debe dejarse enfriar lentamente en el horno para que la transformación de fase pueda llevarse a cabo al máximo. La velocidad de enfriamiento utilizada es de aproximadamente de 360°C/hr. ; ó se puede llevar la muestra a 600°C , que es una temperatura muy cercana a la temperatura de transformación de fase, y dejarla de 15 a 20 minutos, seguido de un enfriamiento en el horno hasta temperatura ambiente.

Se enfria lentamente para dar tiempo a que el oxígeno se difunda en la red cristalina, ocurra un ordenamiento máximo de las vacancias de oxígeno y se logre la transformación de fase.

f) Reciclado.-

Si el proceso anteriormente descrito fallara, se repetiría de acuerdo al siguiente diagrama de flujo, hasta que la pastilla presente el fenómeno de levitación magnética causado por el efecto Meissner a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).

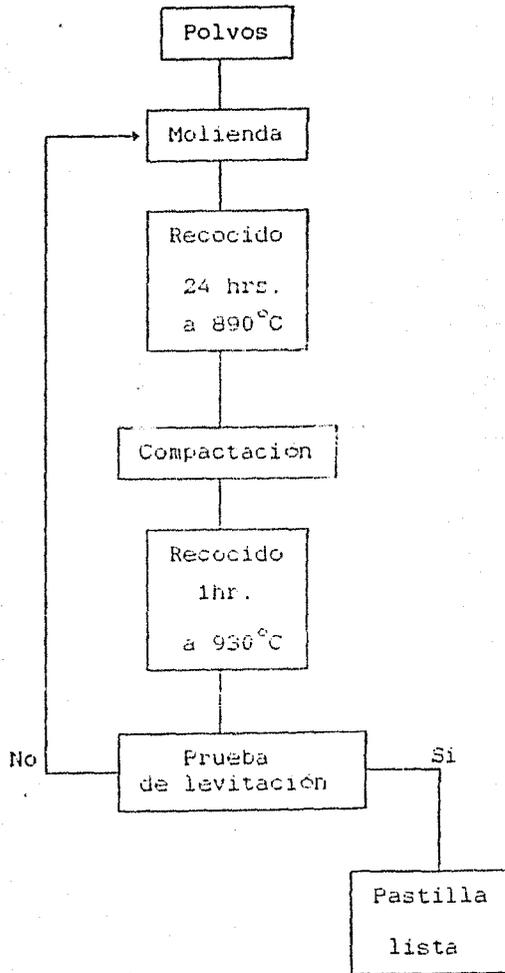


Figura 3.4 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de la muestra.

III.2 Medición de la temperatura crítica.

La determinación de la temperatura crítica del material superconductor se hace en un dispositivo que consta de un dedo frío, donde se coloca la muestra para ser medida. Este, a su vez, se encuentra colocado dentro de una cámara de vacío (figura 3.5), en la cual se logra un vacío de aproximadamente 10^{-3} torr mediante una bomba mecánica (se hace vacío para evitar que la humedad del ambiente se condense sobre la muestra provocando con esto algún corto o que el agua presente afecte al superconductor). Con un compresor de helio de ciclo cerrado se enfría el dedo frío hasta cerca de la temperatura de ebullición del helio.

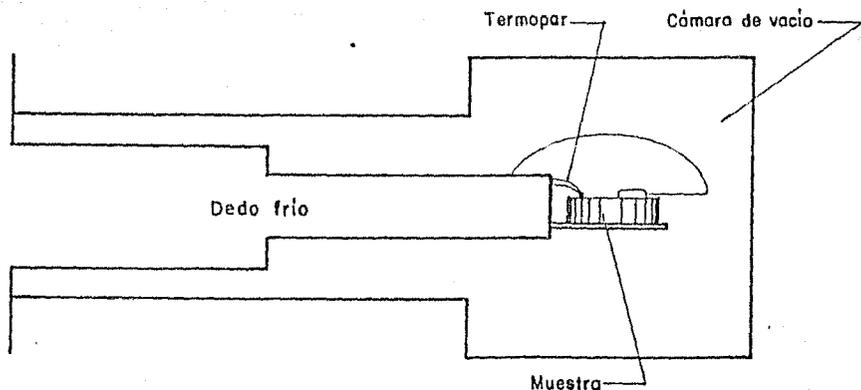


Figura 3.5 Dedo frío
y cámara de vacío.

La resistividad eléctrica se mide con el método de las cuatro puntas, el cual consiste en pegar cuatro alambres de cobre (de calibre 42) a una pastilla superconductor, como se muestra en la figura 3.6. La unión de los alambres a la pastilla se hace por medio de pintura de coloide de plata. Para poder pegar los alambres a la pastilla y estar seguros de tener un buen contacto, se lijan los extremos de los alambres, para quitar el esmalte que traen de protección; el tiempo de secado de la pintura de plata es de 10 a 15 minutos, pero hay que aplicar varias capas de pintura para obtener una buena unión y asegurar un buen contacto, ya que durante el enfriamiento, el material superconductor se contrae y se pueden despegar los alambres. Es conveniente hacer un pequeño dobléz en la punta de los alambres para que tengan una mejor unión con la superficie de la pastilla superconductor.

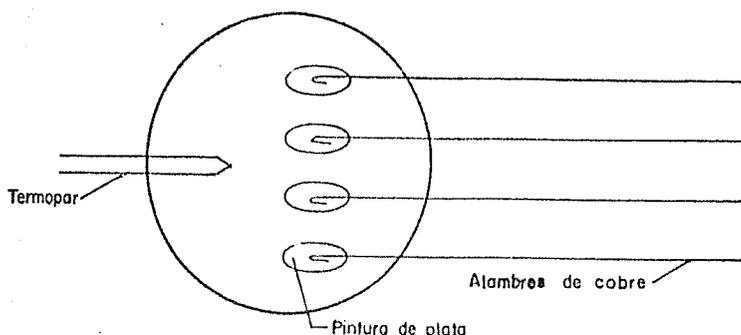


Figura 3.6 Método de las cuatro puntas.

Cuando la pintura ha secado completamente, se coloca la pastilla sobre la placa del dedo frío, pegándola con una grasa marca "Cryocon" que es buena conductora térmica. Sobre la muestra se coloca un termopar de chromel-alumel de tal forma que haga contacto con el material para garantizar que la temperatura que se mide es la de la pastilla superconductora. Además, la pastilla se fija con cinta de teflon y encima con cinta de aislar. Una vez que la pastilla se encuentra lista, se conectan los alambres a la fuente de poder y al adquisidor de datos, se hace vacío y se comienza a enfriar.

Por los alambres de los extremos se hace pasar una corriente eléctrica, que proviene de una fuente de poder con capacidad de 0 a 100 mA, y en los alambres del centro se mide el voltaje. A medida que la temperatura disminuye, los valores del voltaje se almacenan, por medio de un adquisidor de datos modelo HP-3497-A, en una computadora Hewlett Packard HP-216. donde, por medio de la ley de Ohm, se obtiene la medición térmica y el valor de la resistencia. Cuando el dedo frío baja a una temperatura de 20 K aproximadamente, la computadora tiene los datos de los voltajes, que contienen las medidas de las resistencias, de las temperaturas y del tiempo. Con los datos obtenidos y por medio de un programa⁽²⁶⁾ la computadora construye gráficas de voltaje vs. tiempo, de voltaje vs. temperatura kelvin, de resistencia vs. temperatura kelvin, etc.. En estas gráficas se pueden determinar directamente diversos puntos de interés, como el valor de la temperatura a la cual la resistencia comienza a disminuir rápidamente, o el valor de la temperatura a la cual la resistencia

se hace cero.

El enfriamiento de la muestra se lleva a cabo desde la temperatura ambiente, hasta 10 ó 15 K, y el proceso inverso también se efectúa, para corroborar la medición de la temperatura de transición.

La figura 3.7 muestra un diagrama completo del equipo que es usado para determinar la temperatura de transición del material superconductor.

