



10523
5

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

ESTUDIO DEL CERAMICO SUPERCONDUCTOR
 $La_{1-x}Sr_x CuO_4$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
ENRIQUEZ BALDERAS GUILLERMO ARTURO
P I N E D A M E S A S P E D R O

ASESOR: I.Q. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

1999

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

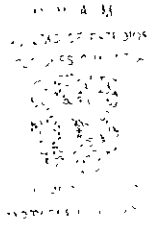
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
 SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
 DIRECTOR DE LA FES- CUAUTITLAN
 P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio del Compuesto Cerámico Superconductor
 $La_{1-x}Sr_xCuO_4$

que presenta él pasante: Guillermo Arturo Enriquez Balderas
 con número de cuenta: 8958726-9 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
 Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Octubre de 1977

PRESIDENTE	<u>L.O. Ana Estelita Fernández Dorio</u>	<u>Ana Estelita Fernández Dorio</u>
VOCAL	<u>D. Juan Carlos Hernández Caldera</u>	<u>Juan Carlos Hernández Caldera</u>
SECRETARIO	<u>C. Ofelia Vega Vázquez</u>	<u>Ofelia Vega Vázquez</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>D. Jaime García Torres</u>	<u>Jaime García Torres</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>L.O. Gilberto N. Aguilar</u>	<u>Gilberto N. Aguilar</u>



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe de: Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicarle a usted que revisamos la TESIS:

tesis del Compañero Gerónimo Superconductor
de la S. de C. S. de C.

que presenta al pasante: Pedro Dinada Mesas
con número de cuenta: 5956732-4 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI FAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Octubre de 1997

PRESIDENTE	<u>Ing. Rafael Rodríguez Ceballos</u>	<u>Rafael Rodríguez Ceballos</u>
VOCAL	<u>Ing. Jaime Keller Torres</u>	<u>Jaime Keller Torres</u>
SECRETARIO	<u>Ing. Rafael Rodríguez Ceballos</u>	<u>Rafael Rodríguez Ceballos</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>Ing. Jaime Keller Torres</u>	<u>Jaime Keller Torres</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Ing. Rafael Rodríguez Ceballos</u>	<u>Rafael Rodríguez Ceballos</u>

Dedicatoria :

Antes que todo, quiero expresar al ser que me AMA más que nadie en el mundo, mi más sincero y profundo agradecimiento. Gracias Dios mío, por que cuando más te necesité siempre estuviste conmigo, gracias por tu perdón por tu amor, aun cuando le olvidé, tú jamás te olvidaste de mí, y aun cuando no lo merezco, sigues brindandome tu amor. Dedicado al Señor de Chalma.

Quiero dedicar cariñosamente este esfuerzo a : mi abuelita Angela Jiménez C. Por su apoyo y sus oraciones, especialmente a mi abuelito Cirilo Balderas H. Que aunque ya no está conmigo, sigue viviendo en mi corazón.

A mi madre, Carmen Balderas Jiménez : de no ser por ti mamá, yo no sería quien soy, gracias por tus sacrificios, tu dolor y paciencia, espero algún día llegar a ser digno de tu amor y bendiciones, y poder pagar de alguna forma la deuda insalvable que representa mi vida, que Dios no pudo poner en mejores manos que las tuyas.

A mis hermanos : Maria de los Angeles, Gerardo S. C. Antonio, hemos compartido todo, hemos luchado juntos y saldremos adelante todos. Si no he sido el mejor de los ejemplos, sepan que los amo apesar de todos mis defectos.

A una persona que me acompañó a lo largo de toda la carrera, a mi mejor amiga, a mi única compañera, cuya presencia iluminó la oscuridad juvenil de mi existencia, perdon por todo aquello que no fui, gracias por todo lo que me permitiste haber sido, gracias Elena Virginia Espinoza Solís, por tu tiempo, tu grandeza y tu cariño.

Agradecimientos:

A mis tios Florentino, Antonio Alejandro, por su ejemplo de hombría y fortaleza, especialmente a mi tía Julia Balderas, por que me apoyó con sus palabras, con sus actos y sus ideas.

A todas las personas sin las cuales no sería posible este logro, a todos mis maestros en especial a mi Asesora Ana Leticia Fernández Osorio, al Sr. Carmelo Gonzales Camacho, al Ing. Angel Ricci a " San Hdefonso Fca. De tejidos de Lana S. A. " A mi amigo Pedro Pineda Mesas, a mis compañeros Heroes de la 17 ava. Generación de Ingeniería Química : Chopan, Leonetto, Willis, Carnal, Omar Fierro, Echicero, Jefe, a la 16 ava. ; Porro, Mauricio Vicuña, Gabriel, Joaquín, Blanca, Rosario, Gaby, Hilda, Bety, a todos ellos gracias.

Finalmente a la sociedad de nuestro país, a todos ellos que engrandecen a nuestra Universidad, por abrir espacios de superación, para aquellos que tienen sueños y no tienen posibilidad de cumplirlos, siendo yo parte de estos últimos, quiero finalizar estos reconocimientos, pidiendo perdón a Dios por todo lo mal que aproveché mi paso en la Universidad, perdón por aquellas promesas que no te pude cumplir, por ese mal que alguna vez hice, por ese rencor que tuve, por ese tiempo tan valioso que perdí, perdón por todo Dios mío, y gracias por haberme dado la oportunidad de este hermoso anhelo cumplir.

Guillermo Arturo Enriquez Balderas.

DEDICATORIAS :

A mi mamá :

***Eufemia Mesas
Este triunfo te lo debo a ti
Por el apoyo, comprensión y cariño
Que me das para la realización de un sueño.
Por que tú eres :
Ejemplo de amor, ternura, dedicación y paciencia.
El que me has enseñado.***

Gracias mamá.

A mis hermanos:

***Isabel, Ma. Elena, Rosalba ,
Pilar, Cirilo, Benjamín y Nicolás
por todo el apoyo y cariño que me han brindado
por todos aquellos momentos
de alegría y tristeza que compartimos
sobre todo por su paciencia y constancia
para la realización de este trabajo
Gracias***

Los quiero mucho

Agradecimientos :

*A Dios:
Por darme la vida
por ser siempre mi mejor amigo
por estar siempre conmigo
y por ayudarme a realizar mi sueño
Gracias*

A la Fes- c por haberme dado un lugar y una formación dentro de su espacio.

A mis sinodales ya que sin ellos no sería posible la terminación de este trabajo.

*A mi asesora, I.Q. Ana Leticia Fernández
Gracias por todo el apoyo y estímulo transmitido para la realización de este trabajo, por su comprensión, paciencia y amabilidad a las respuestas de mis preguntas nuevamente gracias.*

A mis compañeros y amigos :

Gerardo Hernández, Saumino Mendoza, Eliseo Portuñez, Fabiola Pérez, Miguel Álvarez, Francisco Valencia, Alejandro Martínez, Alvaro Alvarado, José Monsalvo, Antonio Rene Vázquez, Jesús López, Marco Antonio Azallí, Mauricio Vicuña, Virginia Espinoza, Carmen Paz, Lidia Guadarrama, Addy, Marco Antonio Obregón.

Gracias por todos aquellos momentos de amistad vividos en esta Facultad.

Muy en especial quiero agradecer a :

*Ana Julia Núñez, Enrique Hidrogo y Ramiro Rivero por toda esa ayuda y estímulo constante que me permitió terminar este trabajo.
Gracias por todos aquellos momentos de amistad... en realidad fue hermandad.*

Los quiero mucho

A laboratorio de cómputo de Fundación U. N. A. M. Y a quienes laboran, en especial a la I. A. Patricia Martínez por su amabilidad y paciencia de responder a mis preguntas.

Al I. M. B. Leandro Pineda por toda la ayuda prestada durante la elaboración del mismo.

Gracias Tío.

Mi más sincero agradecimiento al I. Q. Guillermo Arturo Enriquez por compartir conmigo la culminación de un sueño.

Gracias

Pineda Mesas Pedro

ÍNDICE

OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

Pag.

CAPÍTULO I GENERALIDADES

1.1	Hstoria	2
1.2	Historia actual de los Superconductores	4
1.3	Teoría Badeen Cooper Schrieffer (BCS)	6
	1.3.1 Predicción de la teoría	8
	1.3.2 Aplicabilidad de la teoría BCS	10
	1.3.3 Mecanismos de Acoplamiento	10
1.4	<i>Defectos y no estequiometría</i>	12
1.5	Compuestos no Estequiométricos	14
1 6	Difracción de Rayos X	15

CAPÍTULO II SUPERCONDUCTIVIDAD

2.	Superconductividad	21
2.1	Tipos de Superconductores	24
2.2	Estado de Superconducción	25
2.3	Propiedades Magnéticas	28
2.4	Paramagnetismo	29
2.5	Diamagnetismo	31
2.6	Conexión de Josephson	31
2.7	Efecto Meissner	32
2.8	Principales Aplicaciones de los Superconductores	33

CAPÍTULO III ESTRUCTURA CRISTALINA

3.1	Unidad Estructural Básica (Perovskita)	42
3.2	Formas Estructurales Básicas	44
3.3	Estructura - Lantano - Estroncio - Óxido de Cobre	48
3.4	Propiedades Estructurales	55
3.5	Estadística de la Ocupación de Electrones	59

CAPITULO IV PARTE EXPERIMENTAL

4.1	Equipo, Material y Reactivos	64
4.2	Metodología	65
4.2.1	Reacción	66
4.2.2	Preparación del Compuesto	67

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1	Resultados y Discusión	73
5.1.1	Propiedades Estructurales	73
5.1.2	Propiedades Magnéticas	79

CONCLUSIONES

APENDICE

GLOSARIO

BIBLIOGRAFÍA

OBJETIVOS GENERALES

- Preparar el compuesto cerámico superconductor $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, por síntesis en estado sólido.
- Determinar la estructura cristalina de dichos compuestos mediante difracción de rayos x
- realizar la medición de la susceptibilidad magnética de dichos compuestos superconductores

INTRODUCCIÓN.

La industria de la cerámica dirigida hacia la producción de utensilios domésticos ha sido una utilidad humana tan vieja como la vida misma. Sin embargo los materiales cerámicos para fines tecnológicos ha tenido su desarrollo hace poco más de 50 años.

En la actualidad, la cerámica ocupa un lugar importante en el mundo de los materiales, debido a la gran complejidad y variedad de sus aplicaciones e innovaciones que ofrece a las áreas de electrónica, medicina e ingeniería.

Dentro del mundo de la cerámica, podemos encontrar una gran variedad de cristales únicos y policristales, con muy diferentes simetrías y propiedades, pero nuestro interés en éste trabajo se enfoca principalmente al tipo de cerámico llamado **Superconductor**.

El presente trabajo, esta encaminado a mostrar las cualidades y propiedades que ofrecen los superconductores. En este trabajo se presenta como referencia un marco teórico donde se describen los aspectos más importantes de la ciencia y tecnología de los cerámicos superconductores, tanto de su naturaleza, síntesis y aplicaciones.

Su gama de aplicaciones es amplísima, pero abarca esencialmente tres tipos :

- 1 - La generación de campos magnéticos intensos.
- 2.- La fabricación de cables de energía eléctrica.
- 3 - La electrónica.

Dentro del primer tipo tenemos aplicaciones tan espectaculares como la fabricación de sistemas de transporte masivo levitados, esto es, " trenes que flotan " sobre sus rieles sin tener fricción con ellos, haciendo factible alcanzar las velocidades que desarrollan, comúnmente, los aeroplanos. En el segundo tipo tendríamos la posibilidad de transmitir energía eléctrica desde los centros de producción, como presas o reactores nucleares, hasta los centros de consumo, sin pérdidas de ningún tipo en el trayecto.

Para el tercer tipo de aplicaciones podemos mencionar la posibilidad de fabricar supercomputadoras extremadamente veloces.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1. HISTORIA

En 1913, se encontró superconducción a 7.2 K en el plomo (Pb) y 17 años más tarde en el niobio (Nb) $T_c = 9.2$ K.

Pasó un tiempo considerable antes de que los físicos volvieran a trabajar sobre la segunda característica distintiva del superconductor; nombrada perfectamente como diamagnetismo

El siguiente avance teórico se dio en 1950 con la teoría de Landau y Ginzburg, la cuál describe la superconductividad en términos de parámetros ordenados y provee una derivación para la ecuación de London (30), ambas teorías tuvieron un carácter macroscópico, en ese mismo año fue previsto teóricamente por H. Frolich (14), el efecto isótopo, en donde la temperatura de transición decrece conforme se incrementa la masa promedio, además se reportó, el descubrimiento experimental reportado por E. Maxwell y Comokkers.

Este efecto provee el soporte para la interacción electrón-fonón, el mecanismo fonón de superconductividad.

Nuestra comprensión actual acerca de la naturaleza de la superconductividad está basada en la teoría microscópica BCS, la cual fue propuesta por J. Badeen, L. Cooper y J.R. Schniffer en 1957. Esta teoría involucra la formación de enlaces de pares de electrones que transmiten la superconductividad, y el intervalo energético que estabiliza el estado superconductor. Los resultados de Landau-Ginzburg y London permiten comprender el formalismo BCS.

El estado de avance de la física teórica en el campo de la superconductividad, a fines de 1969, fue integrado en los dos volúmenes denominados **superconductividad (39)**, por

Badeen, Cooper y Schriffer (BCS). En este trabajo se utiliza gran parte de la teoría BCS (3) para explicar las propiedades de los nuevos superconductores de alta temperatura.

En abril 17 de 1986 el artículo breve **Posible superconductividad de alta temperatura en el sistema Ba-La-CuO** escrito por J G Bednorz y K A Müller (4), fue recibido por el editor de la sección de materia condensada de la revista *Zeitschrift für Physik* en Alemania Occidental, a partir de ese momento inicia la era de la superconductividad de altas temperaturas. A la aparición del artículo le siguió algún escepticismo inicial, porque en 19 años (1954-1973) se concentraron los esfuerzos para intentar expandir el rango temperatura de transición de 18.1 K a 23.2 K con la esperanza de registrar datos capaces de alcanzar por lo menos el 50 % de su objetivo.

Es interesante notar, que en ese mismo año (1986) se predijo la superconductividad a 25 K para el compuesto denominado A-15 Nb₃Sn (13).

A fines de 1986 y principios de 1987 los sistemas de La, Sr y Cu comienzan a fabricarse con temperaturas de 40 K bajo presión atmosférica y bajo régimen de alta presión.

Así tiempo después, se encontró que los sistemas de Itrio (Y) y Ba mostraban superconducción a 90-95 K (52, 56), más recientemente los sistemas de Bismuto (Bi) y Talio (Tl) elevarán las temperaturas de transición a rango de tres dígitos. A continuación se presenta una tabla en la cuál se muestra el desarrollo de las temperaturas de transición (T_c), conforme se ha ido avanzando en la investigación (tabla 1.).

TABLA 1. CRONOLOGÍA DEL DESARROLLO DE Tc

Material	Tipo	Tc (°K)	Año de descubrimiento
	Elemento	Hg	1911
Pb	Elemento	7.2	1913
Nb	Elemento	9.3	1930
Nb ₃ Sn	Intermetálico	18.1	1954
Nb ₃ (Al _{0.75} Ge _{0.25})	Intermetálico	20-21	1966
Nb ₃ Ga	Intermetálico	20.3	1971
Nb ₃ Ge	Intermetálico	23.2	1973
Ba _x La _{5-x} Cu _{3(3-y)}	Cerámico	30-35	1986
(La _{0.9} Ba _{0.1}) ₂ CuO _{4.8} , a 1 GPa	Cerámico	52.5	1986
YBa ₂ Cu ₃ O _{7.8}	Cerámico	90-95	1987
BiSrCaCuO	Cerámico	105-120	1988
TlBaCaCuO	Cerámico	110-125	1988

1.2. ESTADO ACTUAL DE LOS SUPERCONDUCTORES

Los nuevos cerámicos son relativamente fáciles de fabricar, se emplea un proceso convencional para cerámica, muchas de las composiciones han sido publicadas, otras se comienzan a patentar, y algunas otras se colocan bajo el título de registro secreto. Esta es la carrera internacional en la exploración de esta nueva tecnología.

Para los así llamados, 1, 2, 3, (uno-dos-tres); 1Y, 2Ba, 3Cu o sea (YBa₂Cu₃O₇), la ruta preferida es calcinación de óxidos puros o por vía precipitación química .

Los reactivos de arranque son Y₂O₃, BaCO₃, CuO, se requiere un proceso de calcinación a 1173 K previa molienda, el polvo se presuriza y se lleva a temperaturas

del rango de 1223-1373 K, se utiliza un flujo de aire u oxígeno para mantener la estequiometría.

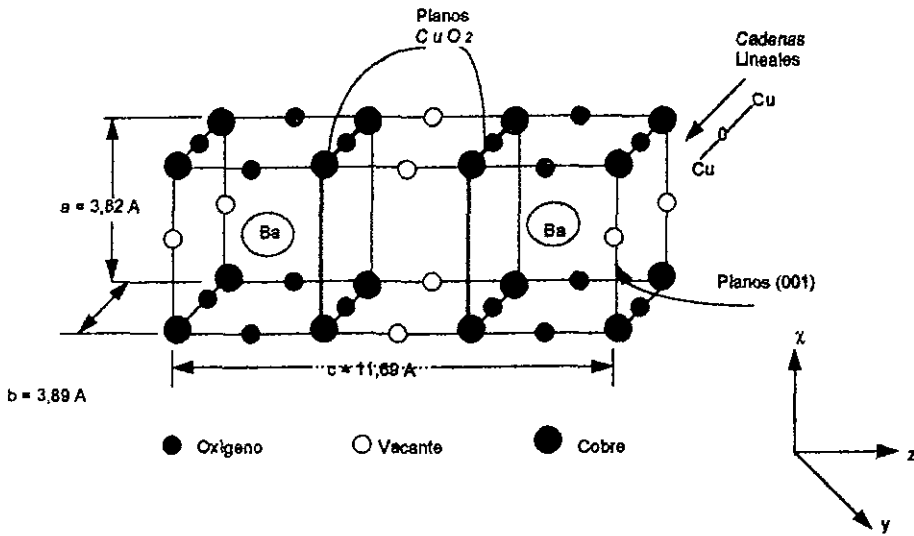
El papel del oxígeno es crítico para la formación de una estructura cristalina superconductora.

