



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DEL SUPERCONDUCTOR TIPO II
[Ba (Yb³⁺_{0.38}In³⁺_{0.10}Sn⁴⁺_{0.42}Pb⁴⁺_{0.10}) O_{2.75}] DE
ESTRUCTURA CRISTALINA CÚBICA CON
T_c = 85 K.

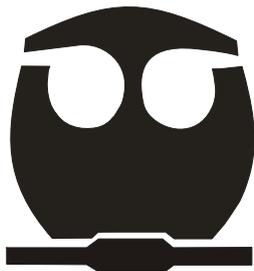
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JOEL
MARTÍNEZ ESTRADA



MÉXICO, D.F.

AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesora. Yolanda Josefina Castells García

VOCAL: Profesora. Ma. De Lourdes Chávez García

SECRETARIO: Profesora. Elizabeth Chavira Martínez

1er. SUPLENTE: Profesor. Anatoli Iatsimirski

2°. SUPLENTE: Profesora. María del Pilar Constanza Ortega Bernal

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES,
DEPTO. DE MATERIA CONDENSADA Y CRIOGENIA, LAB. 001 Y 002, EDIF. A.**

ASESOR DEL TEMA: DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ

SUSTENTANTE: JOEL MARTÍNEZ ESTRADA

“ La vida es breve, el arte largo, la ocasión fugitiva, la expresión peligrosa y difícil el juicio ”

Hipócrates

Agradecimientos

- Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por haberme brindado la oportunidad de ser formado en los principios básicos de servicio a la sociedad y la responsabilidad humanas para asumir el compromiso, cada día, de brindar una identidad a nuestro país y por mantener viva, la posibilidad de ser libre a través del incremento de la razón.
- A la Facultad de Química (FQ) y muy específicamente a *sus catedráticos* por su invaluable labor en la formación científica.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por otorgarme el acceso a sus instalaciones y por la disposición de sus equipos y del personal técnico especializado en las áreas de difracción de rayos-X, microscopía y análisis térmicos, para la exitosa realización de este proyecto.
- Al centro de investigaciones de Hitachi San José Research Laboratory, Yerba Buena Road San José CA, EU. Por las facilidades para realizar las mediciones magnéticas.
- A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, en particular, por su gran labor formativa en la investigación científica, al permitir el desarrollo de nuevas ideas sin perjudicar su procedencia; así como por su incomparable apoyo en la toma de decisiones que fueron pieza clave en el desarrollo de éste proyecto y por su amplia visión y conocimiento de los posibles alcances del mismo.
- A la Dra. Ivonne Rosales Chávez, por sus aportaciones en la identificación de fases cristalinas por el método de Rietveld.
- Al Dr. Valentín García-Vázquez, por su empeño en la medición de las propiedades eléctricas realizadas en el Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo, del Instituto de Física, en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) México.
- Al Prof. Ernesto E. Marinero y al Dr. Masaya Nishioka, por sus aportaciones al realizar las mediciones magnéticas y en la discusión de los resultados.
- Al Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357, por los datos proporcionados de DRX-AR.
- A la poeta María Luisa Pérez Soria y Diana del Ángel por sus aportaciones en la corrección de estilo.
- A la M. en C. Imelda Velásquez Montes, por su invaluable apoyo a estudiantes, en la guía para la obtención de información de revistas arbitradas. Labor que realiza día con día dentro de las instalaciones de la Hemeroteca de la Facultad de Química de la UNAM.

Dedicatoria

A mi Madre, Tía y Abuelos.

Juana Estrada García, Eugenia Ocotlán Estrada García, Rutila García Sedano⁺ y Francisco Estrada Mendoza⁺, por haber inculcado en mí, los valores más preciados que un ser humano puede anhelar: Respeto, Honradez y Honestidad; así como por ser un ejemplo de perseverancia, coraje, lealtad, tenacidad y amor para enfrentar la vida.

A mis hermanos.

Martín, Alberto, Marisol, Jorge y Natalia, porque gracias a ellos puedo decir con orgullo que hay un pasado, que me encanta disfrutar el presente y que deseo un excelente futuro para cada uno de ellos.