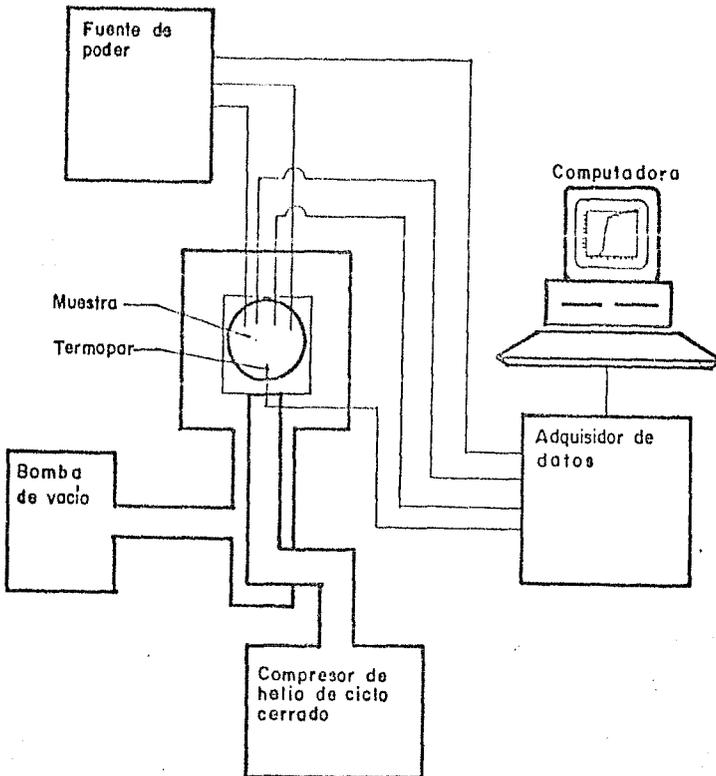


Figura 3.7 Equipo para determinar T_c

Para determinar la temperatura crítica de los superconductores, además es necesario medir la magnetización que estos materiales presentan al encontrarse en un campo magnético, y se obtendrían gráficas de la forma siguiente:

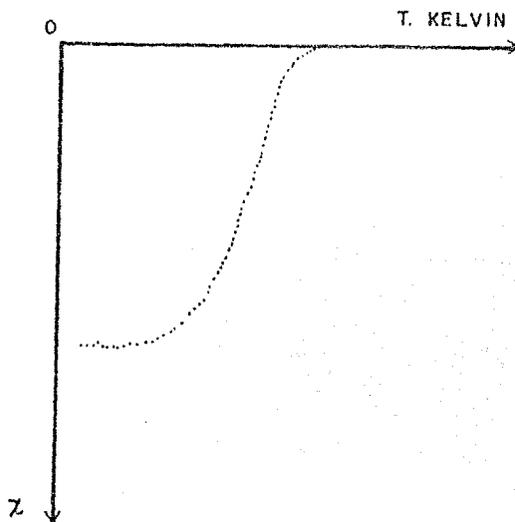


Figura 3.8 Magnetización vs. temperatura

III.3 Prueba de levitación magnética.

La prueba de levitación magnética se puede efectuar antes o después de la medición de T_c (aunque es preferible hacerla después para no exponer la muestra a la humedad). Se introduce la pastilla en una cajita de petri que contiene nitrógeno líquido y se espera unos segundos hasta que todo el material se enfríe (a 77 K); una vez que el nitrógeno que rodea a la muestra deja de hervir, se coloca un pequeño imán sobre la pastilla y se observa si levita o no, es decir, si presenta el efecto Meissner.

III.4 Preparación metalográfica.

Una vez que se ha determinado la temperatura de transición de la pastilla superconductor, se procede a hacer la metalografía correspondiente. La preparación de la muestra comienza con un pulido en lija 400, hasta obtener una superficie plana y sin marcas del sinterizado. Después, se pule con una lija 600, para eliminar al máximo las rayas producidas por la lija 400. Cuando se tiene una superficie completamente lisa y sin rayas gruesas en lija 600, se pasa a otra pulidora. Esta pulidora es automática y utiliza un paño fino que contiene alumina de una micra. Posteriormente se pule en otro paño con alumina de 0.3 micras. Al final del tratamiento de pulido, se pueden eliminar las rayas pequeñas y delgadas que deja algunas veces la alumina, pasando la muestra por el paño usando únicamente agua. Finalmente, para eliminar los restos de alumina adheridos a la superficie, se introduce la pastilla en un vaso de precipitados con acetona y se coloca en una máquina de limpieza por ultrasonido durante 15 minutos.

Para poder observar la muestra al microscopio no es necesario un ataque químico, pero si se desea se puede hacer con HCl al 3 %

Una vez que se tiene una superficie que puede ser observable al microscopio óptico, se deben obtener algunas micrografías de ella. Para lograr obtener micrografías con buena nitidez y de buena calidad, es recomendable usar luz polarizada, ya que mediante el uso de esta, se pueden definir con mayor claridad tanto los límites de grano como los poros del material. Las

micrografías se obtienen, usando placas de película pancromática de 5x4 pulg., dando un tiempo de exposición de 5 minutos aproximadamente (dependiendo de la intensidad de luz con que se esté trabajando). El proceso de revelado de las micrografías se hace con revelador HC-110, dando un tiempo de revelado de 7 a 8 minutos, agitando a cada minuto, después se pasa a un enjuague al chorro de agua durante 5 minutos, seguido de un tratamiento de fijador. El fijador que se usa es fijador rápido, y las micrografías se mantienen en este durante 5 minutos agitando a cada minuto. El proceso se termina con un enjuague al chorro de agua durante 6 minutos.

Los negativos obtenidos de esta forma se positiván. El tiempo para positivar se determina en función de la cantidad de luz a la que se trabaje. Para revelar los positivos se usa Dectol diluido al 50%, hasta que aparezcan las imágenes de las estructuras en el papel, entonces se enjuaga y se pasa al fijador rápido, que también sirve para papel, durante 2 ó 3 minutos y se termina con un enjuague y un secado.

III.5 Tratamientos térmicos.

Una vez que se tuvo la pastilla del material preparado a partir de holmio perfectamente caracterizada, es decir, que se conocía su temperatura crítica, se tenía su gráfica de resistencia vs temperatura y su metalografía correspondiente, se realizaron diversos tratamientos térmicos con el fin de estudiar el efecto de el recocido de un material superconductor en vacío y en oxígeno.

sin llegar a la temperatura a la cual ocurre la transformación de fase ortorrómbica a tetragonal.

El primer recocido, el cual se hizo en vacío, se realizó en un horno similar al utilizado en la fabricación de la pastilla pero con la diferencia de que en el interior contenía un tubo delgado de acero inoxidable cerrado de un extremo y conectado a una bomba mecánica de vacío (con la que se alcanza un vacío de aproximadamente 10^{-3} torr) del otro extremo; además, se colocó un termopar de chromel-alumel en contacto con el tubo de acero para tener una lectura de la temperatura lo más cercana a la temperatura de la pastilla superconductora. Se recoció a 500°C durante 3.5 horas en esas condiciones y se enfrió lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Cuando el tratamiento se concluyó, se procedió a medir la resistividad de la muestra (como se explicó anteriormente); se obtuvo la correspondiente gráfica de resistencia vs temperatura, su metalografía y se hizo la prueba de levitación.

El segundo tratamiento se realizó en el mismo horno en que se preparó la muestra pero como se requería que se efectuara en una atmósfera oxidante, se colocaron tapones de hule a cada extremo del tubo del horno; dichos tapones se encontraban perforados y por medio de pequeños tubos de vidrio se conectaron con mangueras de plástico. Una de las mangueras se conectó a un manómetro y éste a su vez a un tanque de oxígeno; la otra manguera se introdujo en un recipiente con agua, con el fin de que en el interior del horno hubiera una presión de oxígeno un poco mayor a la atmosférica (fig. 3.9). Se recoció con flujo de oxígeno a 500°C durante 24

horas, seguido de un enfriamiento lento.