También, se requiere de una adecuada velocidad de enfriamiento para preservar la estructura cristalina superconductora, el procesamiento es bastante sensible, y cada grupo de trabajo en esta área ha desarrollado rutas de proceso específicas y detalladas.

El compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, tiene una estructura cristalina tipo perovskita con un plano basal consistente en iones de Cu y O formando capas, así que los átomos de Ba e Y están localizados en la dirección del eje de las x para cada unidad de celda.

Las investigaciones modifican la estructura para comprender qué factores en la estructura son críticos con el fin de obtener efectos superconductores, así aparecen algunas evidencias de que la estructura de perovskita es menos perfecta que la necesaria para obtener un efecto óptimo para las propiedades de superconducción.

La naturaleza exacta de estas distorsiones, apenas comienza a ser determinada. La mejor vía para describir las especies superconductoras la presenta el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, donde x puede estar entre (0.1 - 0.5), como comúnmente se sabe, la estructura superconductora del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, es representada en la siguiente figura 1.



*Figura 1. Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ presentando las cadenas $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu} - \text{O}$
 Los planos CuO_2 y los espacios vacíos de oxígeno en el plano.*

1.3. TEORÍA BARDEEN - COOPER - SCHRIEFFER (BCS).

Es la teoría convencional de la superconductividad, aunque es válida también ahora, después de la investigación desarrollada en esta década existe un modelo que intenta explicar los fenómenos relativos al comportamiento de los óxidos de cobre, este modelo se conoce como : El acoplamiento débil BCS, con acoplamientos electrón - electrón a partir del intercambio en la excitación tipo bosones tal como los fonones de la superconductividad convencional, excitones o plasmones.

Existen así mismo otras teorías que intentan explicar la superconductividad, basadas por ejemplo, en la interacción magnética del modelo de Hubbard, modelos de resonancia, de no resonancia antiferromagnética y artículos teóricos, relativamente nuevos.

Brevemente, la teoría BCS desarrollada en 1957 (3), está basada en la existencia de una interacción de red atractiva (V), entre los electrones en un rango de energía estrecho próximo a la superficie de Fermi (más adelante se describe en capítulo III, 3.5), esto produce, un estado de campo separado del estado sobreexcitado por un vacío en la energía.

La teoría BCS presupone la formación de pares de cubo vía un potencial atractivo electrón - electrón $V(w)$. La aproximación simplista asume que $V(w) = V$ para energías de electrón dentro del rango; $E_f \pm E_0$ del nivel de energía de Fermi E_f y $V = 0$ más allá de este rango aquí E_0 , es una limitante energética que es igual a la energía de Debye $K_B \Theta_D$ característica de las vibraciones de red, donde Θ_D es la temperatura de Debye.

Una vez integrada la ecuación trascendental, se resuelve para dar la siguiente expresión que permite estimar la temperatura de transición y la energía de vacío (T_c, E_g)

$$T_c = 1.134 \Theta_D \exp [- 1 / \lambda] \text{ ----- (1.3.1)}$$

$$E_g = 4 E_0 \exp [- 1 / \lambda] \text{ ----- (1.3.2)}$$

donde $\lambda = VN(E_f)$ es la integración dimensional electrón - electrón denominada como la constante de acoplamiento fonón - electrón y $N(E_f)$ es la densidad de estados al nivel de la superficie de Fermi. Existe una tabla para 21 elementos y compuestos superconductores donde se en lista λ, T_c y μ (interacción pseudopotencial de Coulomb).

La razón universal de pérdida adimensional se halla dividiendo la ec. (1.3.1) entre la Ec. (1.3.2).

$$E_g / K_B T_c = 3.528 \text{ ----- (1.3.3)}$$

lo cual es independiente de $V(w)$

(el $V(w)$ es el potencial de atracción electrón-electrón)

1.3.1 Predicciones de la teoría BCS.

La teoría BCS hace las siguientes predicciones, las cuales han sido cotejadas con experimentos en superconductores oxidados.

1) La energía de vacío E_g es proporcional a la temperatura de transición ($E_g / k T_c \approx 3.53$) para polvos.

2) La ecuación de London es una consecuencia de la teoría BCS y por lo tanto en el diamagnetismo perfecto por debajo de T_c $\chi = -1/4\pi$.

por que la ecuación de magnetización es $M = 4\pi\chi H$,

para un diamagneto perfecto $M = -H$

entonces por lo tanto $\chi = -1/4\pi$.

3) La temperatura de transición se relaciona con la temperatura de Debye Θ_D , con la constante de acoplamiento fonón - electrón, y la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_f)$

4) Existe una discontinuidad en la contribución electrónica para el calor específico y la temperatura de transición.

$$T_c^\alpha \text{ dada por } \frac{C_s - C_n}{C_n} = 1.43$$

donde los subíndices s y n denotan el estado superconductor y normal respectivamente,

$$C_n = \gamma T_c$$

γ es el coeficiente de calor específico electrónico algunas veces llamada cte. de Sommerfeld

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 R (k / E_f)$$

5) Existe una cuantización del flujo magnético.

(dentro de cada núcleo normal que atraviesa el material hay un flujo magnético que tiene la misma dirección que el flujo de campo aplicado. El flujo dentro de cada núcleo es generado por vórtices de corrientes persistentes que circulan al rededor de él con un sentido de rotación opuesta al de la corriente en el perímetro de la muestra. El flujo total generado en cada núcleo por la corriente es igual a un flujo de quantum magnético.

Un flujo tiene valor de $\hbar / 2e = 2.07 \times 10^{-15}$

6). Debido al acoplamiento fonón - electrón la temperatura de transición dependerá de la masa isotópica promedio.

$$T_c \approx \mu^{-\alpha} \text{ para un modelo simple } \alpha = \frac{1}{2}$$

$\alpha = \frac{1}{2}$ en superconductores elementales, para compuestos con muchos átomos esto dificulta predecir T_c , algunos investigadores reportan un efecto positivo isótopo con valores de $0.1 < \alpha < 0.35$ (para estructuras (LaSrCuO) ^{18}O

1.3.2 Aplicabilidad de la teoría BCS .

Ha sido sugerido(17), que la teoría BCS no puede aplicarse a los superconductores óxidos, mientras que otros la toman como base sólida (8, 33, 42, 51, 53).

En superconductores convencionales el mecanismo para la formación del par electrónico, es la interacción fonón - electrón, pero otros mecanismos posibles inducidos por ejemplo polarones, (2, 29, 44) o excitones (16, 20) resultados de cuantización de flujo han establecido que los superconductores condensados conducen por cargadores en dos unidades de carga ($2e$).

Surgen dos cuestiones teóricas principales acerca de los nuevos superconductores :

1. Los electrones apareados tipo par de cubo se acoplan en un momento espacial, tal como la teoría BCS.
2. El mecanismo para la formación del par se da por un proceso fonón o no fonón involucrado. Acerca de estos últimos puntos en discusión, todavía se sigue investigando aportando soportes teóricos para mantener una u otra postura, a continuación se resumen los posibles mecanismos de acoplamiento mejor estudiados hasta el momento.

1.3.3 Mecanismos de Acoplamiento.

La teoría BCS presupone algún tipo de mecanismo para el acoplamiento de los electrones que forman el par compartido, entre otros modelos, existen los modelos fonón, excitón y plasmón. El modelo plasmón es predominante en los superconductores de baja temperatura, y también contribuye fuertemente aquí, pero el veredicto final para determinar

la magnitud de su importancia en los superconductores de alta temperatura espera los trabajos futuros, para definirse.

Fonones:

Para establecer el par de cubo a través de una interacción fonón - electrón λ (1, 7, 22), se considera que muchos elementos están débilmente acoplados lo cual significa que λ es mucho menor que 1 y estos valores son próximos a las predicciones de las ecuaciones de la teoría BCS

Los elementos fuertemente acoplados se desvían de las predicciones BCS (Hg, Pb, Nb, Nb₃Sn etc.).

Si un nuevo superconductor tipo óxido opera mediante el tipo fonón, existirán casos de fuerte acoplamiento con grandes valores de λ (Alexs Burn Hengs). Se ha presentado que las temperaturas de alta transición pueden acomodarse en el mecanismo fonón - electrón de transición, por el uso de muy altos potenciales, teniendo también un efecto notable en el valor de la Tc alta o baja.

La posible contribución de la inestabilidades de la función onda de densidad de carga, en los elementos de la interacción puede elevar la Tc, afectando el ángulo de enlace Cu - O - Cu de 180 °, por repulsión de interacción fonón aumenta la Tc, disminuyendo el ángulo de enlace.

Exitones

Para polímeros y otros sistemas de baja densidad, se ha sugerido mucho que en el par de cubo proviene de un mecanismo exitón. (5, 11, 12, 16, 20, 26, 28), estos mismos autores los han sugerido para el sistema Cu -O. por exitón se comprende algún tipo de excitación electrónica en lugar de la forma vibracional o fononica, en otras palabras, la atracción entre los electrones se da por movimiento virtual de éstos o por intercambio de excitones considerando un modelo simple unidimensional, en el que un electrón conductor se mueve a lo largo de la cadena principal induciendo un espín en el movimiento de carga de un

electrón a otro, un poco después, y el apareamiento ocurre entre ambos electrones. El acomodo de vacancias de oxígeno y cationes, eleva el suavizamiento fonón y el acoplamiento excitónico. Un mecanismo combinado fonón - excitón puede explicar las razones E_g / KT_c en LaSrCuO , pero no las vibraciones de T_c y sus cambios.

Plasmones

Se han estudiado los mecanismos de plasmones y otros mecanismos bosónicos, concluyendo que las altas T_c alcanzadas, provienen de la combinación de fonones y plasmones fuertemente acoplados, existiendo evidencias de plasmones en YBa, LaSr. Se involucra una interacción atractiva entre los plasmones en una banda compuesta principalmente de $\text{Cu } dx^2 - y^2$ y dos orbitales 2p de oxígeno, y electrones en una banda más baja formada a partir de cobre d_z^2 y orbitales 2p dando altos valores de E_g / KT_c un exceso de los valores teóricos BCS

Existen además otros mecanismos:

- Polarones y bipolarones .
- Enlaces de valencias resonantes.
- Modelos antiferromagnéticos
- Estructura de bandas.

1 4 DEFECTOS Y NO ESTEQUIOMETRÍA

Un cristal perfecto donde todos sus átomos están en las posiciones correctas, sólo se halla a 0 K, por encima de 0 K ocurren defectos en la estructura, estos pueden ser defectos extendidos como dislocaciones que dependen de la resistencia de la estructura y defectos de límites de granos, existen también, defectos puntuales localizados en las posiciones de un átomo aislado todo lo cual afecta las propiedades del sólido, los defectos se clasifican como

1) Defectos extrínsecos.: Los cuales son creados cuando un átomo extraño se inserta en la red.

2) Defectos intrínsecos: Los cuales involucran la composición global del cristal en sí, conocidos como defectos estequiométricos.

- Defectos Schottky: Consiste en vacancias atómicas en la red.

Un defecto Schottky consiste en un par de sitios vacantes, una vacancia catiónica y una vacancia aniónica, las cuales tienen que estar en el mismo número para preservar la neutralidad eléctrica.

- Defecto Frenkel: Donde una vacancia es creada por un átomo o ion por movimientos en una posición intersticial.

Un defecto Frenkel sólo ocurre en una subred del cristal y consiste en un movimiento iónico a través de la red por medio de una vacancia en una posición intersticial.

Es más posible ver movimientos catiónicos de Frenkel que aniónicos, por que un anión es más grande que un catión.

- Concentración de los defectos.

Se requiere energía para formar defectos, esto quiere decir que la formación de un defecto es un proceso endotérmico pero existe aun a bajas temperaturas, aunque en menor proporción, la razón para esto, es que la formación de defectos produce una considerable ganancia en la entropía.

Existe un estudio de las propiedades termodinámicas de la red para poder evaluar la concentración y sus defectos en el material, el cambio en la entropía es debido a las vibraciones de átomos alrededor de los defectos, es también ocasionado por el arreglo de

los defectos, es posible estimar cuantitativamente a través de la entropía configuracional utilizando los mecanismos de la mecánica estadística.

tratándose de un proceso endotérmico, el principio de Le chatelier nos dice que un incremento de la temperatura favorecerá la formación de productos, la formación de defectos.

1.5 COMPUESTOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS.

Como se sabe si es posible introducir impurezas en un cristal, el número de defectos aumentaría, también se notó que si se crean defectos en un cristal, la carga global en el cristal es cero.

Los centros de color por ejemplo, se forman si un cristal de sal NaCl se calientan en vapores de Sodio, el sodio es tomado en el cristal y la fórmula entonces es $\text{Na} (1+x)\text{Cl}$, los átomos de Sodio ocupan lugares catiónicos creando un número equivalente de vacancias aniónicas, el sólido así formado es un compuesto no estequiométrico, por que la relación entre los componentes atómicos no es mayor que la esperada normalmente.

Existen muchos sólidos inorgánicos que exhiben una relación atómica no integral : $\text{UO}_{1.65}$, a $\text{UO}_{2.25}$, etc. Se asume que los compuestos covalentes tienen una posición fija donde los átomos son hallados unidos por fuertes enlaces covalentes formados por el apareamiento de 2 electrones, los compuestos iónicos son usualmente estequiométricos, por que la relación o adición de iones requiere una considerable cantidad de energía, pero es posible hacer de un compuesto iónico, un compuesto no estequiométrico insertándole impurezas.

Si el cristal contiene un elemento con valencia variable, un cambio en el número de iones del elemento puede compensarse por cambios en las cargas de los iones, esto mantiene el balance neutro electrónico, pero no mantiene la estequiometría. Los elementos de valencia variable son los elementos de transición, los Actínidos y las tierras raras.

Hasta hace poco los defectos estequiométricos y no estequiométricos se creían repartidos uniformemente en la estructura pero no es así, están dispersos. Para determinar este tipo de estructuras es necesario técnicas de estudio locales especializados: Difracción de Neutrones de Rayos - X, y el Microscopio de Alta Resolución Electrónica (HREM).

Los compuestos no estequiométricos tienen un uso potencial muy grande por las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, todas estas pueden modificarse cambiando las proporciones atómicas de sus componentes.

1.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS - X PARA MUESTRAS POLICRISTALINAS POR MÉTODO DE POLVOS.

En el estudio de la química del estado sólido de la estructura cristalina, la técnica más importante ha sido la de difracción de rayos x, que no está limitada en cuanto a longitud de onda.

Los rayos para difracción se obtienen por el bombardeo de electrones emitidos por un filamento al que se le aplica una diferencia de potencial de 30 kv a una placa de Cu o Mo, la onda emitida no está limitada en cuanto a λ . La incidencia de electrones ioniza los niveles de energía 1s 2p y 3p excitándolos a un nivel superior de energía, al volver a su estado basal se desprende radiación de rayos x a dos intensidades $K\alpha$ y $K\beta$.

Se puede seleccionar un rayo monocromático de longitud de onda $K\alpha$, por reflexión de un cristal monocromático de acuerdo a la ecuación de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$.

La absorción en este caso está gobernada por la ecuación $I = I_0 e^{-\mu \tau}$. Donde μ es el coeficiente lineal de absorción y τ es el ancho del material.

La filtración se realiza absorbiendo la emisión $K\beta$, se usan filtros de Ni para Cu, y Zr para Mo. El barrido de un cristal se describe en términos de reflexión de una malla donde la desviación de rayo es igual a 2θ y la ruta de diferencia es $2x = 2 d_{hkl} \sin \theta$ mientras que la interferencia constructiva = $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$.

Los planos $d_{hkl/2}$ y $d_{hkl/3}$ etc. λ conocido en la ecuación de Bragg que presenta las condiciones para difracción, la relación de espaciamiento de malla d_{hkl} y los índices de Miller está dada por :

$$1 / d_{hkl} = [(h^2 + k^2 + l^2) / a^2]$$

asi la ecuación de Bragg queda

$$\sin \theta = \lambda / 2 a \sqrt{ (h^2 + k^2 + l^2) }$$

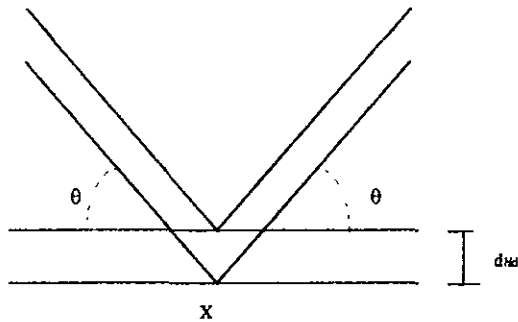


Fig. 1.6 (A)

Una muestra en polvo puede obtener una infinidad de orientaciones cristalinas dadas al azar. Para cada uno de los planos de la malla h,k,l , los barridos se relajan apropiadamente con un ángulo 2θ de acuerdo con la ley de Bragg figura 1.6a, y así podemos conocer todas las posibles orientaciones cristalinas presentes y de esta manera podemos evaluar por medio de un cono de barrido como se muestra en la figura 1.6b

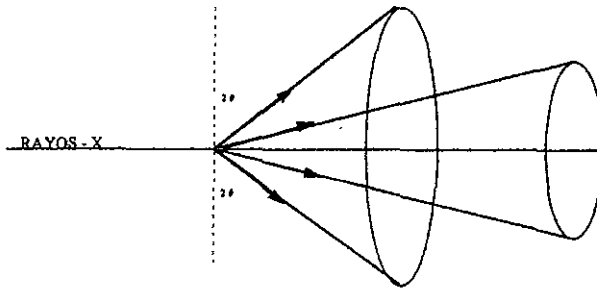


Figura 1.6 b Método de Debye - Scherrer

Se pueden insertar los conos a diferentes valores de 2θ sobre la película de R-X, este método se le conoce como Debye- Scherrer, donde la muestra se monta en un porta objetos y se hace rotar durante la exposición de R-X.