A mis primos.

Raúl Sánchez Herrera, Gabriel Chaparro Estrada, Sócrates H. Gutiérrez Estrada, Isabel Chaparro Estrada, Alejandro Chaparro Estrada.

A mis amigos.

David Valencia Gómez, Benjamín A. Ronquillo, D´Enirio Pérez Villagómez, Ma. Teresa Pérez Villagómez, Juan Luis Pérez Soria, Ma. Fernanda Pérez Soria, J. René Mondragón, Cynthia Flores, Daniel F. Alonso, Aurelio López, Sayuri Herrera, Rubén Brouwer, Alejandro Soto, Ariel Enguntza, Alejandro Valencia Gómez, Salomón Jacinto Gutiérrez, Margarita Cantú, Lucero de la Cruz, Liliana Margarita García Rojas, Mirza Orozco, Carina Domínguez, Rodrigo Castañeda, Cintli Aguilar, Miguel Juárez, Magali Ugalde, Giovanni Carabalí, Eulises Toribio, Miguel A. López Vieira, Enrique..., Adriana Resendis V., Luis Alberto Cruz Borja, Pablo Téllez, Jesús..., Fernando..., Chuy..., Daniel..., Dulce..., Jorge...

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|------------|
| ÍNDICE GENERAL | I |
| RESUMEN | III |
| NOMENCLATURA | IV |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Planteamiento..... | 1 |
| 1.2. Objetivos | 1 |
| 1.3. Hipótesis..... | 2 |
| CAPÍTULO 2 | 3 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 3 |
| 2.1. Fenómeno de la Superconductividad | 3 |
| 2.2. Estructuras cristalinas de cerámicos superconductores..... | 5 |
| 2.2.1. Perovskitas | 5 |
| 2.3. Método de Síntesis | 9 |
| 2.3.1. Propiedades Físicoquímicas de los Reactivos..... | 9 |
| 2.3.2. Radios de R. D. Shannon | 11 |
| 2.3.3. Reacción en Estado Sólido..... | 12 |
| 2.4. Técnicas de Caracterización | 13 |
| 2.4.1. Análisis Térmicos..... | 13 |
| —Análisis Termogravimétrico (ATG) | 13 |
| —Análisis Térmico Diferencial (ATD)..... | 15 |
| 2.4.2. Difracción de Rayos-X..... | 17 |
| —Difracción de Rayos-X en Polvos, DRX | 17 |
| —Difracción de Rayos-X de Alta Resolución, DRX-AR (Sincrotrón) | 20 |
| —11-BM (Bending Magnet “Magneto curvo”) Diseño de Línea de Luz | 21 |
| —Método de Rietveld | 23 |
| —Pasos Sugeridos para el Refinamiento por Rietveld | 25 |
| 2.4.3. Microscopía..... | 27 |
| —Microscopía Electrónica de Barrido, MEB..... | 27 |
| —Principales Componentes del MEB | 27 |
| —Microanálisis Químico por EDX..... | 28 |
| —Principales Componentes del EDX | 29 |
| 2.5. Propiedades Físicas | 31 |
| 2.5.1. Propiedades Eléctricas | 31 |
| —Resistencia y Ley de Ohm | 31 |
| —Corriente Crítica en un Superconductor | 32 |
| 2.5.2. Propiedades Magnéticas | 33 |
| —Susceptibilidad Magnética | 33 |
| —Campo Magnético Crítico, Hc | 35 |
| —Efecto Meissner | 36 |
| —Superconductores tipo I | 36 |
| —Superconductores tipo II | 37 |
| CAPÍTULO 3 | 40 |
| 3. DISEÑO EXPERIMENTAL..... | 40 |
| 3.1. Reacción en Estado Sólido..... | 40 |
| 3.1.1. Procedimiento Experimental..... | 41 |
| 3.2. Caracterización..... | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencia de Temperatura (TG y DT) | 45 |
| 3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX) | 45 |
| 3.2.3. Difracción de Rayos X de Alta Resolución (DRX-AR)..... | 46 |
| 3.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)..... | 47 |
| 3.2.5. Análisis Cuantitativo por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)..... | 47 |
| 3.3. <i>Propiedades</i> | 48 |
| 3.3.1. Eléctricas: Resistencia en función de la temperatura (R vs T) | 48 |
| 3.3.2. Magnéticas: Magnetización en función de la temperatura (M vs T)..... | 50 |
| CAPÍTULO 4 | 53 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 53 |
| 4.1. Análisis Termogravimétricos, ATG y ATD | 53 |
| 4.2. Difracción de Rayos X, DRX | 56 |
| 4.3. Refinamiento por el Método de Rietveld: Muestra SPIBYC-5A3..... | 62 |
| 4.4. Difracción de Rayos X de Alta Resolución, DRX-AR | 65 |
| 4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)..... | 67 |
| 4.6. Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)..... | 71 |
| 4.7. Mediciones: Eléctricas y Magnéticas | 76 |
| 4.7.1. Mediciones Eléctricas..... | 76 |
| 4.7.2. Mediciones Magnéticas | 80 |
| CAPÍTULO 5 | 84 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 84 |
| APÉNDICE | 85 |
| I) TERMOGRAMAS | 85 |
| II) MICROGRAFÍAS..... | 85 |
| III) MICROANÁLISIS CUANTITATIVO..... | 86 |
| IV) CURVAS DE RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (R VS. T) | 87 |
| V) CURVAS DE MOMENTO MAGNÉTICO, M, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, T, Y EL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, H: (M VS T) Y (M VS H). | 89 |
| VI) EXPOSICIONES EN CONGRESOS..... | 91 |
| REFERENCIAS | 92 |