Terminado el recocido, se procedió a caracterizar de nuevo la pastilla; es decir, se midió de nuevo la resistividad, se obtuvo su gráfica de resistencia vs temperatura, su metalografía y se hizo la prueba de levitación.

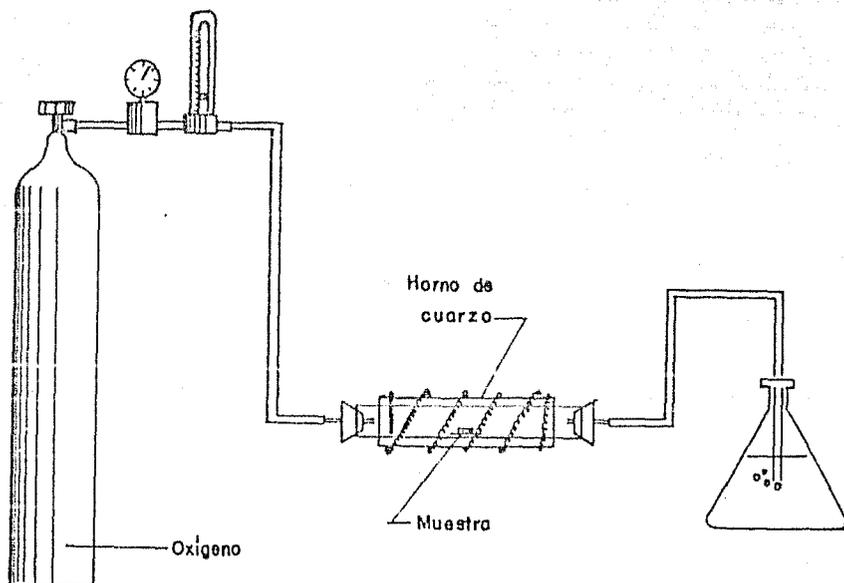


Figura 3.9 Dispositivo de recocido en oxígeno.

Se realizó un segundo recocido con las mismas características que el anterior, es decir, en oxígeno, a 500°C durante otras 24 horas (48 horas en total), caracterizando de nuevo al material después del tratamiento.

Después de estos recocidos, se efectuó todavía otro más, en las mismas condiciones pero ésta vez durante 72 horas (120 hrs. en total) y se midió de nuevo la resistividad, se obtuvo su correspondiente gráfica, su metalografía y se hizo la prueba de levitación magnética.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 Resultados.

Habiendo preparado las pastillas superconductoras con itrio y con holmio, se obtuvieron sus metalografías correspondientes, las cuales se aprecian en las micrografías de las figuras 4.1 (de itrio) y 4.2 (de holmio).

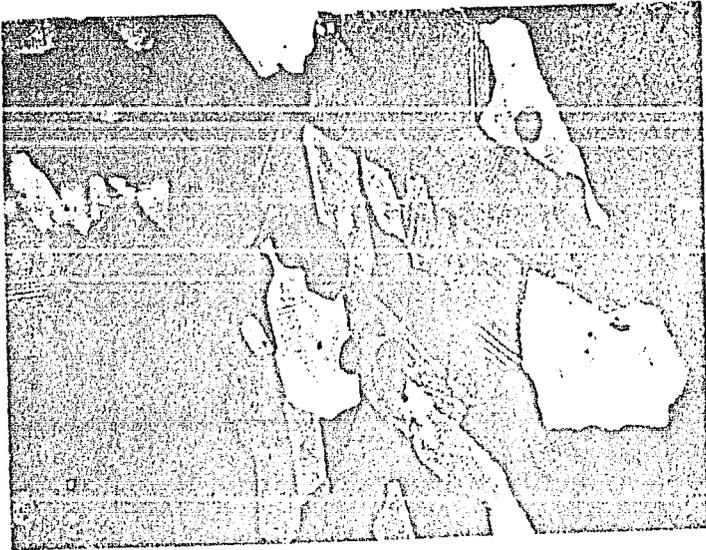


Figura 4.1 Micrografía de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
después de preparado.

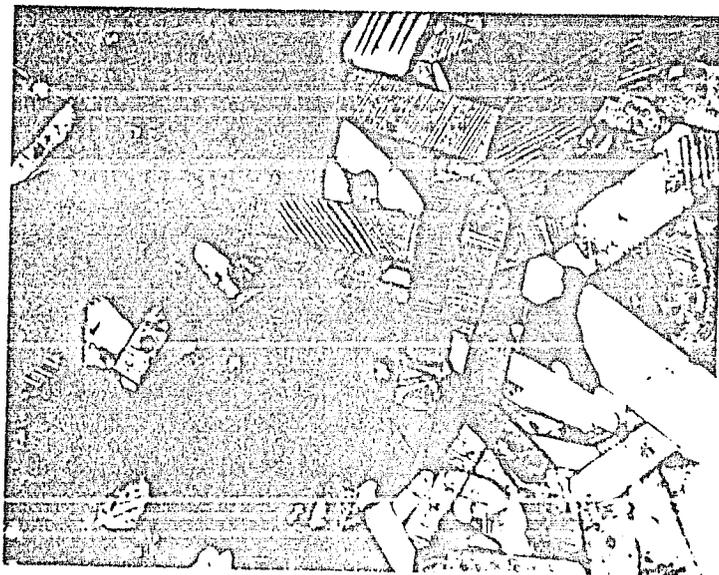


Figura 4.2 Micrografia de $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
despues de preparado.

En las micrografias anteriores, se puede apreciar que ambos materiales presentan una sola fase. En el caso del material preparado con holmio, la estructura está formada por granos, que en su mayoría son de forma rectangular. Los granos presentan una gran cantidad de bandas claras y oscuras, alternadamente (las cuales son paralelas entre si), en distintas direcciones aun dentro de un

mismo grano. En el caso del material preparado con itrio, esos granos son menos rectangulares, es decir, son más "redondeados". También presentan una gran abundancia de las bandas claras y oscuras mencionadas anteriormente, aunque están menos esparcidas.

La temperatura crítica (T_c) presentada por estos materiales después de preparados fue, para la muestra de itrio (1) (fig. 4.3), de 89.2 K y, para la muestra de holmio (2) (fig. 4.4), de 91.7 K.

La muestra preparada con itrio, a pesar de que presentó superconductividad a 89.2 K, no presentó el efecto Meissner ó de levitación magnética a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), mientras que en la muestra preparada a partir de holmio este efecto fue muy notorio.

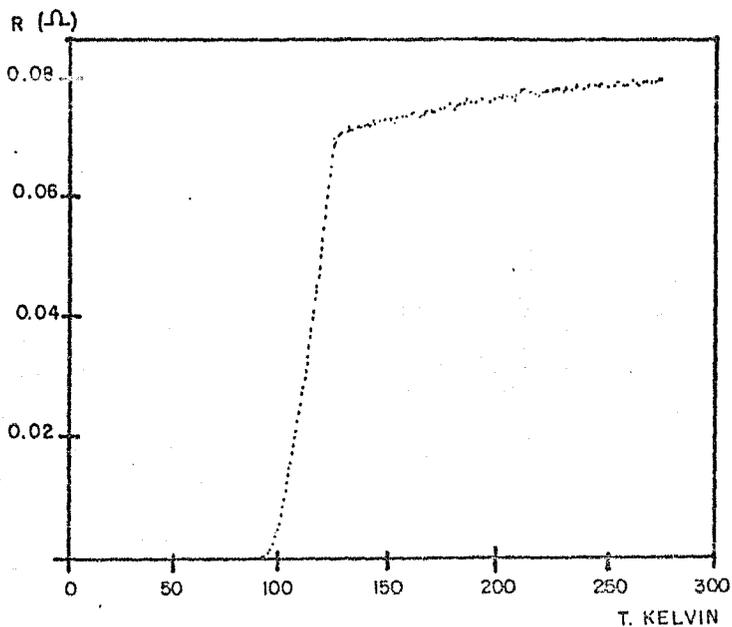


Figura 4.3 Grafica de resistencia vs. temperatura kelvin para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ después de preparado.