El proceso de análisis de datos obtenidos.

1° Se obtienen los valores 2θ de la película, a un cierto rango de diámetro dependiendo de la estructura.

2° Se calculan los valores de $\sin 2\theta$

3° Asignar valores h, k, l $\sin 2\theta = C (h^2 + k^2 + l^2)$

4° Se encuentra un valor de a (donde a es un parámetro de celda unitaria cúbica)

Otra técnica para obtener modelos de alta resolución es la utilización de la cámara de Guinier - Haag . este método de difracción es usado para medir el barrido de intensidad de R-X como función del ángulo, obteniéndose ambos datos de 2θ e intensidad para cada refracción.

Las aplicaciones de la difracción de R-X son:

1. Identificación de materia.

Los patrones de difracción de R-X de todos los compuestos son característicos, como una huella digital y de esta manera se utilizan para un análisis cuantitativo, donde se precisan los parámetros de espaciamento d_{hkl} (son propiedades de la materia, independientes de la longitud de onda aplicada) y se compara con una lista de patrones ya conocidos para identificación del compuesto.

2. Análisis cuantitativo de mezclas.

Con el método de R-X se identifican las fases, y se pueden determinar sus composiciones por comparación de las intensidades características en cada fase.

3 Determinación de parámetros de red

Los parámetros de red son fácilmente obtenidos por su simetría, se pueden obtener con el uso de programas de computación que se desarrollan para este propósito, la estructura puede ser obtenida por la comparación de compuestos que son parecidos.

4. Diagrama de fase.

La medición se utiliza para la elaboración de diagramas de fase, para la identificación de líneas de composición por medio de patrones de R - X para muestras a intervalos regulares de composición y la determinación de límites de solubilidad de la estequiometría de fases

Una ventaja de este método es que se puede hacer el estudio a diferentes grados de temperatura y presión.

CAPÍTULO II

SUPERCONDUCTIVIDAD

2. SUPERCONDUCTIVIDAD.

Propiedad característica de algunos metales y compuestos cerámicos que pierden su resistencia eléctrica cuando son enfriados a temperaturas muy próximas al cero absoluto.

Si se hace bajar la temperatura de un metal superconductor, llega un momento en que su resistencia eléctrica baja bruscamente y es prácticamente nula a temperaturas inferiores, aquellas en la cual se produce el fenómeno (esta temperatura es 7.26 K para Pb; 4.12 K para Hg, 3.65 K para Sn; 1.14 K para Al y 0.8 K para Zn), dándose la circunstancia curiosa de que el Cu, conductor ideal, no sea superconductor. La superconductividad se manifiesta en ese instante con fenómenos sorprendentes, dado que la corriente eléctrica no encuentra ninguna resistencia en una bobina superconductora, una vez establecida en la misma por inducción, continua circulando durante varios días, a pesar de que aquella, no dispone de ninguna fuente de energía, si una corriente tan considerable como la de 1000 A/mm² circula por el conductor, este no experimenta el menor calentamiento.

Las propiedades de los superconductores se aprovechan para el transporte de energía eléctrica mediante cables subterráneos que están exentos de pérdidas por efecto Joule (V. cri conductor), también se construyen generadores y motores eléctricos con devanados superconductores que, a potencias iguales, son hasta diez veces menores que los que se construyen sin refrigeración.

Otro campo de aplicación, es el de los campos magnéticos muy intensos, y ahora se construyen potentes electroimanes con superconductores sin disipación de energía.

La superconductividad es definida como la habilidad que poseen los materiales para transportar corriente eléctrica con cero resistencia y cero pérdida de potencia, entonces, si una bobina es superconductor y una corriente es inducida en dicha bobina, la corriente puede circular siempre sin adición de energía después de que la fuente de poder se retira (46)

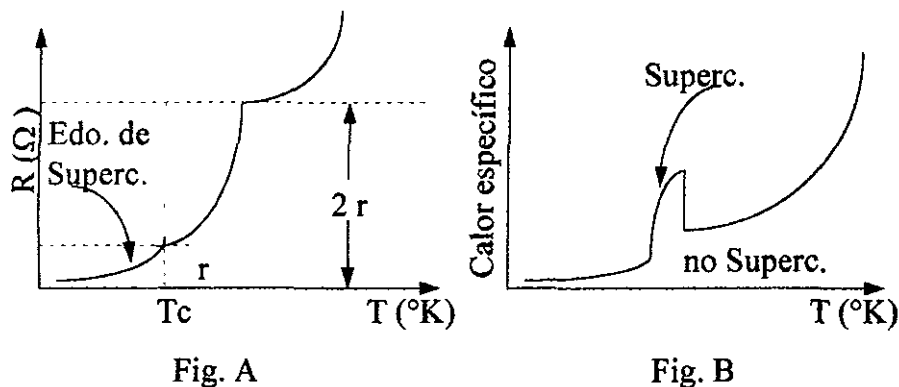


Fig. 2.

La figura 2. (A) representa la gráfica del comportamiento que se observa en un superconductor y en un no superconductor, trazado la resistencia en función de la temperatura.

Fig. A representa la superconducción como función de la resistencia y de la temperatura.

Un no superconductor tiene alguna resistencia a cualquier temperatura, sin embargo, la resistencia de un superconductor, cae a cero absolutamente al llegar a la temperatura crítica T_c (temperatura de transición), sin embargo, con los nuevos superconductores cerámicos, la caída no es abrupta, es como se muestra en la figura 2. (A), aquí la temperatura crítica ha sido definida como la temperatura donde se extrapolan las curvas ordinarias y se interceptan con la línea vertical trazada a través del punto medio de la curva de resistencia después de la discontinuidad. A la temperatura crítica otras propiedades cambian abruptamente, por ejemplo, el calor específico, como se identifica en la figura (B), las propiedades magnéticas también cambian .

Por debajo de T_c los campos magnéticos son desviados cerca del superconductor como se indica en la figura 2.1. más adelante se describen a detalle los efectos magnéticos del superconductor.

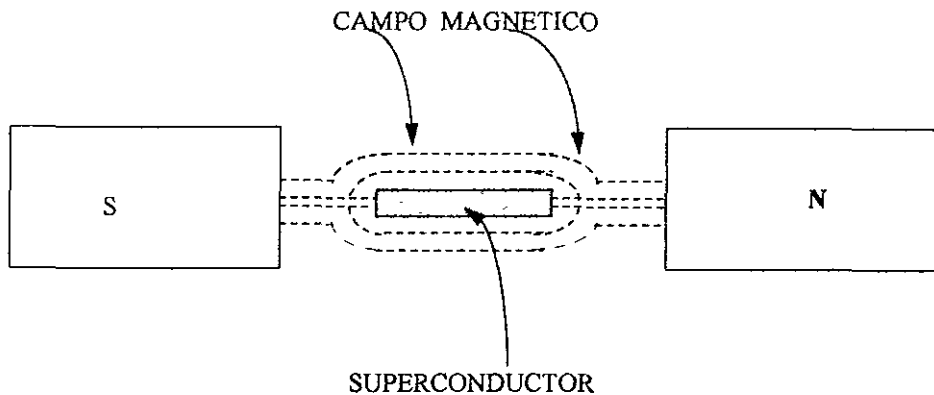


Fig. 2.1 Blindaje Magnético

2.1. TIPO DE SUPERCONDUCTORES

Existen diferencias importantes entre los superconductores que permiten clasificarlos en dos grandes grupos

2.1.1 SUPERCONDUCTORES TIPO I O SUAVES.

Ciertos metales, particularmente los que tienen baja temperatura de fusión y son mecánicamente suaves y de fácil obtención en un alto grado de pureza y libre de esfuerzos mecánicos internos, exhiben semejanza en su comportamiento en el estado superconductor.

2.1.2 SUPERCONDUCTOR TIPO II

El comportamiento de muchas aleaciones y de algunos de los metales superconductores, más refractarios es más complejo, particularmente en la forma como resultan afectados en el estado superconductor, en presencia de un campo magnético, o si la superconductividad se conserva aún bajo la influencia de campos magnéticos intensos.

En este tipo se encuentran principalmente los compuestos cerámicos que son hasta el momento los que nos ofrecen propiedades superconductoras a altas temperaturas que son los que se estudiarán

Para ello, describiremos brevemente el efecto Meissner. En 1933 se encontró que experimentalmente un superconductor se comporta de manera tal que nunca permite que exista un campo de inducción magnética en su interior, en otras palabras, no permite que un campo de inducción magnética penetre en el interior. El campo magnético en el interior de un superconductor no sólo está congelado, sino que vale siempre cero

Un conductor perfecto, es un material cuya resistencia eléctrica es igual a cero, un superconductor además de presentar resistencia igual a cero presenta, también, el efecto Meissner-Oschenfeld

Para un conductor perfecto, el campo magnético tiene un valor constante, esto es, está congelado en su interior, pero no necesariamente vale cero y, esto trae como consecuencia que su estado de magnetización dependa necesariamente de los pasos que se hayan seguido para magnetizarlo.

2.2. ESTADO DE SUPERCONDUCCIÓN.

Como ya se ha venido mencionando, una de las características que define a un superconductor, es la ausencia de resistencia al paso de corriente por debajo de T_c , pero además de haber cambios en otras de sus propiedades magnéticas o termodinámicas, no sólo esto determina al estado en el cual un material es superconductor, intervienen algunos otros factores.

Por ejemplo, en los metales, la estructura y características atómicas a nivel de regiones orbitales permiten ó no, que un metal alcance el estado superconductor. Si comparamos las curvas de resistencia de cobre ordinario Cu^0 encontramos que exhibe resistencia en el cero absoluto 0 K, no así el Mercurio (Hg^0), el cual observa una caída abrupta en su resistencia a 4.2 K alcanzando perfectamente la superconducción, resaltando el hecho de que uno y otro tomen distintos arreglos energéticos en las condiciones de baja temperatura.

La temperatura por debajo de la cual la resistividad eléctrica de un material se aproxima a la del cero absoluto se llama temperatura crítica T_c . por encima de esa temperatura al material se le conoce como normal y por debajo de T_c es superconductor.

Además de la temperatura el estado de superconductividad depende de otras variables:

Campo magnético (B)

Densidad de corriente (J)

Para que un material sea superconductor, la temperatura crítica, su campo magnético y su densidad de corriente no deben ser superadas, bajo estas condiciones se dice que el material alcanza el estado superconductor

-Si se aplica un campo magnético mucho mayor que el campo magnético crítico (H_c), entonces pierde la propiedad superconductor, en el caso de densidad de corriente si se aplica una corriente mayor que la densidad de corriente crítica (J_c) entonces el superconductor eleva su temperatura, por lo tanto pierde su propiedad superconductor

En la tabla 2.2 se colocan las variables relacionadas para los tipos comunes de materiales superconductores que permiten comparar entre unos y otros cualitativamente.

Para los nuevos materiales cerámicos, el estado superconductor en cada muestra se alcanza si se ajusta el espécimen a ciertos parámetros que se estudian; Actualmente para determinar la magnitud de su influencia en el estado superconductor se analizan los siguientes parámetros:

1 Tipo de estructura que el material presenta

- Perovskita
- Tetrágonal
- Ortorrónica

2. La estructura está directamente relacionada con la estequiometría del compuesto, variando el contenido de oxígeno en un compuesto constituido por los mismos elementos, se inhibe o se presenta el estado superconductor.

3. Estructuralmente hablando, la ubicación específica y tipificada como grupo espacial denominado vacancia, también afecta la superconducción, existen estudios de la llamada energía de vacío en superconductores de alta temperatura tomando como base compuestos de tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ con $x = 0.15$ encontrando anomalías en sus propiedades de transporte energético y magnético.

La naturaleza del estado superconductor en estos compuestos, tiene un gran interés en conocer cuestiones relacionadas al calor específico, la fuerza del llamado acoplamiento Fonón-electrón y por la extensión gráfica de los picos de vacío, presencia y medición de la energía de vacío o de vacancia.

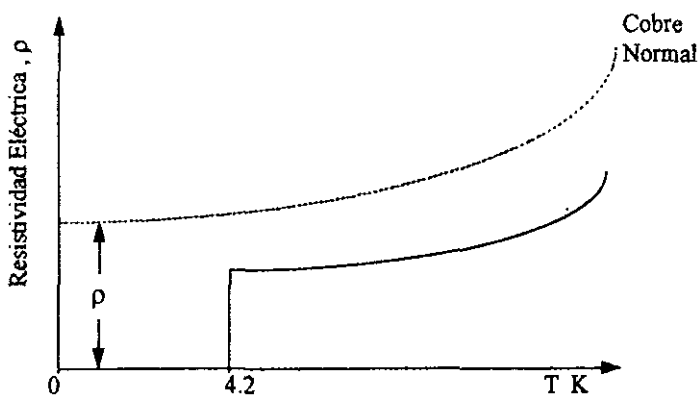


Fig. 2.2 Resistividad eléctrica de un metal normal Cu comparada con la de un metal superconductor (Hg) como función de la temperatura cerca de 0 K.

Tabla 2. Temperaturas críticas de superconducción T_c para determinados metales, compuestos intermetálicos y compuestos cerámicos superconductores.

METALES T_c K			COMPUESTO INTERMET.		COMPUESTO CERÁMICO	
				T_c K		T_c K
Niobio	Nb	9,15	Nb ₃ Ge	23,2	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	122
Vanadio	V	5,30	Nb ₃ Sn	21,0	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	90
Tántalo	Ta	4,48	Nb ₃ Al	17,5	La _{1-x} Sr _x CuO ₄	40
Titania	Ti	0,39	NbTi	9,5	Ba _{1-x} K _x BiO _{3-x}	30
Estaño	Sn	3,72				

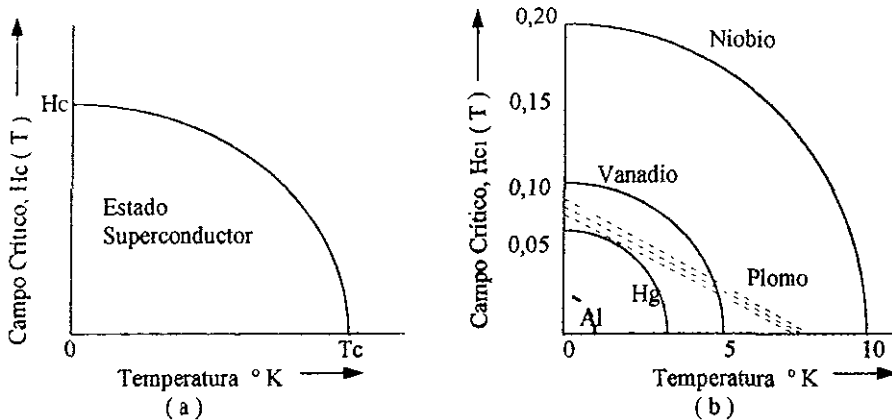
2.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Si un campo magnético suficientemente fuerte se aplica a un superconductor a cualquier temperatura, que esté por debajo de su temperatura crítica (T_c), el superconductor regresará a su estado normal. El campo magnético necesario aplicado para restablecer la conductividad eléctrica normal en el superconductor se llama **campo crítico H_c** .

Una densidad de corriente eléctrica suficientemente alta J_c , también podría describir la superconductividad en los materiales, la curva de H_c contra T (K) puede estimarse mediante la expresión:

$$H_c = H_0 [1 - (T / T_c)^2]$$

donde H_0 = campo crítico a una temperatura $T = 0$ K. Esta ecuación representa el límite de la frontera entre los estados normal y de superconductividad del superconductor.



La figura 2.3. (a) muestra la relación entre el campo magnético H_c y la temperatura T (°K) a corriente nula, caso general. Figura (b) muestra el campo crítico frente a la temperatura para varios metales superconductores.

2.4. PARAMAGNETISMO.

Los materiales cerámicos son atraídos por el imán. En la mayor parte de los átomos y los iones, los efectos magnéticos de los electrones, incluyendo los movimientos orbitales de los espines, se contrarrestan exactamente, de tal forma que el átomo o el ion no es magnético, esto es válido para los gases raros como : Neón, iones como el Cu^+ , que forma el cobre ordinario, en otros átomos y iones, los efectos magnéticos de los electrones no se contrarrestan.

Para una muestra de N átomos, cada uno tiene momento dipolar magnético μ , si se coloca en un campo magnético, los dipolos atómicos elementales tienden a alinearse con el campo. A este efecto de alineamiento se le llama paramagnetismo. Una variable muy importante en las mediciones de superconductividad es la magnetización M del espécimen se define como el momento magnético por unidad de volumen.

$$M = \frac{\mu}{V'}$$

$V' =$ Volumen del espécimen

$M =$ Vector, puesto que el momento dipolar μ del espécimen es un vector.