RESUMEN

La superconductividad se caracteriza por presentar resistencia nula al paso de la corriente cuando se alcanza una determinada temperatura, conocida como temperatura crítica, T_c , esto es, expulsión de campo magnético incidente (diamagnetismo perfecto); cuando el campo magnético aplicado es menor al campo magnético crítico, H_c ; así también, si la corriente aplicada es menor a una corriente crítica, I_c . Se presenta en diversos materiales, tanto orgánicos como inorgánicos: los metales y los cerámicos son de los más estudiados por presentar las más altas temperaturas críticas; sin embargo, en algunas moléculas orgánicas como los fullerenos dopadas con cationes metálicos, proporcionan una nueva perspectiva del fenómeno.

Éste último punto es el que motiva la diversificación en las investigaciones sobre este campo, pues es sabido que los superconductores de alta temperatura crítica presentan planos de Cu-O (cupratos), ya que su estructura cristalina es poco simétrica (apilamiento de estructuras cristalinas "dobles perovskitas"), desde el punto de vista cristalográfico, lo que da como resultado una difícil interpretación teórica de los mecanismos por los cuales se da el fenómeno de la superconductividad.

Es también conocido que existen otros tipos de superconductores, que no presentan planos de Cu-O (no cupratos) y aunque en algunos de ellos, las estructuras presentan una mayor simetría, las temperaturas críticas detectadas no son mejoradas.

El método de síntesis más empleado para obtener compuestos con características superconductoras es la reacción en estado sólido. Esta técnica ha permitido incrementar de manera importante el número de fases que presentan estas propiedades. Con base en ello, la síntesis que aquí se propone está encaminada a la obtención de una nueva composición, mejorando las condiciones de reacción y las propiedades físicas características de los materiales superconductores. Para ello se emplearon técnicas de caracterización que permitieron identificar y cuantificar los productos presentes en la reacción, así como un análisis minucioso de estos resultados, empleando modelos que permitieron un acercamiento más objetivo a los resultados. De tal manera, fue posible determinar que el compuesto aquí sintetizado pertenece a la familia de los no cupratos, con lo cual se mejoró de manera significativa la temperatura crítica y el tipo de estructura cristalina.