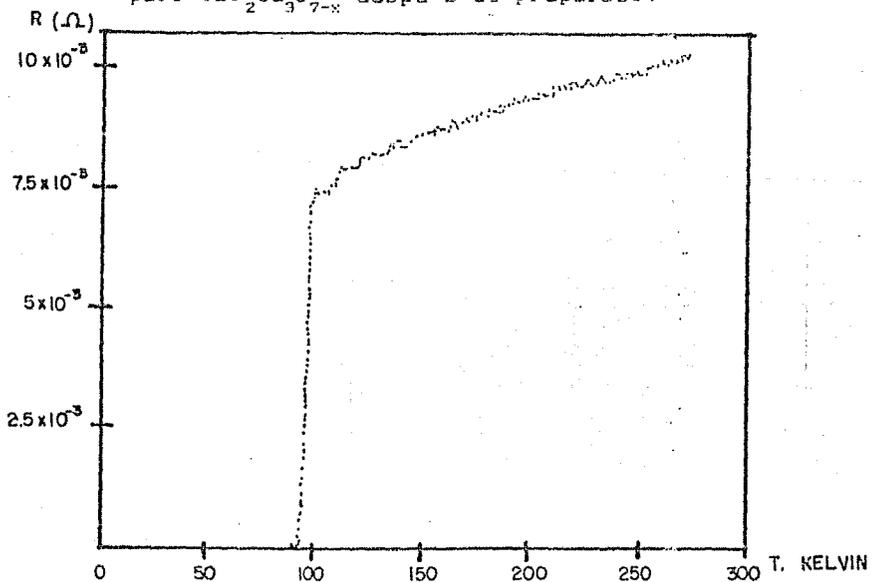


Figura 4.4. Gráfica de resistencia vs. temperatura kelvin para $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ después de preparado.

Después del recocido del material preparado a partir de holmio, el cual se realizó en vacío a 500°C durante 3.5 horas, se obtuvo la gráfica que aparece en la figura 4.5, donde el inicio se presenta en una temperatura de 82 K, con una resistencia de 0.579 ohms, y una temperatura crítica de 30 K; la transición (ΔT) entre el inicio y T_c es de 52 K y es un tanto irregular. Se puede apreciar, además, que la parte de la curva que se encuentra a la derecha del inicio presenta ahora una pendiente típica de un material semiconductor⁽³⁴⁾, es decir, que el material se comporta como si fuese un semiconductor en el intervalo entre la temperatura ambiente y la temperatura donde comienza la transición al estado superconductor.

Después de este tratamiento, la pastilla no presentó el efecto de levitación magnética, al menos a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).

En la micrografía que aparece en la figura 4.6, puede observarse que la estructura del material se mantuvo esencialmente igual que antes de efectuar el recocido, con la única diferencia de que los granos crecieron un poco, lo cual pudo deberse al tratamiento térmico.

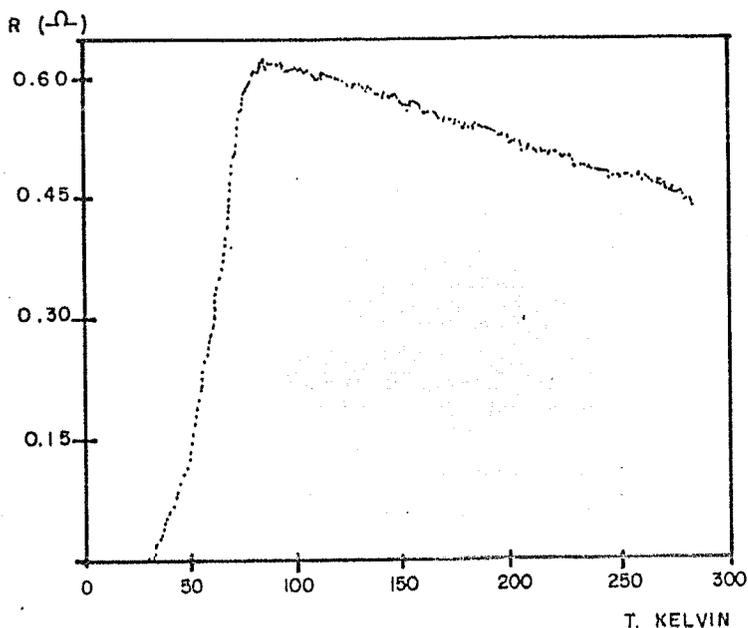


Figura 4.5 Gráfica de resistencia vs temperatura después del recocido en vacío a 500°C durante 3.5 hrs.

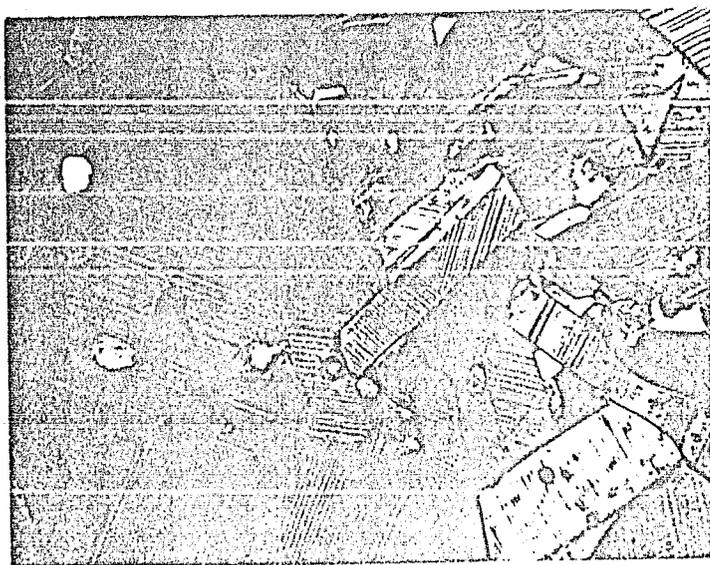


Figura 4.6 Micrografía después del recocido en vacío a 500°C durante 3.5 horas.

Después del primer recocido en oxígeno, a 500°C durante 24 horas, la gráfica obtenida es la que aparece en la figura 4.7, donde el inicio se presenta en 98 K con una resistencia de 0.189 ohms; la T_c se presenta en 31.3 K y ΔT es de 66.7 K. La transición al estado superconductor presenta algunas irregularidades; se trata de una pequeña caída brusca, que si se prolongara hasta el eje de la temperatura caería arriba de los 90 K (como en el estado inicial), seguida de una curva deformada, por una pequeña protuberancia, que desciende suavemente hasta hacerse cero en 31.3 K. Por otro lado, la parte de la curva que se encuentra a la derecha del inicio siguió presentando un comportamiento semiconductor, aunque menos pronunciado que el obtenido después del recocido en vacío.

Al término de este tratamiento, el material recuperó el efecto de levitación magnética perdido con el recocido al vacío.

La estructura de la pastilla permaneció prácticamente igual que inicialmente y que después del recocido en vacío. Como puede apreciarse en la micrografía de la figura 4.8. El "bandeado" del interior de los granos permaneció invariable.

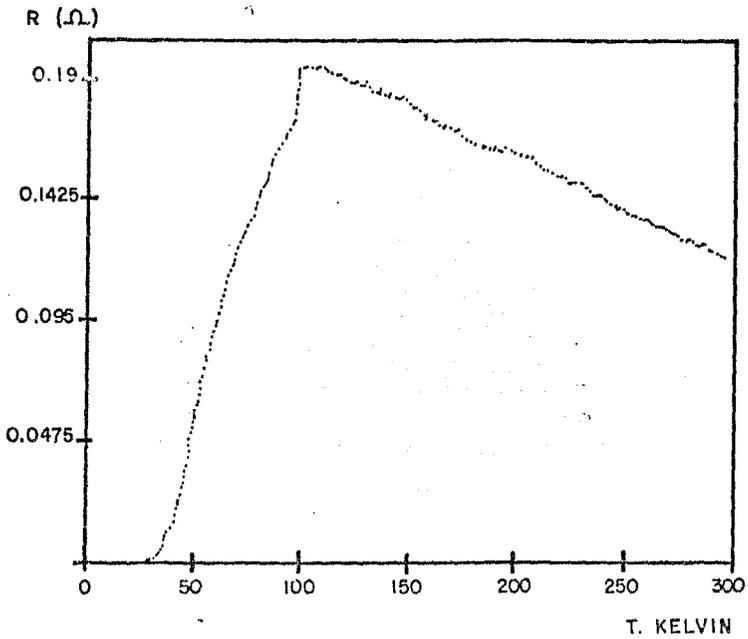


Figura 4.7 Grafica de resistencia vs temperatura después del recocido en oxígeno a 500°C durante 24 horas.