La magnetización M del espécimen paramagnético es directamente proporcional a B , que es el campo magnético efectivo en el cual está colocado el espécimen, e inversamente proporcional a la temperatura; es decir:

$$M = C \frac{B}{T}$$

$C =$ Cte.

$B =$ Campo magnético

$T =$ Temperatura

que es la ley de Curie

La ley de Curie se cumple siempre y cuando la relación B / T no sea muy grande, sino debe aproximarse a un valor máximo (32).

M_{Max} ($= \mu N / V$) que corresponde al alineamiento completo de los N dipolos contenidos en el volumen V del espécimen. Por lo tanto, el efecto de aplicar un campo magnético, es el de aumentar o disminuir (dependiendo del sentido de la circulación del electrón) la velocidad angular, a su vez esto hace que aumente o disminuya el momento magnético orbital del electrón en rotación.

2.5. DIAMAGNETISMO.

Un espécimen diamagnético es repelido al aproximarlo a un polo de un imán intenso, en contraste con los especímenes paramagnéticos que son atraídos por el imán. Todas las sustancias presentan paramagnetismo pero su efecto es tan débil que su presencia queda enmascarada en aquellas sustancias que estén formadas por átomos que tengan un momento dipolar magnético neto, es decir, en sustancias paramagnéticas o ferromagnéticas (32)

Por lo tanto, el efecto de aplicar un campo magnético es de aumentar o disminuir (dependiendo del sentido de la circulación del electrón) la velocidad angular, a su vez esto hace que aumente o disminuya el momento magnético orbital del electrón en rotación (32).

2.6. CONEXIÓN DE JOSEPHSON.

Aquí dos superconductores son débilmente acoplados por una delgada capa de óxido, la película de óxido, aunque aislante tiene relativamente poca resistividad, los flujos de corriente entre los dos materiales superconductores, son a través de **tunneling**, tunneling es el término empleado para describir el flujo de electrones a través de una barrera potencial que no es predecible por la física clásica, pero es estadísticamente posible en el concepto de mecánica cuántica. El flujo de corriente, puede ser afectado por la aplicación de campos magnéticos.

Así, cuando ocurre una radiación electromagnética a través de la conexión, las corrientes pueden ser detectadas, este efecto puede servir en una variedad de dispositivos, incluyendo instrumentos de detección electromagnética extremadamente sensitivos.

2.7. EFECTO MEISSNER

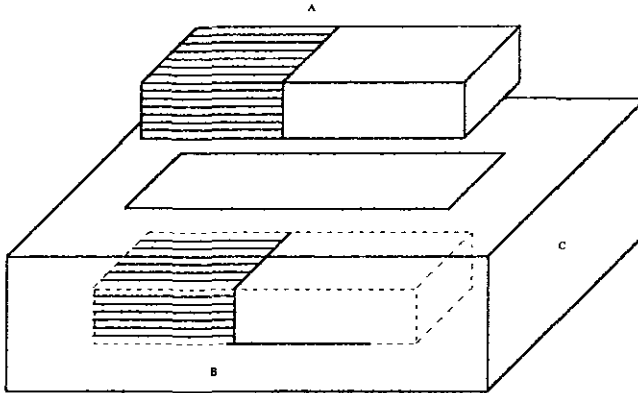


Fig. 2.4. Efecto Espejo Magnético

En esta figura se muestra la levitación de un imán por la presencia de un superconductor. Esto ocurre debido al efecto Meissner. El imán se encuentra suspendido por fuerza magnética, la pastilla cerámica se encuentra en la parte inferior e inmersa en nitrógeno líquido para mantenerla a una temperatura por debajo de su temperatura de transición y pueda así encontrarse en el estado superconductor. El efecto Meissner consiste en lo siguiente: al acercar un imán a un material superconductor se genera, magnéticamente, una imagen de él, como si el superconductor fuera un espejo. De esta manera, el imán es siempre repelido por el superconductor o lo que es lo mismo, la fuerza de repulsión es capaz de contrarrestar el peso del imán, produciendo la levitación. Una aplicación de este efecto se da en vehículo de transporte masivo que "flotan" sin fricción con el piso y que recibe el nombre de magneplanos, porque virtualmente se desplazan volando.

2.8 *PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES*

MEDICAS.

Desde hace algún tiempo, se obtienen imágenes internas del organismo humano y otros materiales, mediante el uso de la llamada **Imagen de resonancia magnética**, pero esta maquina es voluminosa, cara y requiere enfriamiento por medio de helio líquido. Para poder operar a la temperatura del estado superconductor. Su tamaño de costo inicial y de mantenimiento la hacen prohibitiva para algún sector del pueblo.

Con magnétos más poderosos, enfriados sólo a la temperatura del nitrógeno, harán de las imágenes de resonancia magnética un evento, más barato, además en poco tiempo pueden desplazar las maquinas de rayos-x actuales, eliminando los peligros de ionización en los pacientes.

ELECTRÓNICAS.

Algunas de las más prometedoras aplicaciones de los superconductores de alta temperatura, se dan en los sistemas electrónicos, involucrando delgadas líneas de película superconductora o elementos de Josephson.

Las aplicaciones en computación darán el impacto comercial más grande, pero tardarán más tiempo en virtud de su complejidad, los sensores e instrumentos sobre los cuales se aplican, son más simples y así mismo se comercializarán en pocos años, el más simple de todos, es el uso de los superconductores de alta temperatura, para blindaje de campo bajo *electromagnético*.

Desde el principio, las juntas de Josephson, fueron las bases para muchos dispositivos electrónicos, los dispositivos de interferencia superconductora cuántica (SQUID'S). Circuitos simples incorporados a uniones Josephson tienen niveles extremadamente sensibles de alta detección, el efecto Josephson puede así mismo explotarse con fines encaminados a sistemas lógicos y de memoria, remplazando chips superconductores en procesadores digitales potentísimos

-Sistemas de defensa.

-Instrumentación con sensores precisos (dispositivos superconductores de interferencia cuántica y SQUID)

- Sensores infrarrojos.

- Osciloscopios

Aplicaciones potenciales.

- Tecnología superconductora probada, pero no de adopción corriente en el mercado.

Computadoras.

- Híbridos semi-conductoras.

- Elementos superconductores activos.

SISTEMAS DE DEFENSA

Las aplicaciones en los sistemas de defensa abarcan desde el blindaje contra ataques nucleares, hasta computadoras de alta velocidad y motogeneradores en las naves y aeronaves de combate, submarinos y bases norteamericanas y europeas.

El departamento de defensa de Estados Unidos (D O D), ha fundado un centro de investigación y desarrollo superconductor desde 1950, contribuyendo con maquinaria y dispositivos, sensores y métodos de producción de superconducción.

En la actualidad este centro, ha alcanzado la categoría de programa de investigación de superconductividad.

COMPUTADORAS Y DISPOSITIVOS LÓGICOS.

El Dr Fernand Bernard de la agencia nacional de seguridad de E. U., dice que las piezas electrónicas de Josephson, ofrecen la posibilidad teórica de una computadora de 6" por lado puede sustituir una supercomputadora. Se pueden considerar dos límites para construir una computadora más rápida. La velocidad de Switchgear y el retardo en el cableado. Una unión de Josephson permitó Switchgear desde cero, a otro nivel de voltaje en 4 picosegundos mucho más rápido que cualquier otro elemento semiconductor.

Desde 1969, compañías como I B M, han invertido cerca de \$ 300,000,000.00 de dólares, en el desarrollo de microchips de superconductores, pero no ha tenido alto impacto comercial en virtud de lo costoso de los equipos con sistemas de enfriamiento (4 K).

Una posible utilidad de los superconductores, es operar a 77 K siendo usados líneas superconductoras de alta temperatura, como interconexiones con dispositivo semiconductores en las máquinas.

Los superconductores de alta temperatura, han sido propuestos para aplicarlos a las computadoras, utilizando uniones de Josephson, con la finalidad de obtener dispositivos que mejoren y alcancen :

- Velocidad de encendido y apagado de las unidades de memoria.
- Alta transmisión de banda alta.
- Memoria de ultra-alta-velocidad.

GENERACIÓN ELÉCTRICA

Las pérdidas de corriente alterna en los transformadores para líneas de transmisión de superconductores subterráneos requieren de enfriamiento y refrigeración, que no pueden ser costeables por tal motivo, se espera alcanzar generación de corrientes en forma eficiente y sin pérdidas, pero eliminando el costo tan elevado de los sistemas de enfriamiento, aumentando las temperaturas de transición de los internos del generador y las líneas de distribución de energía.

PROCESADORES ANALÓGICOS DE SEÑAL

Estos procesadores de alta velocidad permiten realizar funciones tales como filtración de información, correcciones vía transformadas de Fourier, conversión analógica digital (A - D), en especial, estos últimos elementos se pueden alcanzar y lograr su comercialización realizando híbridos superconductores - semiconductores que en vez de operar a 42 K lo hagan a 77 K. Otro importante parámetro es la evaluación de utilidades de un superconductor es la densidad de corriente crítica, que es la máxima densidad de corriente que el superconductor puede cargar sin pérdidas en sus características de superconducción

ESCUDO MAGNÉTICO.

Los cables superconductores y las piezas y componentes superconductores se han utilizado ampliamente durante muchos años para crear regiones libres de todo campo magnético, el advertimiento de los superconductores de alta temperatura puede extender su rango de aplicaciones a esta área tecnológica.

ESTÁNDARES DE VOLTAJE.

Muchos países mantienen un voltaje estándar en términos de voltaje generado que cruza por una unión superconductora de Josephson irradiada por microondas a una frecuencia precisa.

Este estándar puede tener un mantenimiento más barato y fácilmente obtenible con pérdidas insignificantes de exactitud operando a 77 K con los nuevos materiales.

SUPERCOLISIONADOR SUPERCONDUCTOR (SSC).

El mayor impacto logrado por los superconductores, es el tratar de resolver a una serie de preguntas que deben resolver los científicos, ¿cuál es la base de la construcción de la materia? ¿qué fuerzas actúan en ella? ¿cuál es la base de la revolución universal? ¿cuál es el inicio de el universo de la materia?.

El más sensible dispositivo jamás diseñado para resolver las cuestiones anteriores, es un acelerador de partículas programado. El supercolisionador superconductor. Este ingenio, explorará nuevos reinos inaccesibles a los instrumentos actuales, enterrado a 53 millas en

un túnel bajo tierra, acelerará dos bandas de protones en direcciones opuestas sobre el 99.99 % de la velocidad de la luz, los imanes superconductores conseguirán poner un foco a las bandas de protones, los protones colisionaran en 6 salas de integración creando intensa concentración de energía la cual se transformara en materia en la creación de nuevas partículas

OTRAS APLICACIONES :

- Almacenamiento de energía por el uso de grandes bobinas superconductoras.
- Imanes extraordinariamente fuertes sin consumo energético.
- *Generación de potencia* a través del uso de imanes, generadores y electromotores superconductores
- Línea de transmisión eléctrica libres de resistencia.
- Trenes levitados magnéticamente.
- Potentes autos eléctricos con baterías y motores superconductores
- Detectores electromagnéticos especializados.
- Microelectrónica y computadoras que utilicen conexiones de Josephson e interconexiones de resistividad cero.

Usos comerciales e industriales

- Investigación y diagnóstico médico.(Resonancia y espectroscopía)
- Dispositivo de radiofrecuencia (girotrón).
- Refinamiento de mineral.
- Magnetos
- Blindaje magnético.
- Superenfriadores, máquinas de fusión magnéticas etc.

Aplicaciones de energía eléctrica.

- Producción de energía (Magnetohidrodinámica, fusión magnética).
- Turbogeneradores largos.
- Almacenamiento energético.
- Transmisión de corriente eléctrica.

Transporte.

- Trenes de alta velocidad (levitación magnética).
- Sistema de conducción de naves.

CAPÍTULO III

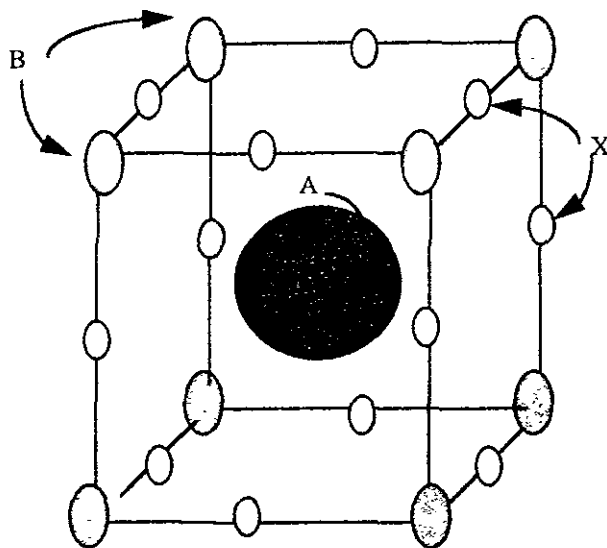
ESTRUCTURA CRISTALINA

Para comprender los mecanismos que nos acercan al estado superconductor, es necesario conocer las estructuras de los compuestos que exhiben estos fenómenos.

La estructura cristalina estudiada, ha sido utilizada para determinar las dimensiones de la unidad de celda, la localización de átomos en esta celda, las distribuciones electrónicas de carga y la posible presencia de irregularidades atómicas.

Las perovskitas naturales y sintéticas presentan una notable variedad de propiedades eléctricas. Las perovskitas cubren una amplia gama, desde aislantes (no conductores) hasta semiconductores, conductores supersónicos (en los que son iones, en vez de electrones, los que establecen un flujo a través del cristal), conductores semejantes a los metales y ahora, superconductores a alta temperatura, la perovskita constituye hoy la materia prima de la industria electrocerámica (23).

3.1. UNIDAD ESTRUCTURAL BÁSICA



UNIDAD ESTRUCTURAL BÁSICA . En el centro hay un átomo metálico (A), ocho átomos metálicos más pequeños (B) ocupan los vértices y 12 átomos no metálicos (X), que están en los puntos medios de las aristas .

Fig. 3.1 Unidad estructural básica

En su forma ideal, las perovskitas que se describen por su fórmula generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A , B y X), presentes en una posición de 1 : 1 : 3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa). Un catión A el mayor de las dos clases de metales, está en el centro de cada cubo, los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo, de acuerdo a la Fig 3.1.

La perovskita mineral (variedad del titanato de calcio CaTiO_3 que se forma a altas temperaturas) adopta la estructura ideal.

La fórmula ABX_3 esta en lugar de AB_8X_{12} , por que cada cubo está rodeado en todas sus caras por otros cubos, que comparten vértices y aristas. Así cualquier cubo posee sólo una fracción de los átomos alejados; Para formular cientos de perovskitas ideales, podemos combinar múltiples elementos de la familia de las tierras raras (los que van desde el Cerio hasta el Lutecio, números 58 a 71 en tabla periódica de los elementos), pueden ocupar la posición A. Casi 50 elementos diferentes más de la mitad de los elementos estables de la tabla periódica capaces de ocupar sitios B. No sólo el oxígeno puede ocupar la posición X, sino que también pueden hacerlo miembros de la familia de los halógenos : Flúor, Cloro o Bromo Entre la docena de compuestos que se adaptan a la estructura ideal de la perovskita encontramos: fluoruro de plata y zinc (AgZnF_3), bromuro de cesio y cadmio (Cs CdBr_3) fluoruro de litio y bario (LiBa F_3), yodato potásico (KIO_3) y aluminato de europio (EuAlO_3).

Estas perovskitas ideales son aislantes eléctricos: todos sus sitios atómicos están ocupados y unidos por fuertes enlaces ionicos, fuerzas atractivas entre aniones y cationes , retienen firmemente en su sitios a los átomos y sus electrones. En consecuencia los electrones se mueven a través del cristal con dificultad; No todas las perovskitas se adaptan a este modelo de aislante isótomo.

Muchas perovskitas presentan cierta distorsión debido a que el catión central A es demasiado pequeño en relación a los cationes B que hay en los vértices del cubo: Semejante disparidad de tamaño provoca que los átomos X y, en ocasiones, los B se desplacen de su posición.

3.2. FORMAS ESTRUCTURALES BÁSICAS.

FORMA CÚBICA

Un camino alternativo para representar esta estructura, la cuál es comunmente usada en textos de estado sólido, es una figura donde se localizan los lugares de acuerdo a la ubicación del bario, los lugares de titanio en la esquina y los oxígenos en el centro de las fases atómicas. Se encontró que el compuesto $\text{LaBaCu}_2\text{O}_5$ tiene una subcelda perovskita con el parámetro de red $a = 3.917 \text{ \AA}$. Ver figura 3.2. (45).

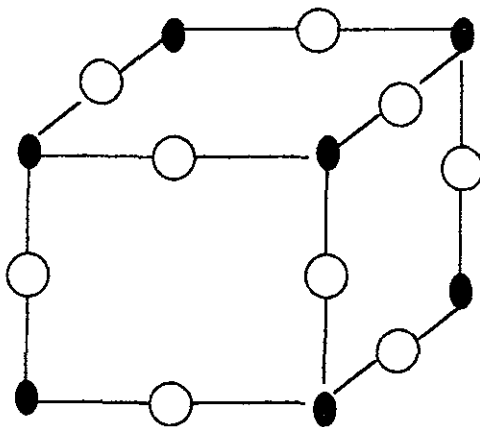


Figura 3.2. Forma Cúbica

FORMA TETRAGONAL.