El estudio más detallado de estas nuevas estructuras podrá generar una nueva brecha en el ámbito de la superconductividad, y de igual modo permitirá aprovechar posibles aplicaciones tecnológicas.

NOMENCLATURA

| Símbolo | Significado (unidades) |
|------------|---|
| Ω | Ohm (mA/V) |
| θ | Ángulo ($^{\circ}$) |
| λ | Longitud de onda (unidades arbitrarias) |
| χ | Susceptibilidad magnética (emu : electromagnetic units) |
| μ_0 | Permeabilidad del vacío |
| Å | Angstrom (1 Å = 1 E -10m) |
| ΔT | Diferencia de temperatura (K) |
| B | Densidad de flujo de campo magnético |
| et al. | <i>et alteri o et alii</i> (y otros) |
| g | Gramos |
| In situ | En el mismo sitio |
| Ibid | En el mismo lugar, lo mismo |
| mg | Miligramos |
| Op. Cit. | Obra citada |
| Oe | Oerst (unidades de campo magnético); |
| p. | Página |
| pp | Paginas |
| p. f. | Punto de fusión |
| Q.P. | Químicamente puro |
| rps | Revoluciones por segundo |
| atm. | Atmósfera |
| ¶ | Párrafo en que se localiza la información |

| Símbolo | Significado |
|---------|--|
| (s) | Abreviación de estado sólido de la materia |
| d | Densidad (g /cm ³) |
| d | Distancia interplanar (Å) |
| Ed. | Editorial |
| ed. | Edición |
| (g) | Abreviación de estado gaseoso de la materia |
| h | Hora |
| Hc | Campo magnético crítico (unidades arbitrarias) |
| kX | Amplificaciones (kX = 1. 23123 Å) |
| Tc | Temperatura crítica (K) |
| SC | Superconductor |
| M vs T | Momento magnético en función de la temperatura |
| R vs T | Resistencia en función de la temperatura |
| ATG | Análisis termogravimétrico |
| ATD | Análisis térmico diferencial |
| DRX | Difracción de rayos -X |
| DRX-AR | Difracción de rayos-X de alta resolución |
| MEB | Microscopía electrónica de barrido |
| EDX | Espectrometría de dispersión de energía de rayos X |
| PDF | Siglas en Inglés de Powder diffraction file |

| | |
|-------------------------|---|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Planteamiento..... | 1 |
| 1.2. Objetivos | 1 |
| 1.3. Hipótesis..... | 2 |

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento

Se ha demostrado que los materiales superconductores de más alta temperatura crítica (T_c) están constituidos a base de planos de cobre oxígeno (Cu-O) y que al interactuar con átomos vecinos, distintos, permiten la transición al estado superconductor; debido a esto y a uno de los recientes descubrimientos en esta área (2008, ¶ 2)¹, se pretende sintetizar un nuevo superconductor de composición $((SnPb_{0.4}In_{0.6})Ba_4Tm_5Cu_7O_{20+})$ proponiendo la sustitución del catión lantánido, por otro de la misma familia periódica, para observar la diferencia en el comportamiento superconductor.

1.2. Objetivos

- Sintetizar un nuevo material superconductor tipo II, por medio del método de reacción en estado sólido.
- Identificar fases por difracción de rayos X [DRX] y empleando el método de Rietveld, cuantificar y determina la estructura cristalina con propiedades superconductoras, comparando los resultados con la técnica de difracción de rayos X de alta resolución [DRX-AR].
- Analizar morfología de las fases, empleando microscopía electrónica de barrido [MEB]; y para determinar la relación estequiométrica de la fase superconductora, se realizará espectrometría de dispersión de energía de rayos X [EDX].
- Medir sus propiedades físicas: resistencia en función de la temperatura [R vs T], momento magnético (M) en función de la temperatura [M vs T] y campo magnético aplicado (H) como [M vs H].

1.3. Hipótesis

Bajo el esquema de las reacciones en estado sólido se probará la formación de una nueva fase con propiedades superconductoras, al mezclar diferentes óxidos con estructuras cristalinas similares.