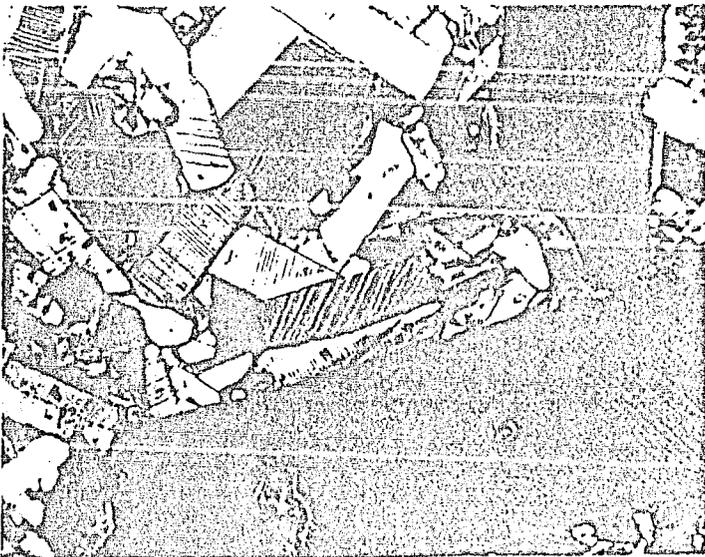


Figura 4.8 Micrografía después del recocido en oxígeno a 500°C durante 24 horas.

El siguiente tratamiento fue el recocido en oxígeno a 500°C durante otras 24 horas, es decir, sumando 48 horas en total. Los resultados obtenidos, aparecen en la gráfica de la figura 4.9, donde puede apreciarse que el inicio se encuentra en 98.2 K con una resistencia de 0.130 ohms. La temperatura crítica es de 40 K y la transición es de 58.2 K, la cual presenta las mismas características que la transición en el tratamiento anterior, es decir, también presenta una pequeña caída brusca, que si se prolongara hasta el eje de la temperatura caería al rededor de los 90 K. En seguida la curva se vuelve menos distorsionada que en el caso anterior, pero todavía presenta la protuberancia. Finalmente desciende suavemente hasta los 40 K, donde la resistencia se hace cero. Además, la parte de la curva que se encuentra a la derecha del inicio se mantiene casi constante, tendiendo hacia un comportamiento metálico, es decir, recuperando en cierta medida el comportamiento mostrado inicialmente.

Después de éste segundo tratamiento con oxígeno, la pastilla siguió presentando el efecto de levitación magnética y su estructura, una vez más, permaneció sin cambios apreciables.

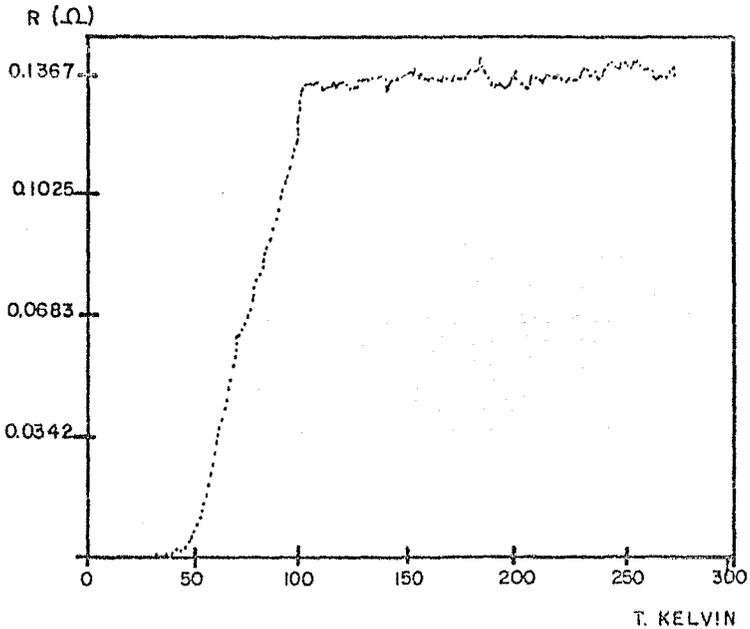


Figura 4.9 Gráfica de resistencia vs temperatura despues del recocido en oxigeno a 500°C durante 48 horas.

El último recocido se realizó en oxígeno a 500°C durante 72 horas, sumando 120 horas en total, obteniendo los resultados que pueden apreciarse en la gráfica de la figura 4.10. El onset se presenta en 100 K con una resistencia de 0.259 ohms; la T_c se presenta en 37 K, siendo ΔT de 63 K. La transición que muestra es de nuevo similar a las anteriores, aunque en éste caso el comportamiento tiene una tendencia hacia el mostrado por el material después del recocido en vacío. Por otro lado, la parte de la curva que se encuentra a la derecha del onset mostró de nuevo un comportamiento del tipo semiconductor.

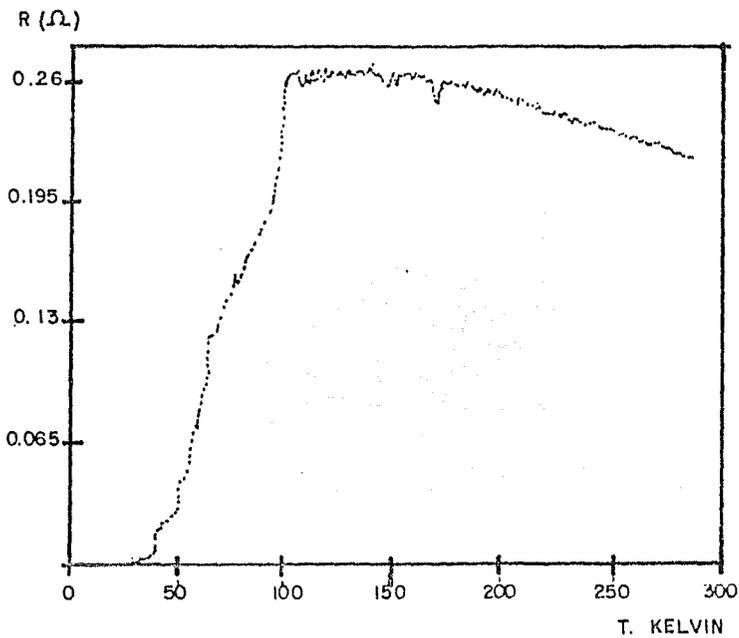


Figura 4.10 Gráfica de resistencia vs temperatura después del recocido en oxígeno a 500°C durante 120 horas.

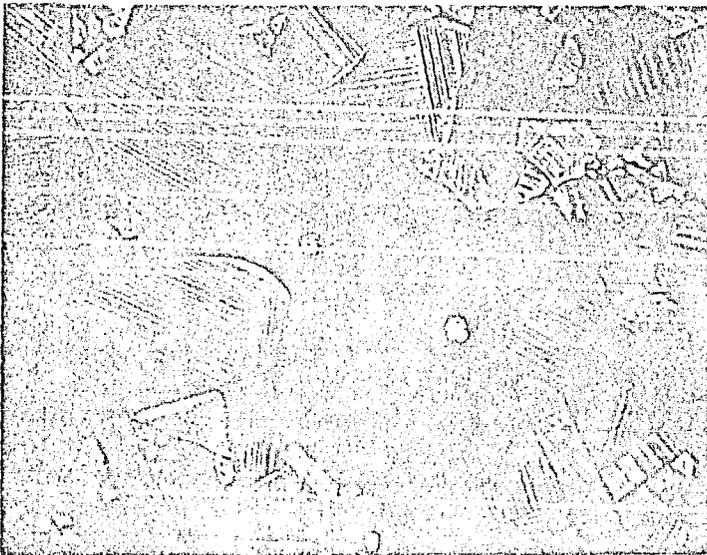


Figura 4.11 Micrografía después del recocido en oxígeno a 500°C durante 120 horas.