A temperatura ambiente, el titanato de bario es tetragonal con parámetros de red $a = b = 3.9947 \text{ \AA}$ y 4.0336 \AA , lo cuál es cercano al cubo para esta simetría menor, los oxígenos se asignan en dos diferentes sitios, un sólo sitio a lo largo del borde lateral, un doble en la parte superior y fondo. La posición atómica (9) es:

$$\text{Ba} : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.488$$

$$\text{Ti} : 0, 0, 0$$

$$\text{O}(1) : 0, 0, 0.511$$

$$\text{O}(2) : 0, \frac{1}{2}, -0.026 ; \frac{1}{2}, 0, -0.126$$

tal como se muestra en la Fig.3.3

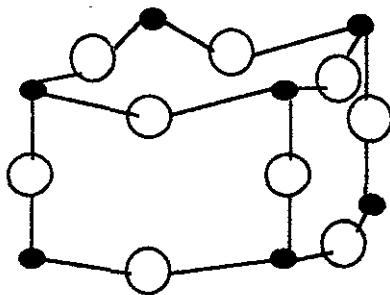


Fig. 3.3. Muestra de la celda unitaria tetragonal de perovskita Capa Ti - O

Las distorsiones de la estructura ideal de la Fig. 3.3. son exageradas en la representación, se puede ver, que una distorsión similar ocurre en la estructura de YBaCuO , los arreglos cúbicos y tetragonales tienen desviaciones que actualmente son considerados

absolutamente pequeños. Los parámetros de red para una estructura tetragonal tipo $(R_1 - xM_x)_2CuO_{4-\delta}$; Con características y propiedades superconductoras se pueden leer de la tabla 3.1

TABLA 3.1. Selección de parámetros de red para $(R_1 - xM_x)_2CuO_{4-\delta}$ tipo superconductores con estructura tetragonal

R - M	x	Parámetro de enrejado		Ref.
		a = b (°A)	c (°A)	
Y - Ba	0.4	3.828	12.68	Allge
La - Ba	0.05	3.782	13.168	Skelt
	0.075	3.7817	13.2487	Yuzzz
	0.075	3.787	13.31	Fujit
	0.1	3.791	13.35	Fujit
La - Sr	0.05	3.7839	13.211	Tara 1
	0.05	3.78	13.25	Hidak
	0.063	3.7784	13.216	Tara 1
	0.075	3.7793	13.2	Decro
	0.075	3.7771	13.226	Tara 1
	0.075	3.776	13.234	Shelt
	0.075	3.772	13.247	Brunz
	0.087	3.7739	13.232	Tara 1
	0.1	3.7739	13.23	Tara 1
	0.1	3.777	13.2309	Przys
	0.112	3.7708	13.242	Tara 1
	0.125	3.7685	13.247	Tara 1
	0.132	3.7666	13.255	Tara 1
0.15	3.7657	13.259	Tara 1	

FORMAS ORTORRÓMBICAS.

Cuando se enfría el titanato de bario a menos de 278 K, ocurre una transición con un decremento de la simetría del grupo espacial $Amm2$ respecto a la forma ortorrómbica, y un alargamiento de la unidad de celda para arreglarse a las dos unidades de fórmula ($BaTiO_3$)₂

La celda alargada tiene rotación a 45° en relación a la misma pero a alta temperatura tal como se presenta en la figura 3.1.5. En consecuencia los parámetros de red a y b son mayores por el factor $\sqrt{2}$. Las tres constantes de red son $a = 5.669 = 4.009 \sqrt{2}$ Å; $b = 5.682 = 4.018 \sqrt{2}$ Å; $c = 3.990$ Å este valor aumenta en algún sitio especial (9).

Debe notarse que en la transformación de la forma cúbica a la tetragonal se involucran solo cambios o alteraciones en los átomos coordinados z , mientras que la fase ortorrómbica difiere solo de los cambios de las posiciones atómicas de los planos x , y , ver figura 3.4.

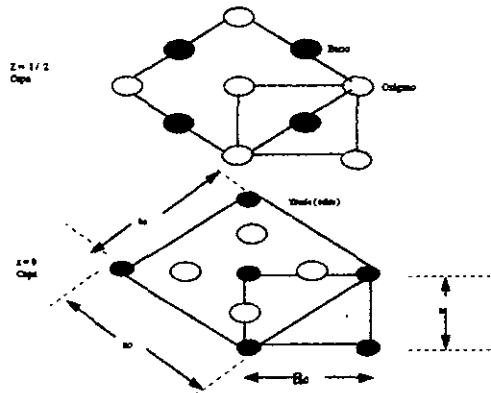
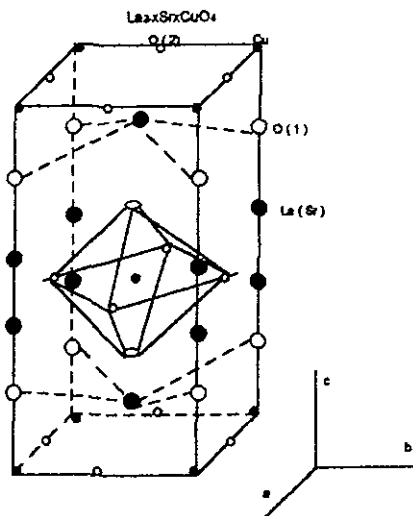


Figura 3.4. Estructura de la forma ortorrómbica

3.3. ESTRUCTURA LANTANO-ESTRONCIO - ÓXIDO DE COBRE .



*FIG.3.5 Estructura cristalina del compuesto superconductor $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
Posición de los átomos de cada elemento que lo componen*

La estructura del $LaSrCuO$, $[(La_{1-x}M)_2CuO_{4-\delta}]$, donde $M = Sr$ o Ba , es tetragonal, en algunos casos y ortorrómbica en otros. Primero se describen los casos tetragonales y luego los otros.

Las estructuras se describen de acuerdo al prototipo standard La_2CuO_4 correspondiente a $x = \delta = 0$, acerca de la expresión debe tenerse en mente que en los compuestos superconductores, algunos de sus átomos propios son reemplazados por algún catión divalente tal como La o Sr. Ver figura 3.5.

El compuesto La_2CuO_4 por sí mismo no es considerado como superconductor, pero algunos autores dicen que si exhibe en algún porcentaje superconductividad, quizá de un tipo filamentario.

FORMA TETRAGONAL

Los superconductores del tipo LaSrCuO , alcanzan el estado cristalino en lo que se llama la estructura K_2NiF_4 con grupo espacial I_4 / mmm , D_{4h}^{17} y dos unidades formuladas por unidad celular (9, 11, 24, 35, 38, 55). Los átomos de cobre y uno de los oxígenos tipo 0 (1) son posiciones especiales y los átomos remanentes son colocados en posiciones generales con un solo parámetro indeterminado asociado con la coordinación Z como se muestra en la figura 3. 6.

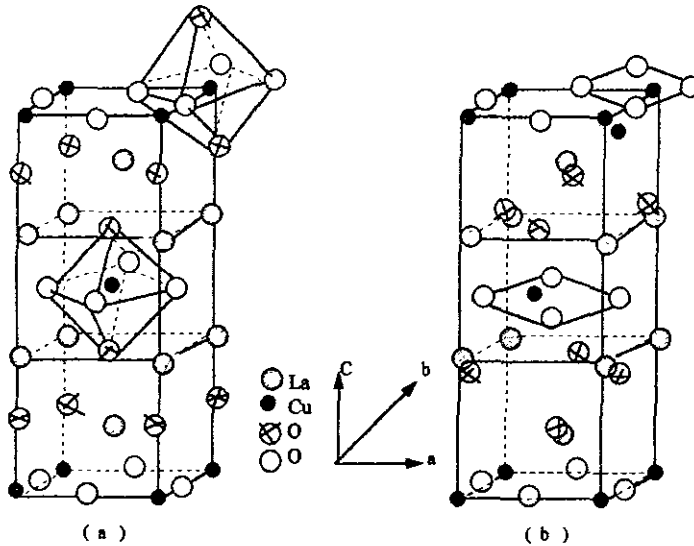


Fig. 3.6 Representación de la unidad celular o celda tetragonal del Óxido de Cobre y Lantano.

(a) La celda tetragonal para un compuesto superconductor.

(b) Celda tetragonal no superconductor.

Las posiciones son:

$$\text{La (4e)} \quad 0,0,u; \quad 0,0,-u; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -u + \frac{1}{2}$$

$$\text{Cu (2a)} \quad 0,0,0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$\text{O (1) (4c)} \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{O (2) (4e)} \quad 0,0,v; \quad 0,0,-v; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -v + \frac{1}{2}$$

$$\text{con: } u = 0.362$$

$$v = 0.182$$

Los parámetros de red son $a = b = 3.77 \text{ \AA}$, $c = 13.18 \text{ \AA}$, la tabla 3.2. da más detalle de la posición atómica y la tabla 3.1. es una lista de parámetros de red midiendo las constantes para los superconductores tetragonales de LaSrCuO con distintos valores de x , y y de δ en la fórmula $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{2-y}\text{CuO}_{4-\delta}$.

Tabla 3.2. Posición regular atómica y estructura alterna de La_2CuO_4 correspondiente al grupo espacial I_4/mmm . D_2^d

Compuesto	z	Estructura Regular					Estructura Alterna				
		Atomo	Sitio	x	y	z	Atomo	Sitio	x	y	z
CuO ₂	1	O(1)	4c	1/2	0	1	O(1)	4c	1/2	0	1
		O(1)	4c	0	1/2	1	O(1)	4c	0	1/2	1
		Cu	2a	0	0	1	Cu	2a	0	0	1
OLa	5/6	La	4e	1/2	1/2	0.862	La	4e	1/2	1/2	0.862
		O(2)	4e	0	0	0.818					
							O(2)	4d	0	1/2	3/4
							O(2)	4d	1/2	0	3/4
LaO	2/3	O(2)	4e	1/2	1/2	0.682					
		La	4e	0	0	0.638	La	4e	0	0	0.368
		O(1)	4c	0	1/2	1/2	O(1)	4c	0	1/2	1/2
O ₂ Cu	1/2	O(1)	4c	1/2	0	1/2	O(1)	4c	1/2	0	1/2
		Cu	2a	1/2	1/2	1/2	Cu	2a	1/2	1/2	1/2
		La	4e	0	0	0.362	La	4e	0	0	0.362
LaO	1/3	O(2)	4e	1/2	1/2	0.318					
							O(2)	4d	1/2	0	1/4
							O(2)	4d	0	1/2	1/4
OLa	1/6	O(2)	4e	0	0	0.182					
		La	4e	1/2	1/2	0.138	La	4e	1/2	1/2	0.138
CuO ₂	0	O(1)	4c	1/2	0	0	O(1)	4c	1/2	0	0
		O(1)	4c	0	1/2	0	O(1)	4c	0	1/2	0
		Cu	2a	0	0	0	Cu	2a	0	0	0

FORMAS ORTORRÓMBICAS.

La estructura ortorrómbica LaSrCuO se relaciona con el análisis similar a su forma tetragonal, del mismo modo que la perovskita se relaciona a sus formas; tetragonales, ortorrómbicas y cúbicas, de manera que las bases direccionales ortorrómbicas están a 45° comparada con la forma tetragonal y el número de la unidad de fórmula se duplica, la situación es similar a la descrita por la Fig. 3.4., $a = 5.363 \text{ \AA} = 3.792 \sqrt{2} \text{ \AA}$; $b = 5.409 \text{ \AA} = 3.82 \sqrt{2} \text{ \AA}$; $c = 13.17 \text{ \AA}$ el cambio en c es muy pequeño. La tabla 3.3. lista las medidas de las cts. de red para algunos compuestos ortorrómbicos

El factor anisotrópico es ANIS :

$$\text{ANIS} = \frac{100 (b - a) *}{0.5 (b + a) *}$$

* Significa el valor absoluto de la suma o resta de a y b

Este valor se encuentra listado en la columna c de la tabla mencionada y da el porcentaje (%) de desviación de la tetragonalidad.

Los átomos de cobre y uno de los tipos de oxígeno O (1) están en posiciones especiales; los dos átomos restantes La y O (2) están en posición con un solo parámetro indeterminado con la coordinación z, el grupo espacial es $fmmm D_n^{23}$.

TABLA 3.3.0 *Parámetros de red en estructuras tipo superconductoras ortorrómbicas.*

PARÁMETROS DE RED						
R - M	x	a(°Å)	b(°Å)	c(°Å)	ANIS	Ref.
La - Ba	0.02	3.786	3.811	13.17	0.66	Fujit
	0.075	3.786*	3.808*	13.257	0.58	Shelt
	0.075	3.798*	3.803*	13.234	0.13	Onoda
La - Ba	0.1	3.786*	3.824*	13.264	1.00	Hirof
La - Ca	0.075	3.772*	3.808*	13.168	0.95	Shelt

TRANSICIÓN DE FASE.

Los compuestos que tienen la estructura $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$, con $M = Sr, Ba$ son ortorrómbicos a temperaturas bajas y bajas concentraciones de M, la superconductividad ha sido encontrada en ambos lados de esta transición .

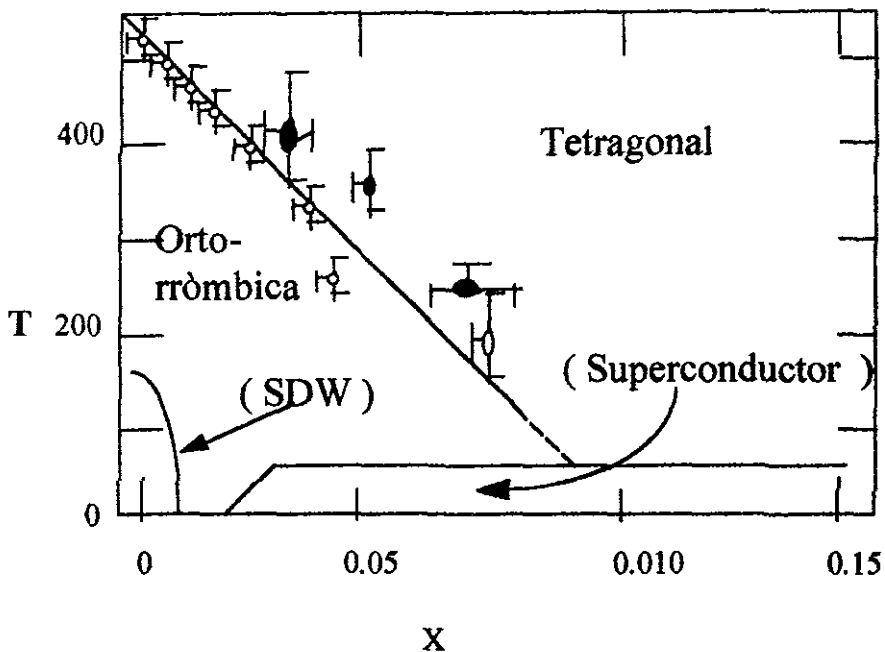


Fig. 3. 7 Transición de Fase

La figura 3. 7. es una diagrama que presenta la transición de fase de ortorrómbica a tetragonal (34) en función de la temperatura y de la cantidad de M, se presenta además la onda espín-densidad y las regiones de superconducción, estos dos compuestos están cerca de la región de superconductividad.

La región, (S D W) ocurre cerca de la mínima concentración para un conjunto de valores de superconductividad, otros trabajos exhiben que para lantano $\text{La-Sr} = 0.04 (x)$, a esta temperatura ocurre la transición estructural de fase a 180 a 300 K (18).

3.4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

DEFICIENCIA DE OXÍGENO.

Los más nuevos superconductores están deficientes en oxígeno, en el sentido de que algunas de las redes cristalinas tienen sitios vacantes de oxígeno y los átomos asociados al oxígeno pueden ser removidos y reintercalados realmente (47).

La deficiencia de oxígeno es un factor crítico en la determinación de las propiedades de superconducción. Esta deficiencia se asocia con las configuraciones enlazadas, y los estados de valencia de los iones de cobre presentes. Pequeñas pérdidas de oxígeno disminuyen la carga promedio del cobre, mientras que grandes remociones de oxígeno pueden cambiar apreciablemente la coordinación del cobre vecino, el cual por estequiometría tiene 4, 5, ó 6 vecinos cercanos (Cu - O) enlazados, quitando oxígeno decrece este número de enlaces adyacentes.

Las determinaciones de las deficiencias de oxígeno y su caracterización, han traído consigo el uso de varias técnicas instrumentales como el análisis diferencial térmico y el análisis térmico gravimétrico (6, 37, 48, 49) celdas electroquímicas de estado sólido, difracción de neutrones y espectroscopia de fotoemisión.

PÉRDIDA DE OXÍGENO

Algunos compuestos, intercambian oxígeno con la atmósfera circundante a temperaturas que fluctúan entre ($\pm 600 - 1100$ K). Con energía de activación situadas entre 0.7 y 1.65 eV.(21, 46, 49). También ocurren cambios, durante la preparación y procesamiento del material para medición de los parámetros de red a b c.