Al término de este tratamiento, el material siguió presentando el efecto de levitación magnética y su estructura permaneció igual, como puede observarse en la micrografía de la figura 4.11.

IV.2 Discusión.

Primeramente, haciendo una comparación de las micrografías que se presentan en las figuras 4.1 y 4.2 de los materiales preparados a partir de itrio y de holmio, respectivamente, es posible apreciar que su estructura granular difiere de una a la otra de una manera significativa, ya que a pesar de que la estructura cristalina de ambas es básicamente igual (ortorrómbica con deficiencia de oxígeno), la manera en que se conforman los granos en una y en la otra es diferente; como se aprecia en dichas micrografías. En el caso de la muestra preparada a partir de holmio el material presenta granos alargados de forma rectangular con una gran abundancia de bandas claras y oscuras, mientras que el material preparado a partir de itrio muestra granos más irregulares, con menos bandas claras y oscuras y es más poroso, lo cual puede deberse a la forma en que se acomodan dichos granos.

Por otro lado, para poder hacer una discusión amplia acerca de los resultados obtenidos a partir de los tratamientos térmicos a los que se sometió la muestra preparada a partir de holmio, es conveniente analizarlos en conjunto; en la gráfica que aparece en la figura 4.12 se encuentran reunidas las cinco anteriores. En esta gráfica, el número 1 representa la gráfica del estado inicial

del superconductor; el numero 2 representa la gráfica despues del recocido en vacio; el 3, despues del recocido en oxigeno durante 24 horas; el 4, despues del recocido en oxigeno durante 48 horas y el 5, despues del recocido en oxigeno durante 120 horas.

Como puede apreciarse, despues del recocido en vacio, la superconductividad del material se perdió en gran medida, ya que además de disminuir la T_c en un 32 % aproximadamente, respecto al valor inicial, la resistencia, antes y durante la transición al estado superconductor, aumento notoriamente. El valor de la resistencia en el inicio en este caso, es casi 72 veces el valor inicial. Esto puede deberse a la pérdida de oxigeno sufrida por el material durante el recocido en vacio, lo que corrobora el hecho de que el oxigeno es fundamental para que la superconductividad a alta temperatura se de en estos materiales. Además, la estructura cristalina, como se puede observar en las micrografias expuestas anteriormente, no sufrió una variación apreciable. Por otro lado, la parte de la curva que se encuentra a la derecha del inicio presentó un cambio de pendiente, el cual es muy importante, ya que, debido a este tratamiento, el material paso de comportarse como un metal a comportarse como un semiconductor. Esto también puede atribuirse a la cantidad de oxigeno que contiene el material. Por ultimo, la pérdida del efecto de levitación magnetica era de esperarse dados los resultados anteriores.

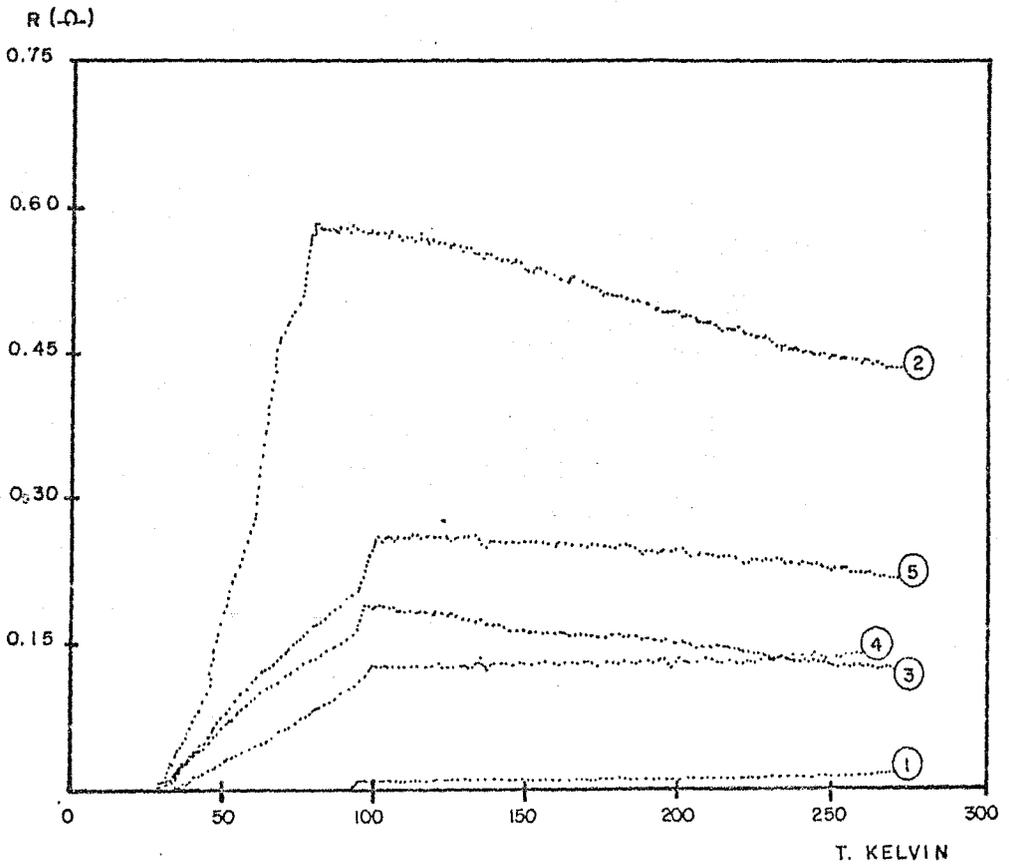


Figura 4.12 Gráfica de resistencia vs temperatura

1.- inicial. 2.- después del rescocido en vacío. 3.- después de recocer en oxígeno 24 hrs. 4.- después de recocer en oxígeno 48 hrs. 5.- después de recocer en oxígeno 120 hrs.

En la gráfica 3, podemos observar que en general, el material recuperó en cierta medida su estado inicial, aunque la T_c casi no varió con respecto a la del material después del recocido en vacío; el valor de la resistencia en el inicio disminuyó, pero sólomente hasta alcanzar un valor 27.5 veces el inicial. La pendiente de la parte de la gráfica que se encuentra a la derecha del inicio mostró un comportamiento semiconductor, pero es menos pronunciado que en el caso de la gráfica 2, lo que indica que durante el recocido el material comenzó, de alguna manera, a tomar oxígeno de la atmósfera donde se encontraba y por tal motivo se haya recuperado en cierta medida. Además, como se mencionó en la sección anterior, el material en este punto del proceso, recuperó el efecto de levitación magnética, no obstante el presentar una T_c muy por debajo de la temperatura del nitrógeno líquido (donde se hace la prueba de levitación). Como se mencionó en el capítulo I, el efecto Meissner en este tipo de superconductores es incompleto, es decir, que se presenta en cierto porcentaje que depende de las condiciones del material; además, como se mencionó en la sección anterior, la transición entre el inicio y T_c presenta irregularidades y, como se dijo, si la pequeña caída brusca se prolonga hasta alcanzar el eje de la temperatura, caería arriba de los 90 K, lo que indica que una pequeña parte del material recupera su estado inicial, y es esa pequeña parte la que presenta el efecto Meissner o de levitación magnética.