Estos cambios ocurren de manera regular, justo cerca de la temperatura de transición de tetragonal a ortorrómbica lo cual ocurre entre 893 K. Para 2% de O_2 y 973 K para 100% de O_2 en la atmósfera del horno(27, 36), en la figura 3. 8. se encuentra la relación entre los parámetros de red, el volumen V de la celda unitaria para un compuesto análogo a nuestro compuesto

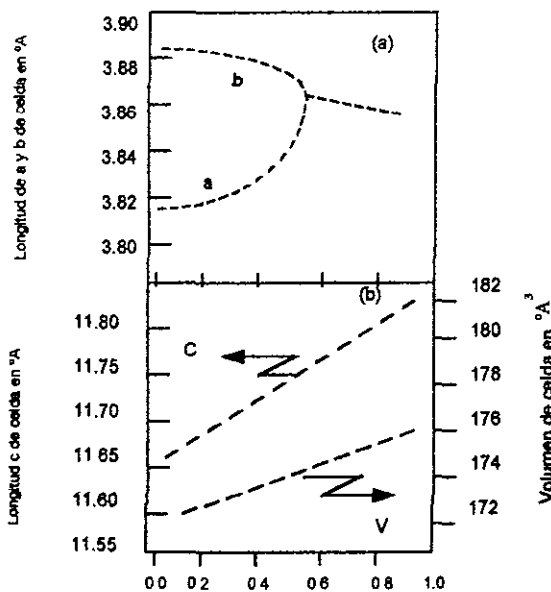


Fig. 3.8 Parámetros de red a, b, c y el volumen V de la celda unitaria como función del contenido de oxígeno de la serie YBa₂Cu₃O_{7-y}. Las líneas punteadas son una guía visual, note que la transición de estructura ocurre próxima a $\delta = y = 0.6$

ESTADOS DE CARGA DEL COBRE.

La carga promedio del cobre se calcula suponiendo que todos los iones de Lantano son trivalentes, todos los iones de la tierra alcalina tal como Ba y Sr son divalentes, cada oxígeno tiene la carga -2 .

El compuesto prototipo La_2CuO_4 tiene de todos los compuestos de cobre, la valencia común Cu^{2+} y lo que se considera anteriormente es válido.

Cuando en la tierra alcalina se sustituyen los iones de Cu^{2+} por los de Lantano ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) $_2\text{CuO}_4$, la suposición original requiere que el cobre cambie al estado trivalente.

Cuando la deficiencia de oxígeno denotada como δ corresponde a la fórmula estructural $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$. El cobre se maneja como un promedio el estado de valencia.

En el caso más general; cuando los valores positivos son asignados al parámetro “y” $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$, el contenido de La, Sr disminuye y su carga aumenta, causando un incremento en la carga promedio del Cu.

Los parámetros típicos son $x = 0.075$ o 0.1 , $y = 0$ y $\delta = 0$, así la combinación del Cu no se ve muy distorsionada. La muestra con $x = 0.075$ se convierte en un estándar con el símbolo La Sr

TRANSFERENCIA DE CARGA Y LOCALIZACIÓN DE VACANCIAS

De los superconductores de alta temperatura el $\text{La}_{2-\beta}\text{Sr}_\beta\text{CuO}_4$, es ahora uno de los más estudiados como función del contenido de estroncio (Sr) β , este material tiene una $T_c = 40$ K para $\beta = 0.15$. Por consenso, la superconductividad es asociada con el oxígeno en las vacancias, estas vacancias se localizan, (donde la mayor parte de investigadores suponen que están) sobre los iones oxígeno en los planos cuprato.

La estructura cristalina de $\text{La}_{2-\beta}\text{Sr}_\beta\text{CuO}_4$ es a manera de capas con una sucesión de planos de cuprato seguido por dos capas (La, Sr - O) o ((La, Sr) - O).

Una aceptada descripción de la superconductividad en la estructura de $\text{La}_{2-\beta}\text{Sr}_\beta\text{CuO}_4$, es que los huecos provenientes de las capas La - O migran a los planos cupratos, donde los datos de los planos cupratos tipo - P, induce superconductividad (una vez que la concentración de huecos es lo suficientemente grande) e incrementa la temperatura crítica de superconductividad, tanto como se incrementa la concentración de vacíos en los planos cuprato. (ésta hipótesis se conoce como **Hipotesis de transferencia de carga**).

Desde luego, se espera que este esquema pueda ser verificado por simple extracción de las cargas de los iones, desde los datos de longitud de enlace utilizando el método de suma enlace - valencia .

Se tiene que aplicar el método $\text{La}_{2-\beta}\text{Sr}_\beta\text{CuO}_4$ y extraer desde los datos de espaciamiento de neutrones de(Radaelli Et. All)

3.5. ESTADÍSTICA DE LA OCUPACIÓN DE LOS ELECTRONES

A medida que la temperatura del cristal decrece y se aproxima al cero absoluto 0 K (-273°C) los electrones tienden a ocupar de todos los estados disponibles, aquellos que tienen la mínima energía posible.

Cuando los electrones ocupan un estado de energía en la red cristalina, el último electrón que ha sido restituído al cristal, terminará por ocupar un estado de energía E_1 . El estado de energía mínima que ahora queda sin ocupar tiene un valor E_2 , entre E_1 y E_2 hay un valor de energía E_f , llamada energía o nivel de Fermi.

$$E_1 < E_f < E_2$$

Este nivel de Fermi es de importancia fundamental en todas las propiedades térmicas del cristal. A muy bajas temperaturas todos los estados de energía menor que la energía de Fermi se encuentran ocupados por electrones, mientras que todos los estados de energía mayores que la energía de Fermi se hallan vacíos, es decir :

Estados ocupados $E < E_f$

Estados vacíos $E > E_f$

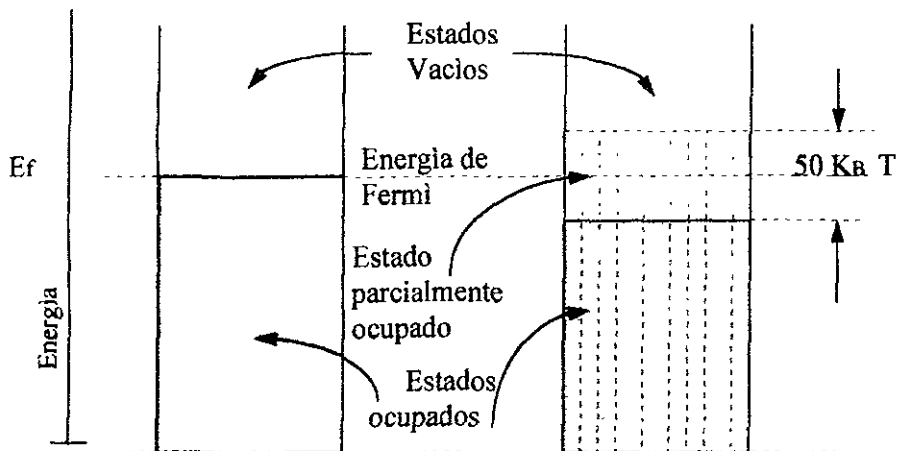


Figura 3. 9. Estados energéticos

La figura 3. 9. presenta tres ordenes de energia.

- 1) Los estados se encuentra permanentemente ocupados por electrones.
- 2) Los estados permitidos se hallan siempre vacios.
- 3) Región intermedia permitida, están parte del tiempo ocupados y parte del tiempo vacios.

El conjunto de valores posibles de energía que el electrón puede asumir es lo que hemos denominado espectro electrónico, y es independiente de la temperatura. los estados que están ocupados son función de la temperatura. A temperaturas muy próximas al cero

absoluto una determinada energía E estará ocupada por un electrón si se satisfacen dos condiciones:

1) Esa energía E cae en una banda permitida (y no es una banda prohibida o discontinuidad de energía.)

2) Se encuentra en estados de bandas permitidas y espacios vacíos (es decir no hay ningún electrón que los ocupe).

3) Energías en bandas prohibidas (es decir energías para las cuales no existen estados permitidos)

Cuando la temperatura no es demasiado baja, es decir, la temperatura del cristal no se acerca al cero absoluto, la ocupación de estados electrónicos no se efectúan en forma tan ordenada como la descrita anteriormente. En los estados de energía cercana a la energía de Fermi, los electrones fluctúan en su estado de ocupación, es decir parte del tiempo ocupado, ciertos estados y parte del tiempo, ciertos otros. aparece por lo tanto, una región de ocupación parcial, es decir una región en la cual los estados existentes se encuentran ocupados por electrones parte del tiempo y vacíos el resto. Esa zona de estados parcialmente ocupados se halla situada en los alrededores de la energía de Fermi y su anchura aproximada está dada por la fórmula:

Anchura de ocupación parcial $\cong 50 K_B T$.

K_B = Es la constante universal de Boltzmann (1.38×10^{-16} erg / °K)

T = Temperatura (°K absolutos)

La temperatura introduce una incertidumbre en la energía de cada electrón a una temperatura dada, la energía de cada electrón puede aumentar o disminuir en una cantidad aproximadamente igual a $K_B T$. Sin embargo, ningún electrón puede violar el principio de exclusión de Pauli, y el incremento o disminución, de energía solo puede ocurrir si el estado que el electrón puede asumir se halla originalmente vacío. Esto solo es posible en el *intervalo de energía cercano a la de Fermi*, mientras que el resto de los electrones se encuentran "aprisionados" en su estado original debido al principio de exclusión.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPO. MATERIAL Y REACTIVOS

Equipo

- Balanza analítica
- Horno eléctrico
- Difractómetro de Rayos X,
Marca SIEMENS, Modelo D500 Krystalloflex.
- Prensa 10 Ton
Prensa Hidráulica con capacidad de 2000 ton.
- Magnetómetro Janis, Equipo
criogenico

Material

crisol de aluminio
mortero de ágata
termopar.

*** Reactivos**

SrCO_3
 La_2O_3
 CuO

** Los reactivos tienen una pureza del 99.99 %. Marca SIGMA - ALDRICH QUÍMICA.
S. A. de C. V. ALDRICH CHEMICAL COMPANY INC.*

4.2 METODOLOGÍA

Diagrama de Bloques

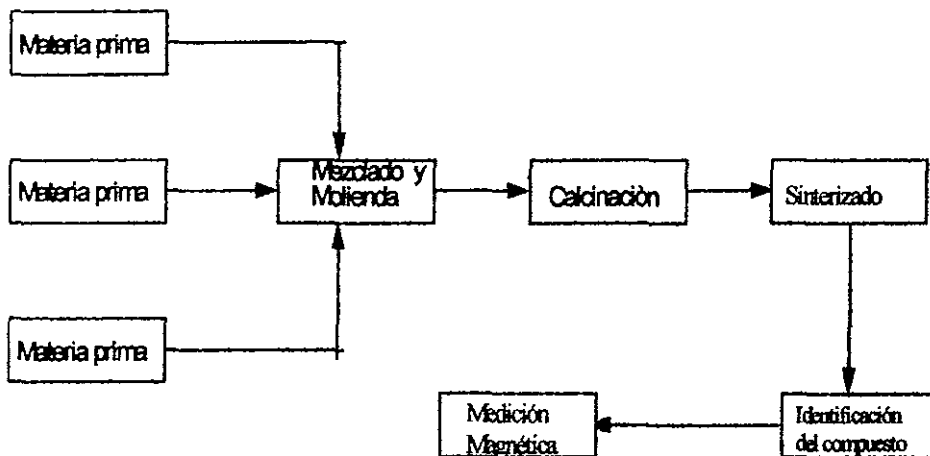
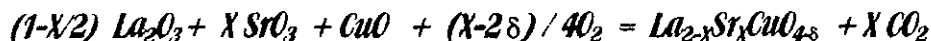


Fig. 4.1. Diagrama de Bloques de la Preparación del compuesto $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$

4.2.1 REACCIÓN

La reacción general para la obtención del cerámico $(La_{1-X}Sr_X)_2CuO_4$, es la siguiente (5):



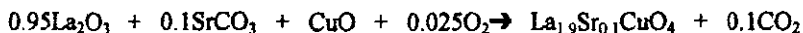
δ = coeficiente estequiométrico

X = coeficiente estequiométrico

Los reactivos se pesaron en una balanza analítica de forma tal que se pudiera obtener una muestra de producto de 10.00 g.

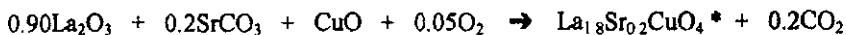
El valor de X se tomó dentro del intervalo $0.1 < X < 0.2$ por que en literatura (38) se encontró un trabajo de caracterización de temperatura de superconducción para el cual en estas condiciones se espera comportamiento superconductor.

X=0.100



P.M	309.529	14.762	79.539	0.800	400.231	4.4
%mol	77.250	3.684	19.853	0.199	100.00*	
g.	7.725	0.368	1.980	0.019	10.00	

X=0.200



P.M	293.238	29.524	79.539	1.600	395.102	8.800
%mol	72.600	7.309	19.690	0.396	100.00*	
g.	7.260	0.730	1.969	0.0390	10.00	

**Se considera que el producto sólido está compuesto principalmente por el óxido metálico en virtud de que el CO₂ escapa en forma gaseosa.*

4.2.2 Preparación del compuesto.

De acuerdo al diagrama de bloques, la preparación consta de cinco pasos que se describen a continuación. Se utilizan reactivos en estado sólido como materia prima y la técnica conocida como mezcla de óxidos (M.O.).

1. Mezclado y Molienda.

Mezclado

Mezcla de Óxidos : Ésta técnica consiste en la mezcla de los reactivos sólidos SrCO_3 , La_2O_3 , CuO respectivamente, llevándose a cabo en un mortero de ágata para evitar contaminación, es necesario alcanzar un alto grado de homogenización de los reactivos mezclados en las proporciones antes mencionadas en la reacción (31, 25, 10).

Molienda

Es necesario tomar muy en cuenta que la operación de molienda se tiene que alcanzar un grano muy fino para evitar espacios reticulares, por esta razón se trituró aproximadamente 30 minutos.

2. Calcitración.

La calcitración dentro de la técnica mezcla de óxidos tiene por objeto la remoción total de agua existente en la muestra, y por otro lado, proporciona la energía de activación necesaria para llevar a cabo la reacción y así generar una solución sólida.

Esta operación se realizó a 1220 K por espacio de 16 hrs. en el horno eléctrico y fue enfriada en aproximamiento 1 C / min.

3. SINTERIZADO

En esta parte después de haber calcinado y enfriado, se vuelve a triturar el compuesto para ser analizado y determinar su estructura, por difracción de rayos x.

Se procedió a calentar la muestra obtenida, en el horno eléctrico por espacio de 24.0 hrs. a una temperatura de 1220 K para asegurar que la reacción se llevo completa (41).

4. Identificación del compuesto

La identificación de los compuestos cerámicos se realizó por la técnica denominada difracción de rayos x

Condiciones de Operación : 30 Kv, 20 mA

Tubo de cobre, radiación $K_{Cu} = \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

Tamaño de paso = 0.02°

Intervalo de paso de tiempo 0.04 seg

Difracción de Rayos X

La muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se molió nuevamente para su análisis el cual consiste de las siguientes etapas :

1. Se coloca una pequeña cantidad de muestra pulverizada en el dispositivo portador de el difractómetro.
2. Inicia procedimiento de análisis en el difractómetro.

3. Al terminar dicho análisis toda la información recabada automáticamente se captura en la computadora de almacenamiento e interpretación de datos, Los cuales se entregan a manera de difractogramas.
4. Para determinar la estructura se cuenta con una base de datos en disco compacto que contiene casi todos los compuestos superconductores y no superconductores.
 - Para facilitar el trabajo de búsqueda se seleccionan los elementos componentes de nuestro compuesto.
 - La computadora lista posibles compuestos superconductores.
 - La comparación se hace por medio de los picos de intensidad de los difractogramas (donde se gráfica I contra 2θ)
 - El difractograma que más se ajusta al obtenido por la medición de la muestra en el análisis se considera el compuesto sintetizado.
 - Una vez identificado se obtienen los datos más importantes relativos a la estructura y propiedades inherentes: por ejemplo superconductividad, parámetros de red, T_c , índice de Miller. Todo lo cual se resume en el documento denominado “ Tarjeta “

5. MEDICIONES MAGNÉTICAS

Susceptibilidad Magnética.

Una vez analizada la muestra por difracción de rayos x para polvos se prosiguió con la medición de susceptibilidad magnética en un magnetómetro, en el que se operó en el rango de $0 \geq T \geq 42$ K. Las mediciones se realizaron a una pastilla de dicho cerámico de $2.8 \times 2.8 \times 6$ mm³ aproximadamente.

La primera medición se llama enfriamiento a campo cero, consiste en enfriar la muestra por debajo de la temperatura de transición T_c que es de 42 K en ausencia de campo magnético, después se hace incidir un campo magnético de 100 Gauss, luego se mide la susceptibilidad magnética como lo indica la figura 5.4.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Como resultado del análisis por difracción de rayos x aplicado a las muestras obtenidas en la etapa de síntesis, se obtuvieron tres difractogramas y un documento denominado tarjeta, los difractogramas y la tarjeta, fueron elaborados por la base de datos y el programa que en su conjunto componen al difractómetro.

En primer término se presenta un difractograma propio del compuesto que más se ajusta a las dos estructuras cristalinas sintetizadas, dicho compuesto fue seleccionado automáticamente por la base de datos para ambas, en donde la diferencia de composición química de los compuestos sinterizados entre sí no influyó, a continuación se muestra la tarjeta con los datos obtenidos.

CuSr	d A	La O	int.	h k l
	0.2	1.8	4	
	6.620	3		0 0 2
Copper	3.629	26		1 0 1
Strontium	3.311	17		0 0 4
Lanthanum Oxide	2.8684	100		1 0 3

 2.6676 | 61 | 1 1 0
 Rad: CuK α | Lambda: 1.540598 | Filter: Mono. | d-sp: Diff.
 Cutoff: 17.7 | Int: Diffractometer | I/I α :
 2.4739 | 2 | 1 1 2
 Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA),
 2.2079 | 13 | 0 0 6
 JCPDS Grant-in-Aid Report, (1987)
 2.1680 | 27 | 1 0 5

 2.0776 | 35 | 1 1 4
 Sys: Tetragonal | S.G.: I4/mmm (139)
 1.8865 | 31 | 2 0 0
 a: 3.77230(6) | b: | c: 13.2467(3) | A: | C: 3.5116
 A: | B: | C: | Z: 2 | mp:
 Ref: | 1.8145 | 1 | 2 0 2
 | 1.7008 | 13 | 1 1 6
 | 1.6916 | 15 | 1 0 7
 Dx: 6.961 | Dm: | SS/FOM: F30=219(.004,33)
 | 1.6736 | 6 | 2 1 1

 1.6558 | 5 | 0 0 8
 ea: | nwb: | ey: | Sign: | 2V:
 Ref: | 1.6391 | 7 | 2 0 4
 | 1.5759 | 35 | 2 1 3

 1.4341 | 13 | 2 0 6
 Color: Black
 1.4230 | 10 | 2 1 5
 Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 26.0 C.
 1.4069 | 8 | 1 1 8
 The sample was prepared by J. Blendell (NBS) by evaporating a stoichiometric
 mixture of lanthanum, strontium, and copper nitrates dissolved in H₂O, pressed
 1.3713 | <1 | 1 0 9
 into pellet and heated at 500 C for 89 hours. The sample was further annealed
 1.3336 | 8 | 2 2 0
 in air at 1000 C for a week with intermediate grindings. Superconductor with
 1.2592 | 12 | 2 1 7
 T_c of 42 K. The initial cell was obtained from the structure of K₂NiF₄. The
 1.2517 | <1 | 3 0 1
 structure was determined by Cava and Santoro (1). K₂NiF₄ type. Silicon,
 1.2443 | 8 | 2 0 8
 fluorophlogopite used as internal standards. PSC: t114. Structure reference:
 1. Cava, R., Santoro, A., to be published, Phys. Rev. Lett.. Nwt: 395.10.
 Volume[CD]: 188.50.

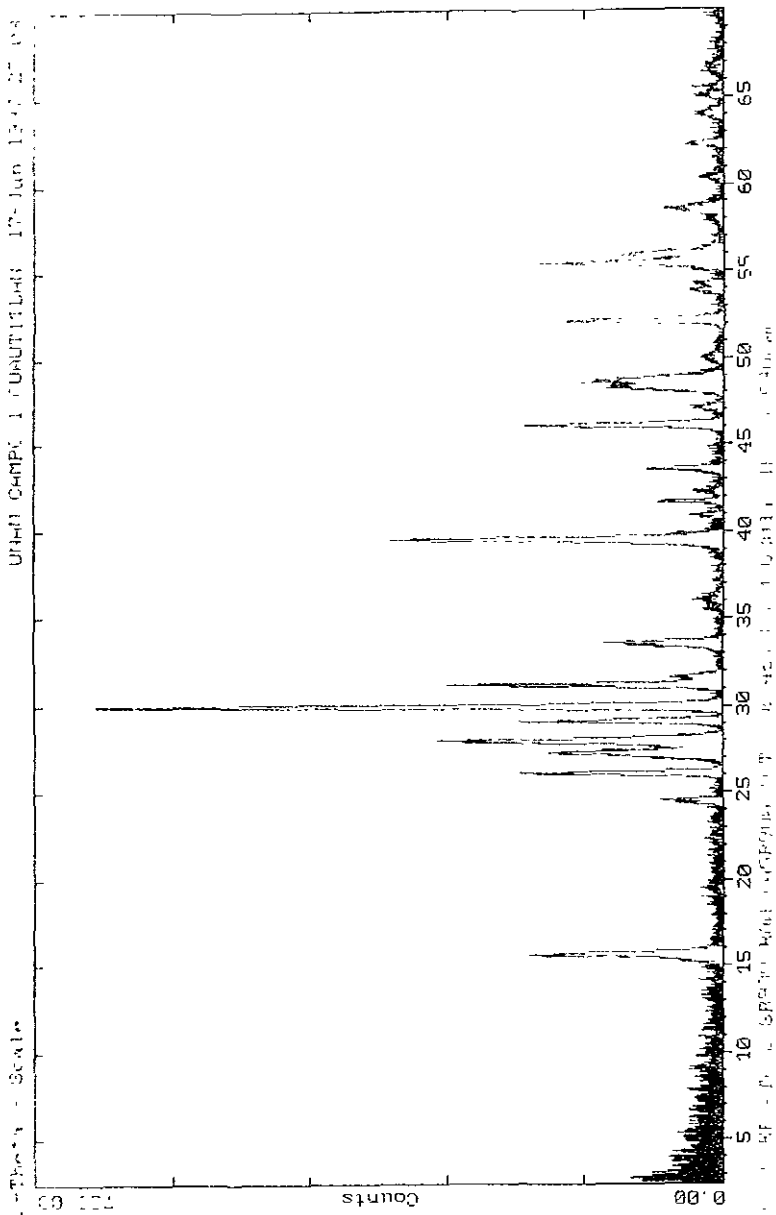


Figura 5.1 Difractograma de polvo del compuesto superconductor $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ serie 38-1427, obtenida de la base de datos del difractómetro

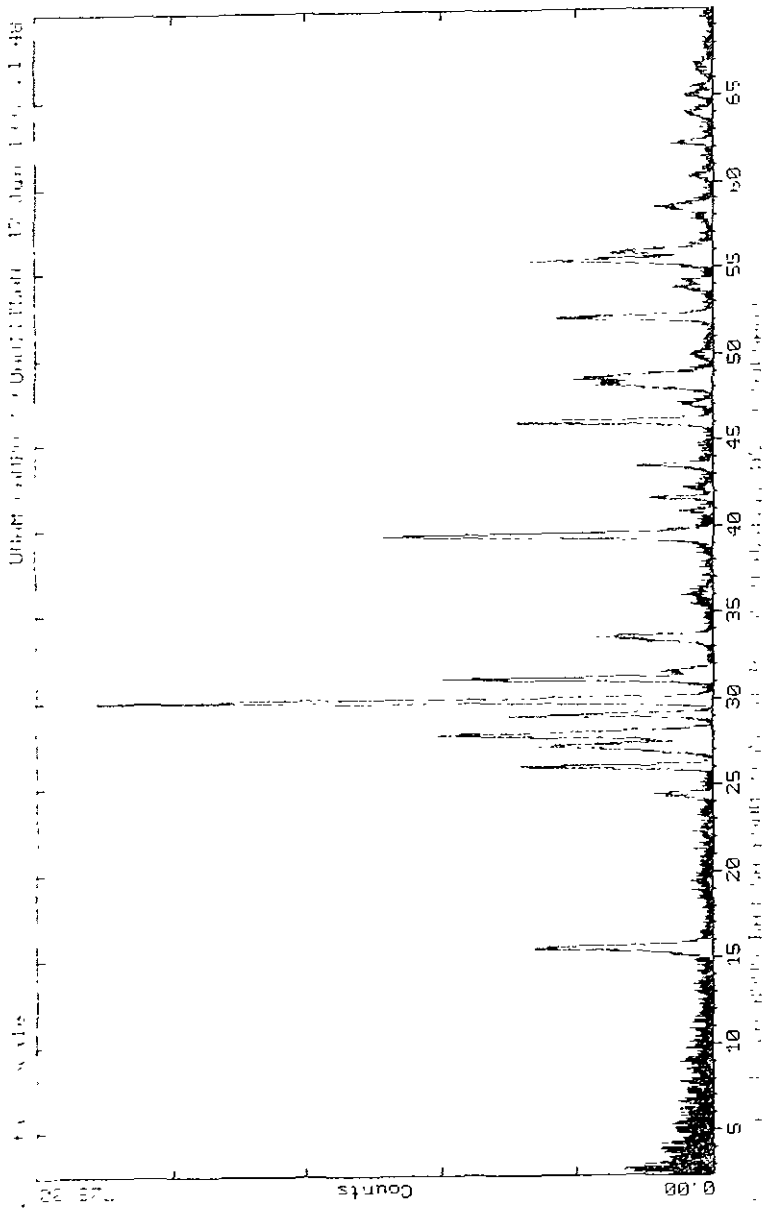


Fig. 5.2 difractograma de polos del compuesto $La_{0.9}Sr_{0.1}CaO_3$ fue obtenida a partir del compuesto preparado a una temperatura de 900 C.

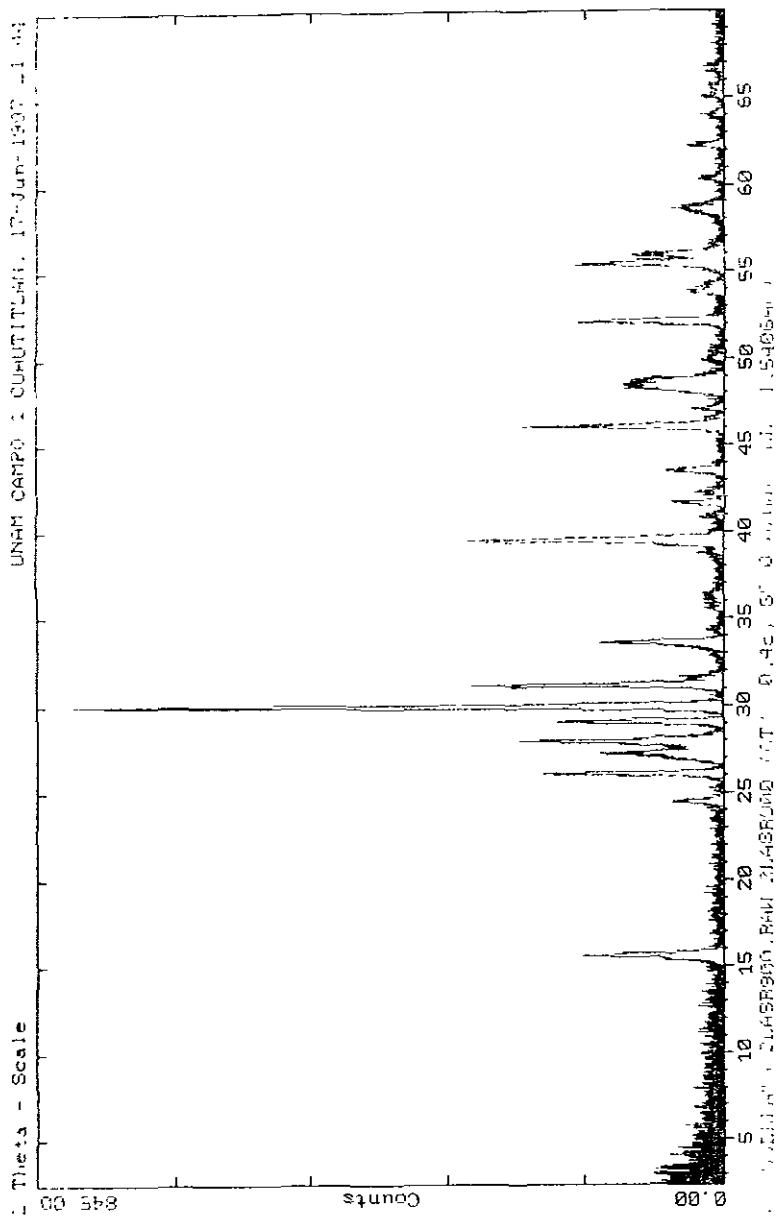


Fig. 5.3 difracción de polvo del compuesto cerámico $La_{1.8}Sr_{0.2}CaO_4$, obtenida a partir del compuesto preparado a una temperatura de 900 C.

A partir del compuesto de referencia seleccionado por la base de datos, se obtuvo la siguiente información, extraída del documento denominado tarjeta:

Sistema Cristalino: TETRAGONAL

Grupo Espacial: I_4mmm (139)

Presenta Superconducción: AFIRMATIVO

Temperatura de Transición (T_c): 42 K

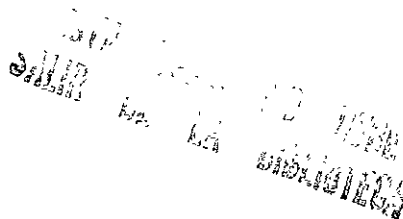
Además reporta un método de obtención y los datos de difracción importantes.

DISCUSIÓN

De acuerdo a los difractogramas presentados en las figuras 5.1.,5.2. y 5.3. se determina por comparación sobreponiendo en el monitor las gráficas de cada compuesto obtenido (figs. 5.2 y 5.3.), con el compuesto de referencia (5.1.), que los picos de intensidad coincidían de manera apreciable y en base a esto se considera que se tienen estructuras cristalinas tipo tetragonal, similares a las que se presentan en el capítulo III de esta obra (fig 3.5.), en consecuencia cabe esperar que dichas estructuras presenten superconductividad

Por otro lado, las posiciones atómicas de la forma tetragonal prototipo correspondientes al grupo espacial denominado $I_4 / mmm D_{4h}^{17}$ (capítulo III fig. 3 2.) para la unidad de celda que presentan nuestros compuestos , coinciden formalmente con los datos homologados para el compuesto de referencia que tiene un grupo espacial reportado como I_4 / mmm (139).

Teniendo todo esto como consecuencia una similitud bastante considerable con los parámetros de red esperados para un compuesto superconductor cerámico elaborado en base a una estructura cristalina tipo La-Sr-CuO.



5.1.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Una vez analizadas las muestras por difracción de rayos X para polvos, se procedió a la medición de las propiedades magnéticas mas importantes en la caracterización de un superconductor cerámico. Se presentan los resultados para la magnetización en condiciones de campo bajo e inferiores.

SUSCEPTIBILIDAD Y MAGNETISMO

En la gráfica 5 1. se presentan las curvas resultantes de los datos obtenidos para los compuestos $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ y $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$, durante las mediciones realizadas para la relación existente entre la susceptibilidad magnética y la temperatura

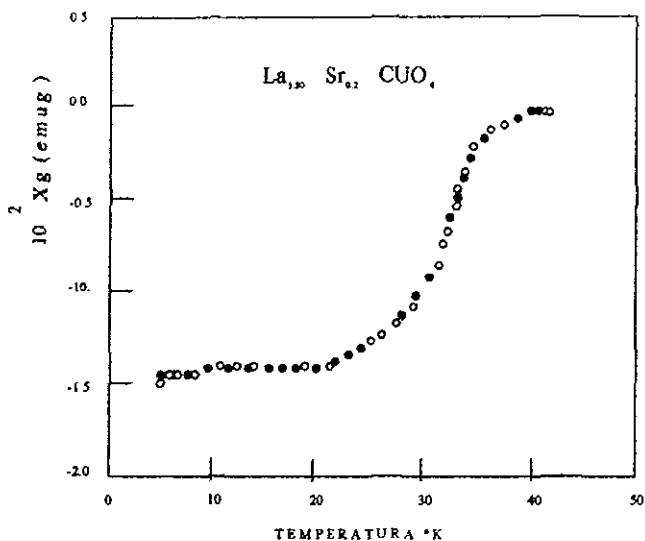


fig. 5.4 susceptibilidad magnética de los compuestos cerámicos $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ y $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$

DISCUSIÓN

La figura 5.4 muestra la curva de susceptibilidad magnética obtenida para los compuestos cerámicos $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ y $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$.

Las curvas indican las temperaturas de transición T_c de dichos compuestos que son aproximadamente 42 K. Antes de alcanzar su temperatura T_c el cerámico se comporta como un material paramagnético (penetración del flujo magnético en su interior), después de 42 K adopta un comportamiento diamagnético (que es un comportamiento de los materiales superconductores, no penetra el magnetismo en su interior), Además se sabe que los materiales diamagnéticos no dependen de la temperatura como lo indica la curva de dicha figura 5.4.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES :

- Se lograron sintetizar los compuestos cerámicos $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ mediante el método de reacción en estado sólido a partir de óxidos de alta pureza (99.99 %).
- También se comprobó que la fase obtenida, es una fase superconductora hasta una temperatura $T_c = 42.0 \text{ }^\circ\text{K}$.
- Además se le determinó una estructura cristalina tetragonal mediante el método de difracción de rayos - x
- Con la curva de susceptibilidad magnética se confirma que se preparó un compuesto cerámico superconductor a una $T_c = 42 \text{ K}$.

APÉNDICE

COMPANÍAS QUE PRODUCEN CERÁMICOS SUPERCONDUCTORES

COMPANÍAS AMERICANAS

COMPANÍAS	ACTIVIDADES
American Magnetics Oak Ridge (615) 482-10-56	Construcción de superconductores de Nb, imanes e instrumentos para investigación.
AT & Tbellabs / bell <i>investigación en comunicaciones,</i> Mountan ave. 600 Murray Hill N. J 07974 (201) 582-3000	En superconductividad desde 1950, desarrollando aleaciones de Nb y uniones de Josephson , ha hecho grandes descubrimientos en el desarrollo de superconductores cerámicos de alta temperatura
Diamagnetics Technologies Sorrento Valley Blvd San Diego C A. 92121 (619) 453 63 00	SQUIDS de mercado , neuromagnetómetros que dan funciones cerebrales equipos de soporte medico.
E I Dupont de Nemours 1007 Market S.L Wilmington de 19898 (302) 774-1000	Expertos en procesos de aplicación a larga escala de producción de superconductores comercializados a más alta temperatura.
Ford Motors Box 1899 Dearborn, Mi 48121 (313) 322 3000	Con la Universidad de Ditroit, buscan aplicaciones electrónicas para utilizarlas en la división de aeronáutica de Newport Beach California.
General Electric Medical Sístems group Box 414 Milwoukee WI 53201 (414) 544 3011	Suministrar equipo de resonancia Magnética. El centro R & D desarrolla generadores superconductores y trabaja en superconductores cerámicos .
General Motors. Technical Center 30 200 Mound Rd. Warrent MI 48090 (313)575-1188	Laboratorio de investigación GM busca el método de depositar películas de superconductores cerámicos, en ceras, silicones, ha demostrado un deposito organometálico que cubre las películas sin vacío

I B M
Watson Research Center
Box 218
Yorktown heights N Y
10598
(914) 9453000

Estudian materiales de alta temperatura que puedan presentar superconductividad a temperatura ambiente

Teledyne
Wah Chang Alban Division
Box 460
Albany O R 97321
(503) 926421

Cargan suministros de cables con aleaciones de niobio para imanes incluyendo oxford, intermagnéticos y superconducción

T R W
1 Space Park
Redondo Beach Ca 92077
(213) 535-4321

Investigación en uniones de Josephson y circuitos para el departamento de defensa, desarrolla productos para el mercado espacial y militar

COMPANIAS EUROPEAS

COMPANIAS

ACTIVIDADES

Asea Brown Boveria
5 721 83
Volteraf Sweden
021100000

Investiga superconductores para crear imanes de alto poder y generadores

Criogenic Consultants
Metrostore Building
231 the Vole
Londón W3 7QS England.
01743-6049

Diseño y manufactura superconductor y equipo para enfriamiento, incluyendo imanes para generadores, separadores de mineral, SQUID'S y dispositivos electrónicos relacionados

General Electric
1 Stanhope Gate
London W1A 1EH, England
01-493-8484

Hace equipo de imanes de resonancia magnética con imanes de instrumentos oxford.