En la gráfica 4, que corresponde a la obtenida después del segundo recocido en oxígeno (48 hrs.), podemos apreciar que el material siguió recuperando su estado superconductor inicial,

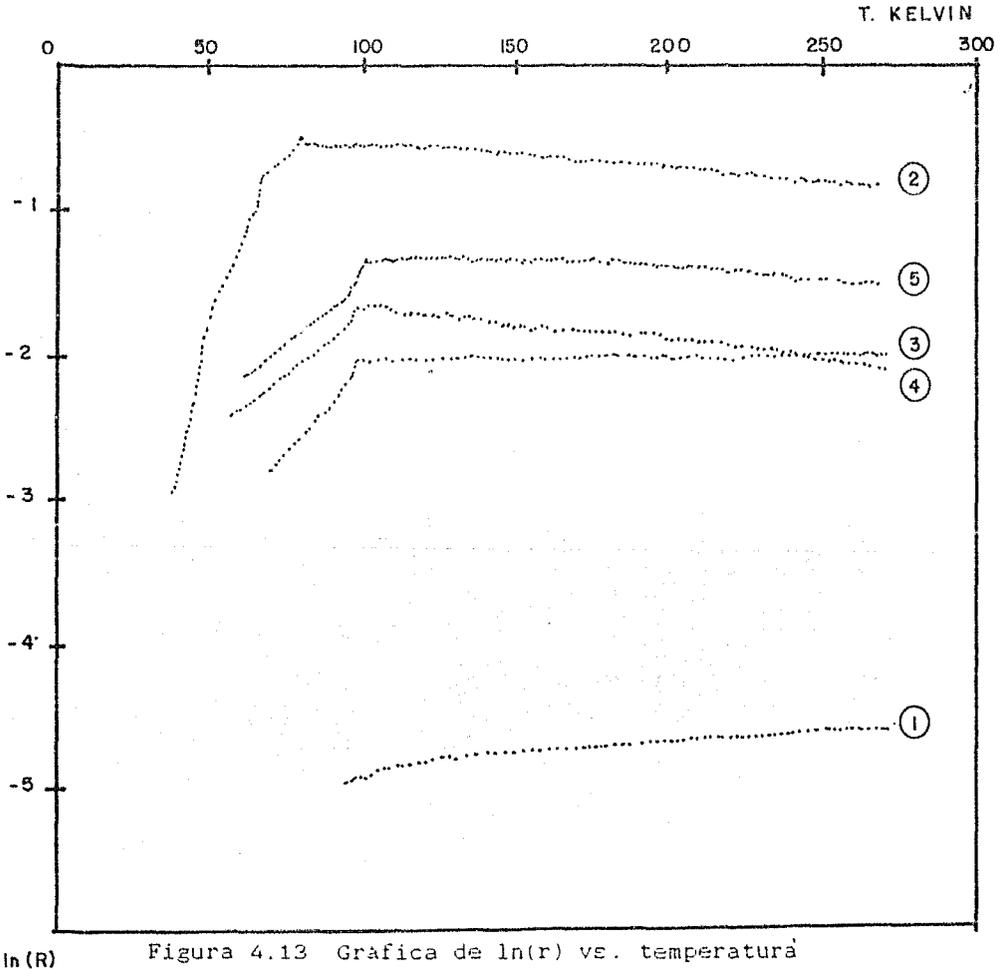
aunque todavía un poco lejos de lograrlo completamente; el valor de la resistencia en el inicio disminuyó con respecto al de la gráfica 3 pero sólo alcanzó a ser 18 veces mayor que el inicial, y a pesar de que la T_c aumentó, sólo se recuperó hasta un 43.4 % aproximadamente con respecto a su valor inicial. Por otra parte, comparando la parte de la gráfica que se encuentra a la derecha del inicio con las anteriores, es decir con las gráficas 2 y 3, se observa que su comportamiento tiende de nuevo al de un metal, lo que reafirma la suposición de que el material se comporta, a temperaturas más altas que la T_c , ya sea como un metal o como un semiconductor, dependiendo de la cantidad de oxígeno que contenga y de la forma en que se distribuya dentro de su estructura.

La parte de la gráfica que corresponde a la transición al estado superconductor se ve menos deformada que en 2 y 3, aunque sigue presentando la pequeña caída brusca, que, como se mencionó antes, tiene que ver con que la pastilla haya mostrado el efecto de levitación, y además el descenso suave hasta hacerse cero lejos del valor inicial de T_c .

Por último, en la gráfica 5 puede verse claramente que el material llegó a un punto en que dejó de tomar oxígeno, y en lugar de recuperar más su estado inicial comenzó a empeorar su condición de superconductor. El valor de la resistencia en el inicio aumentó hasta alcanzar casi 36 veces el valor inicial y la temperatura crítica disminuyó tres grados con respecto a la anterior. Presentó además una distorsión, en la parte de la transición, más marcada que en la gráfica anterior (4), no obstante apareciendo también la pequeña caída relacionada con la presencia del efecto Meissner.

Por otro lado, a temperaturas mayores que T_c , el comportamiento, de nuevo, es el de un semiconductor.

Todo lo anteriormente expuesto puede apreciarse también en la gráfica que aparece en la figura 4.13, la cual corresponde a la gráfica del logaritmo de la resistencia vs. temperatura.



1.- inicial. 2.- después del recocido en vacío. 3.- después de recocer en oxígeno 24 hrs. 4.- después de recocer en oxígeno 48 hrs. 5.- después de recocer en oxígeno 120 hrs.

Tomando en cuenta, además, algunos resultados obtenidos por diferentes autores⁽²⁸⁻³⁰⁾, podemos decir que los tratamientos térmicos en el vacío provocan una remoción de oxígenos en sitios específicos dentro de la red cristalina, lo que da lugar a la degradación de la Tc., dependiendo del sitio donde se encuentren las vacancias de oxígeno.

Los átomos de oxígeno que se encuentran en el plano a-b (ver figura 2.4) de la celda unitaria son fáciles de remover, creando vacancias, debido a que no están fuertemente ligados al cobre central (CuO)⁽³⁰⁾. A temperaturas cercanas a 500°C se comienzan a liberar átomos de oxígeno del plano x-y (de la cadena O-Cu-O), siendo atrapados por las vacancias creadas antes en el plano x-z durante el enfriamiento lento. Schrott y colaboradores⁽³⁰⁾ muestran que al recocer una muestra en determinadas atmósferas reductoras hay una pérdida pronunciada de oxígeno en la cadena O-Cu-O (de aproximadamente un 50%) y una pérdida menos pronunciada en los sitios de O₂ (de un 30% aproximadamente), de donde se desprende que la existencia de vacancias de oxígeno en sitios de la cadena O-Cu-O es muy determinante para la obtención de la alta Tc, mientras que la existencia de vacancias en sitios arriba y abajo del cobre central no lo es tanto.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

V.1 Conclusiones.

De los resultados obtenidos y de la discusión realizada en el capítulo anterior, podemos concluir que, a pesar de tener el mismo tipo de estructura cristalina, los materiales preparados a partir de holmio y de itrio, la forma granular de ambos es diferente, lo que lleva a distintos comportamientos mecánicos solamente. Por otro lado, dado que los tratamientos a los que se sometió el material superconductor (preparado a partir de holmio) se realizaron a una temperatura menor que la temperatura de transformación de fase, es decir, que su estructura se mantuvo invariante, como lo muestran las micrografías expuestas, los resultados obtenidos se atribuyen a la pérdida y ganancia de oxígeno por parte del material, así como al ordenamiento ó desorden de las vacancias, de donde se desprende que el oxígeno juega un papel sumamente importante en la composición de estos superconductores de alta temperatura crítica, además de su estructura cristalina. Después de recocer el material en vacío durante 3.5 horas a 500°C , pierde una cantidad de oxígeno (en sitios específicos) suficiente como para perder la superconductividad a alta temperatura sin variar su estructura, y al tratar de "devolverle" ese oxígeno, con recocidos en una atmósfera oxidante a 500°C (para no variar su estructura), este material sólo toma una cantidad máxima (y recupera parcialmente su estado inicial), menor que la cedida, que depende, entre otros factores, del tiempo de recocido, pues, la cabo de cierto tiempo en el tratamiento, comienza a perder más oxígeno del que recupera,

además de ocurrir un desordenamiento de las vacancias de oxígeno, empeorando la superconductividad. Esto nos conduce a pensar que, una vez perdida cierta cantidad de oxígeno por parte del superconductor, y haber un desorden en las vacancias, este no podrá recuperar su estado inicial a menos que lo llevemos de nuevo a la temperatura a la cual ocurre la transformación de fase tetragonal a ortorrómbica, como se hizo al prepararlo inicialmente.