Oxford Instruments Group
Enyshom
Oxford Ox 8 1TL England
(0865) 881-43

Tiene 50 % de mercado en imanes para resonancia magnética, hace cables y alambres para superenfriadores

Siemens.
Wittelsbacherplatz 2, Muenchen
Postfach 103 D - 80001
República Federal Alemana
(089) 234-10

Construye imanes y equipo de resonancia magnética y desarrolla magnetos para el mercado medico

COMPANIAS JAPONESAS

COMPANIAS

Marunachi Building.
6-1 Marunachi 1 - chame
Chyoda-Ku Tokyo 100 Japan
(03) 216 32 11

Hitachi.
Central Research Laborat.
Kokulanji Tokyo 185 Japan
0423-23 11 11 x 32 17

Kawasaki Steel
2-2-3 Marunachi
Chiyoda Ku Tokyo 100 Japan.

Mitsubishi Electric
2-2-3 Marunachi
Chiyoda Tokyo Japan,
(03) 218 21111

N E C
5-33-1, Shiba
Minato Ku Tokio Japan
(03) 454 11 11

Sumitamoto Electric Industries
3-12-1 Mato Akafata
Ninato Ku Tokio 107 Japan
(03) 423 51 11

Toshiba 1-1-1 Shibaura
Minato-KuKawasaki 105 Japan

ACTIVIDAD

Investigación en cerámicos a alta temperatura, con particular interés en películas delgadas trabajando en uniones de Josephson para desarrollar una computadora superconductora

Desarrollos en Nb basados en unión de Josephson , también desarrolla cerámicos basados en superconductores para electrónicos, tiene una división de alambres de cable.

Desarrolla un cable experimental con alambres hechos de cerámica.

Investigación en superconducción desde 1958 experimentos ha base de cerámicos de materiales para alta temperatura, hace cintas superconductoras.

Investigación en uniones de Josephson tecnología para computadoras y otras aplicaciones eléctricas .

Tiene más de 400 patentes japonesas en aplicaciones de superconductores cerámicas, una de sus filiales construyó el ciclotron superconductor en 1989.

Desarrolla alambres experimental es cerámico y cinta para enlaces de polvo superconductor dentro de

GLOSARIO

Actínidos. Son elementos que comienzan con el Actinido (Ac) de número atómico 89, siguiendo en orden creciente respecto al número atómico hasta el 103 (Lr) conteniendo 15 elementos, todos estos son radioactivos (El número atómico de un elemento es el número de cargas positivas (+) en el núcleo)

Anisotropía. Por examen de polaridad cruzada es posible clasificar las sustancias en isotrópicas y en anisotrópicas, las sustancias cristalinas isotrópicas se limitan a una forma simétrica cúbica, estas sustancias aparecen oscuras en el examen de polaridad cruzada, donde la luz del plano polarizado las atraviesa sin complicación.

Las sustancias anisotrópicas causan una rotación parcial del plano de polarización de luz en las fases que atraviesa, por lo que las sustancias anisotrópicas aparecen claras en el examen, estas sustancias incluyen todas las sustancias sólidas cristalinas no cúbicas que en su mayoría caen en esta categoría

Campo Crítico. Es el campo magnético a cuya intensidad y magnitud se restituyen las propiedades eléctricas y de resistividad que hacen que un superconductor retorne al estado normal.

Campo Magnético. Campo de influencia física, que genera a su alrededor el flujo de corriente en un conductor. Se acostumbra representar en los magnetos o imanes estáticos por líneas de fuerza

CDW. textualmente significa, “ Onda de Densidad de Carga “ se cree que es una de las posibles causas que contribuyen a la inestabilidad de la matriz fonón - electrón en el incremento de la temperatura T_c , dentro de teoría BCS en el mecanismo de acoplamiento fonón - electrón.

Diamagnetismo. Fenómeno que ocurre cuando un cuerpo es repelido por los polos de un imán y es contrario al ferromagnetismo, se considera que las órbitas electrónicas y sus momentos dipolares magnéticos están colocados al azar

De acuerdo a la teoría de Lorentz, se supone que los electrones describen órbitas circulares y cada carga electrónica e^- , tiene un momento dipolar magnético μ , como los electrones y las órbitas están distribuidos al azar, no hay momento magnético neto.

Difracción. Básicamente, el fenómeno denominado difracción, es un efecto de interferencia, un frente de ondas amplio avanza sin cambio de forma apreciable, si se interrumpe en un borde opaco o estrecho, la luz se desvía hacia la zona de sombra, cuando se difracta la luz blanca así las diferencias de longitud de onda producen efectos de color.

Dipolo magnético. Cuando se coloca un imán en forma de barra recta en el seno de un campo magnético uniforme, actúa sobre él un par de giro que tiende a alinearlo con la dirección del campo, la fuerza que actúa sobre cada polo es $F = m B$, el par total de giro es

$$L = m l B \sin \theta$$

l = Longitud interpolar

θ = Ángulo deflectado respecto a la dirección del giro
contra la dirección de la fuerza de inducción.

el producto $m l = \mu$ se denomina momento dipolar magnético.

Electromagnetismo. En 1820 Oersted descubrió la relación existente entre la electricidad y el magnetismo con un experimento sencillo, puso a circular corriente en un alambre y colocó parcialmente un aguja de brújula observando un giro de esta, notó que cambiando la dirección del flujo en el conductor, también se invertía el sentido del giro en la aguja, quedó demostrado que alrededor de un alambre que transporta corriente eléctrica existe un

campo magnético. **Regla de la mano Izquierda** si un alambre conductor se toma con la izquierda y el pulgar se apunta en dirección al flujo de corriente, los demás dedos lo hacen en el sentido de la inducción.

Enlace Covalente. Cuando los elementos ú especies que se unen, comparten sus electrones para así formar el enlace.

Enlace Ionico. Enlace que se dá en los compuestos inorgánicos y que es de tipo polar, cuando la diferencia de electronegatividad es mayor a 1.7. unidades

Fonón. Mecanismo de acoplamiento utilizado en la teoría general de la superconductividad BCS, según el cual, el mecanismo de acoplamiento es a través de mecánicas vibracionales interatómicas en los electrones transportadores de carga eléctrica.

Niveles Energéticos atómicos. En 1927 el Físico Alemán Werner Heissenberg demostró que es imposible determinar la posición exacta de un electrón y su momento, cualquier intento de medir su posición lo perturbaría y esto produciría una incertidumbre en el valor de su momento, recíprocamente en la medición propia del momento, lo cual se conoce como principio de incertidumbre de Heissenberg. según la teoría cuántica representa a los átomos como formas geométricas con una nube esférica y difusa de carga eléctrica y negativa rodeando al núcleo, la esfera señala la regiones la cual existen el 95 % de probabilidades de hallar al electrón, tal región se denomina orbital.

Orbital. existen orbitales atómicos y moleculares, además de la forma esférica de los orbitales, se calcularon mediante la ecuación ondulatoria de Schrödinger otros tipos de formas

Principio de exclusión de Pauli. El número máximo de electrones que puede haber en cualquier capa de cualquier átomo, viene determinado por una sencilla fórmula matemática donde interviene un número cuántico que pertenecen a un electrón son :

1. Número n o principal puede ser entero positivo y se le conoce como capas K L M
2. Número l o acimutal puede ser 0 hasta $n - 1$ no es negativo.
3. Número m es el magnético, puede tener los valores de l y también ser negativo.
4. número s puede tener los valores de $-1/2$ y $+1/2$.

SDW. Onda de densidad de giro, es una de las regiones existentes en el diagrama de transición de fases en el que se grafica la T (K) contra el contenido del sustrato M cuya

predominancia abarca el rango de 0 a 200 K y muy bajas contenidos de M. Si $M = \text{Sr}$ ó Ba y en la cual no existe superconducción.

Esfn. giro electrónico, representado en el número S en el que se consideró el giro en un sentido primero y luego en sentido inverso.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Aleksandrov A. S., Grebener V N., and Mazur E. A., Pis'mazh, Eksp. Teor. Fiz. 45, 357 (1987).
- 2 Alexandrov A. S., Ranninger J., and Robaskiewies S., Phys. Rev. b33 4526 (1986).
- 3 Bardeen J., Cooper L. N., and Schrieffer J.K., Phys. Rev. 108, 1175 81957).
- 4 Bednorz J. G., Takashige M, and Müller K.A., Europhys. Lett. 3, 379 (1987)
- 5 Beille J., Cabanel R., Chailout C., Chevalier B., Demazeau G., Deslandes F., Etour J., Lejay P., Michel C., Provost J., Raveav B., Supice A., Tholence J. L., and Tourn R., Acad C. R. Sci. Paris, 304, 1097 (1987).
- 6 Beyers R., Lim G., Engler E. M., Lee V. Y., Ramirez M. L., Savoy R. J., Jacowitz R: D., Shaw T. M., Frase K. G., Liniger E. G., Clarke D. R., Pfaca S. L., MRS. Anaheim Symp., 149 (1987).
- 7 Bourne L. C., Crommie M. F. , Zettl A., Zur Loye H. C., Keller S. W., Leary K. L., Stacy A. M., Chang K. J., Cohen M. L. and Morris D. E., Phys. Rev. Lett. 58,2337 (1987)
- 8 Boyce J. B., Bridges F., Claeson T., Geballe T. H., Chu C. W. and Tarascon J. M., Phys. Rev. B35, 7203 (1987)
- 9 Burns G., Dacol F. H. and Shafer M. W., Sol. St. Comm. 62, 687 (1987).
- 10 Chandratreya S. S., Fulrath R. M. and Pask J. A. " Reaccion Mecanismos in the Formation of PZT Solid Solution " J. Am. Ceram. Soc. 64(7) 422-25 (1981).
- 11 Collin G. and Comes R., Acad C. R. Sci. Paris, 304, 1159 (1987).
- 12 Daole Y. and Rushan H. Sol. St. Comm. 63, 645 (1987).
- 13 Dew-Hunges D., Cryogenics 26, 660 (1986).
- 14 Frohlich H., Phys. Rev. 79, 845 (1950); See also Novel SC, 473 (1987).
- 15 Fujita T., Aoki Y. Maeno Y., Sakurai J. and Fujii H., Jpn. J. Appl. Phys. 26 L368 (1987).
- 16 Gallo C. F., Whitney L. R. and Walsh P. J., MRS Anaheim Symp., 165 (1987), Novel S C, 385 81987).
- 17 Garoche P. and Noguera C., MRS, Anaheim Symp. 243 (1987).
- 18 Geiser U., Beno M. H. Schultz A. J., Wang H. H., Allen T. J., Monaghan M. R. and Williams J. M., Phys. Rev. B 35, 6721 81987).
- 19 George A. M., Geopalakrishnan Y. K. and Karkhanavala M. D., Mater. Res. Bull. 9, 721 (1974).
- 20 Gutfreund H. and Little W. A. Chap. 7., " The Prospects of Exitonic Superconductivity " in Hingly Conducting One-Dimensional Solids, Devresse J. T., Evrard R. P. an Van Doren N. E. (Eds.), Plenum, New York, 1979; See also Gutfl.
- 21 Haller I., Shafer M. W., Figat R. and Goland D. B., " Kinetics of Oxygen Uptake in $YBa_2CuO_3O_x$ ", IBM, (1987).
- 22 Hangs W.-Sheng and Zheng W.-Yu, Solid St. Comm. 63,269 81987).
- 23 Hazen Robert M. " Perovskitas" (ICYT) Instituto de Información y de Documentación en Ciencias y Tecnología. Joaquín Costa , 22, 28002 Madrid España
- 24 Hirotsu Y., Nagakura S., Morata Y. Nishihara T., Takara M. and Yamashita T., Jpn. J. appl. Phys. 26, L380 (1987).
- 25 Hankey L. and Biggar J. V. " Solid-State Reaccion in the Sistem. J. Am. Ceram. Soc. 64(12) c-172-c-173 (1982).
- 26 Hsu W. H. and Kasowski R. V., Novel Sc, 373 (1987).

- 27 Jorgensen J D , Real B. W., Kwok W. K , Crabtree G. W., Umezawa A., Nowicki L. J. and Paulicas A. P., Phys rev. B 36 5731 (1987).
- 28 Kamaras k., Porter C D., Doss M. G., Herr S: L., Tanner D B , Bonn D. A.,Greedan J. E, O'Reilly A H., Stanger C. V. and Timvsk T., Phys Rev. Lett 59, 919 (1987).
- 29 Litter W. A., collman J. P. and Mcderitt J. T., MRS Anaheim Symp., 37 (1987).
- 30 London, Superfluids, Vol 1, Dover NY. 1961, P 34.
- 31 Matsuo Y. and Sasaki H. " Formation of Lead Zirconate, Lead- Titanate Solids Solucion " Ph. D. Thesis, University of Illinios, Urban-Champaing (1987).
- 32 Mckelvey. " Fisica del Estado Sólido y de Semiconductores " De. Limusa pp 31-40.
- 33 Messmer R. P. and Murphy R. D., ACS Symp. (1987), p. 13.
- 34 Moret r. Pouget J. P., Commes R. and Collin G., MRS Anaheim Symp. (1987) p. 206.
- 35 Moss S. C., Forster K., Axe J: D., You H., Hohlwein D , Cox D. H., Hor P. H., Meng R. L. and Chu C. W., Phys. Rev. B 35, 7195 (1987).
- 36 Nakamura K. Hatano T, Matsushita A., Oguchi T, Aoki H., Asada Y., Ikeda S., Matsumoto T. and Ogawa K. MRS Anaheim Symp. (1987).
- 37 Ongn P., Wang Z Z., Clayhold J., Tarascon J. M., Greene L. H. and Mckinnon W. R., Novel SC, 1061 (1987).
- 38 Onoda M., Shamoto S., Sato M. and Hosoya s., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L363, (1987), Novel SC (1987), p 919.
- 39 Parks R. D,(Ed), " Superconductivity," Vols. 1 y 2, Marcel dekker, New York 1969.
- 40 Pillai C. G. S. and George A. M., Int. J. Thermophys. 7, 1091 (1986).
- 41 Petrov A. N., Yu Zuev A. and Cherepanov V. A. " " Oxigen Nonstoichiometry of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4.8}$ " J. Phys. Chem. Solids Vol. 52 Nº 7 pp 841-844 (1991).
- 42 Phillips J. C., Phys. Rev. B 36, 861 (1987).
- 43 Salamon M. B. and Bardeen J., Phys. Rev. Lett. 59, 2615 (1987).
- 44 Scalapino D J., Scaleter R. J. and Bickers N. E., Novel SC (1987), p 475.
- 45 Sishen X. Cuiying Y., Xinoging W., Guangcan C. Hanjie F., Wei C., Yuding Z., Zhongxian Z., Qiansheng Y., Genghua C., Jingkui L. and Fanghua L., Phys. rev. B 36, 2311 (1987).
- 46 Smith, Williams F. "Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de los Materiales" Ed. Mcgraw-Hill 2ª De. (1994).
- 47 Strombel P., Capponi J. J., Marezio M. and Monod P., Sol. St Comm. 64, 513 (1987).
- 48 Tarascon J. M., Mckinnon W. R., Greene L. H., Hull G. W., Borgley B. G., Vogel E. M. and LePage Y., MRS Anaheim Symp. (1987).
- 49 Tarasco J. M., Mckinnon W. R., Greene L. H., Hull G. W., Bagley B. G., Vogel E. M and LePage Y., " Processing and Superconducting Properties of Perovskite Oxides Bellcore Preprint (1987).
- 50 Tu K N., Park S. Y. and Tsuei C. C., MRS Boston Symp. (1987).
- 51 Wang Z., Zou N., Pang J. and Gong C., Sol. St. Comm. 64, 531 (1987).
- 52 Wang Y Q. and Chu C. W., Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- 53 Wu X. D., Venkatesan T., Dijkkamp D., Barboux P. and Tarascon J. M., MRS Boston Symp. (1987)
- 54 Wyckoff R. W. G., " Cristal Structures," Vol. 2, Wiley, New york (1964).
- 55 Wyckoff R. G. W , "Cristal Structures," vol. 3, Wiley, New York (1965).
- 56 Zhao Z, Chen L., Yang Q, Huang Y., Chen G., Tang R., Liu G., Curi C., Chen L., Wang l., Guo S., Li S. and Chu C. W., Phys. Rev. Lett 58, 908 (1987).