La cantidad de oxígeno que contiene el material también es causante del tipo de comportamiento que este presenta a temperaturas superiores a la crítica; inicialmente, se comporta como un metal y una vez que se ha perdido oxígeno, el material presenta un comportamiento de tipo semiconductor; cuando se recoge en la atmósfera oxidante, comienza a recuperar su estado inicial, pero, como se mencionó anteriormente, después de un cierto tiempo en el tratamiento, pierde más oxígeno que el que gana y se comporta de nuevo como un semiconductor.

Por otro lado, como una parte del material recuperó la superconductividad a alta temperatura (la causante de la pequeña caída brusca descrita en el capítulo anterior), el efecto de levitación magnética pudo observarse pese a que la T_c estaba muy por debajo de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, a la cual se hizo la prueba. Esto es una consecuencia de que el efecto Meissner es un efecto que se presenta en cierto porcentaje en este tipo de materiales.

Finalmente, la estructura observada a lo largo de todo el proceso se mantuvo prácticamente invariante, como lo muestran las micrografías mostradas anteriormente. El hecho de que el

"bandeado" en los granos haya permanecido despues de los recocidos, aun sin presentar superconductividad a alta temperatura, nos conduce a afirmar que si un material de este tipo, preparado a partir de óxidos metálicos, presenta bandas dentro de los granos que lo forman, no significa necesariamente que sea superconductor de alta temperatura critica. El "bandeado" que se genera durante la transformación de la fase tetragonal a la ortorrombica no desaparece con la remoción de oxígeno de la muestra.

V.2 Observaciones.

Seria muy interesante determinar con exactitud la cantidad de oxígeno perdida y recuperada por el material. Además, el presente trabajo podría extenderse con un estudio detallado de rayos-x para determinar los cambios estructurales introducidos por la salida y entrada del oxígeno a la muestra durante los distintos tratamientos.

VI REFERENCIAS

REFERENCIAS.

- 1.- H.Onnes, A. van Wetenschappen (Amsterdam), 4, 113, 818, (1911).
- 2.- Phys. Today News Search and Discovery, abril 1987.
- 3.- Física del Estado Sólido; Hall, capítulo IV
- 4.- Phys. Today News Search and Discovery, marzo, 1986, p.72.
- 5.- B. Batlogg, Physica (Utrecht) 126B, 275, (1984).
- 6.- T.G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B64, 189 (1986).
- 7.- C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, Phys. Rev. Lett. 58,405 (1987).
- 8.- S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1 (1987).
- 9.- Z. Zhao, L. Chen, L. Wang, S. Guo, S.Li and J. Bi, published in Kexue Tonbago, China (1987).
- 10.- S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, G. De Maggio and G. A. Van der Leaden, Phys. Rev. Lett. 58, 2579 (1987).
- 11.- C. W. Chu, Special Adriatico Conference on High Tc Superconductivity, Trieste, Italy, July 1987.
- 12.- P. Chaudrari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. Mc Guire and J. Gambino, P. R. Lett. 58, 2684 (1987).
- 13.- C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, J Bechtald and D. Campbell: Preprint.
- 14.- F. P. Okamura, S. Sueno, I. Naki and A. Ono: To be published in Mater. Res. Bull.
- 15.- R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, R. J. Savoy, T. M. Shaw, T. R. Dinnger, W. J. Gallagher and R. L. Sandstrom: Preprint.

- 16.- L. F. Matheiss and D. R. Hamann: Preprint.
- 17.- Y. Oda, I. Nakada, T. Kohara and K. Asayama, Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) No. 5
- 18.- R. W. Cahu: Adu. Phys. 3, (1954) 363
- 19.- F. Izumi, H. Asanot, T. Ishigaki, E. Takama-Muromachi and Y. Uchida: Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) No. 5
- 20.- F. Izumi, H. Asanot and T. Ishigaki: Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) No. 5
- 21.- A. Ono and T. Tanaka: Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 22.- T. J. Chuang, K. T. Kagawa, J. R. Rice and L. B. Sills : Acta. Metall. 27, 265
- 23.- O. Hunderi and N. Ryum: Jour. Mat. Sci., 15, 1104 (1980)
- 24.- G. Friedel: Leçons de Cristallographie (1962).
- 25.- S. Sato, I. Nakada, T. Kohara and Y. Oda: Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L663
- 26.- Elaborado en el Instituto de Física de la UNAM por el Fis. Alejandro Mendoza Allende.
- 27.- T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L721
- 28.- R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, V.Y. Lee, M.L. Ramirez, R.J. Savoy, R.D. Jacowitz, T.M. Shaw, S. La Placa, R. Boheme, C.C. Tsuei, Sung I. Park, M.W. Shafer, W.J. Gallagher and G.V. Chandrashekar: Submitted to Appl. Phys. Lett.
- 29.- S. Sueno, I. Nakai, F. P. Okamura and A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L842
- 30.- A.G. Schrott, S.I. Park and C.C. Tsuei: Preprint

31.- E. Adem, L. Martínez, E. Orozco, J. Fuentes-Maya, J.L. Albarrán, A. Mendoza, L. Cota, L. Morales, M. Avalos, J. Reyes-Gasga, J.L. Boldu, R. Pérez, J.G. Pérez-Ramírez and M. José Yacamán: Publ. en Superconductividad, No. 3, 1987

INDICE DE FIGURAS

Figura	página
CAPITULO II	
2.1 Efecto meissner	8
2.2 Curva de magnetización para un superconductor de tipo I	11
2.3 curva de magnetización para un superconductor de tipo II	12
2.4 Celda unitaria ortorrómbica para $\text{HoBa}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-x}$	15
2.5 Dimensiones de celda vs temperatura	20
2.6 Estructuras del tipo perovskita	22
CAPITULO III	
3.1 Molino automático de ágata	25
3.2 Hornos de cuarzo	26
3.3 Cilindro y émbolo de compactación	27
3.4 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de la muestra	29
3.5 Dedo frío y cámara de vacío	30
3.6 Método de las cuatro puntas	31
3.7 Equipo para determinar T_c	33
3.8 Magnetización vs temperatura	34
3.9 Dispositivo de recocido en oxígeno	38
CAPITULO IV	
4.1 Micrografía de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ después de preparado	41
4.2 Micrografía de $\text{HoBa}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-x}$ después de preparado	42
4.3 Gráfica de resistencia vs temperatura kelvin para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ después de preparado	44
4.4 Gráfica de resistencia vs temperatura kelvin para $\text{HoBa}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-x}$ después de preparado	44

4.5	Gráfica de resistencia vs temperatura después del recocido en vacío a 500°C durante 3.5 horas	46
4.6	Micrografía después del recocido en vacío a 500°C durante 3.5 horas	46
4.7	Gráfica de resistencia vs temperatura después del recocido en oxígeno a 500°C durante 24 horas	48
4.8	Micrografía después del recocido en oxígeno a 500°C durante 24 horas	48
4.9	Gráfica de resistencia vs temperatura después del recocido en oxígeno a 500°C durante 48 horas	50
4.10	Gráfica de resistencia vs temperatura después del recocido en oxígeno a 500°C durante 120 horas	51
4.11	Micrografía después del recocido en oxígeno a 500°C durante 120 horas	51
4.12	Gráficas de resistencia vs temperatura	54
4.13	Gráficas de $\ln(R)$ vs temperatura	57