La relación estequiométrica considerada (2008, ¶ 2)¹, reporta una $T_c = 185$ K. Al sustituir el catión Tulio (Tm^{3+}) por Iterbio (Yb^{3+}) conservando la proporción molar en dicha composición, se observaran cambios en la estructura y propiedades físicas de la nueva fase. Se considera posible esta sustitución debido a que ambos cationes presentan el mismo estado de oxidación ($^{3+}$), número de coordinación (VI) y con similar radio iónico; $Yb^{3+} = 0.868$ Å y $Tm^{3+} = 0.880$ Å (Shannon, R. D., 1976)², lo cual favorecerá la sustitución en la nueva estructura cristalina.

| | |
|--|----------|
| CAPÍTULO 2..... | 3 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 3 |
| 2.1. Fenómeno de la Superconductividad | 3 |
| 2.2. Estructuras cristalinas de cerámicos superconductores..... | 5 |
| 2.2.1. Perovskitas | 5 |
| 2.3. Método de Síntesis..... | 9 |
| 2.3.1. Propiedades Físicoquímicas de los Reactivos..... | 9 |
| 2.3.2. Radios de R. D. Shannon | 11 |
| 2.3.3. Reacción en Estado Sólido..... | 12 |
| 2.4. Técnicas de Caracterización | 13 |
| 2.4.1. Análisis Térmicos..... | 13 |
| —Análisis Termogravimétrico (ATG) | 13 |
| —Análisis Térmico Diferencial (ATD)..... | 15 |
| 2.4.2. Difracción de Rayos-X..... | 17 |
| —Difracción de Rayos-X en Polvos, DRX | 17 |
| —Difracción de Rayos-X de Alta Resolución, DRX-AR (Sincrotrón) | 20 |
| —11-BM (Bending Magnet “Magneto curvo”) Diseño de Línea de Luz | 21 |
| —Método de Rietveld | 23 |
| —Pasos Sugeridos para el Refinamiento por Rietveld | 25 |
| 2.4.3. Microscopía..... | 27 |
| —Microscopía Electrónica de Barrido, MEB..... | 27 |
| —Principales Componentes del MEB | 27 |
| —Microanálisis Químico por EDX..... | 28 |
| —Principales Componentes del EDX | 29 |
| 2.5. Propiedades Físicas | 31 |
| 2.5.1. Propiedades Eléctricas | 31 |
| —Resistencia y Ley de Ohm | 31 |
| —Corriente Crítica en un Superconductor | 32 |
| 2.5.2. Propiedades Magnéticas | 33 |
| —Susceptibilidad Magnética..... | 33 |
| —Campo Magnético Crítico, Hc | 35 |
| —Efecto Meissner | 36 |
| —Superconductores tipo I | 36 |
| —Superconductores tipo II | 37 |

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Fenómeno de la Superconductividad

La superconductividad es un fenómeno descubierto por el Físico holandés Kammerlingh Onnes, en el año de 1911, quien estudiaba la resistividad ρ (característica de un material $\rho = E/J$ ($\Omega \cdot m$)), en este caso en particular, la del mercurio Hg, que por debajo de 4 K, pierde súbitamente toda su resistividad y se convierte en un conductor perfecto, es decir, en un superconductor. Esto no consiste en un cambio gradual, sino en una transición repentina, como lo indica la figura 1.

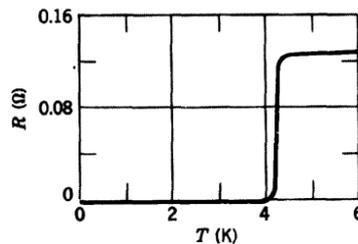


Figura 1: La resistividad del mercurio cae a cero a unos 4 K

La resistividad de un superconductor no es simplemente pequeña ¡es de cero! si se establece una corriente en un material superconductor, ésta persistiría para siempre, aunque no hubiera un campo eléctrico presente (Resnick, R., Halliday, D., y Kennet S. K., 1999)³.

Durante los 75 años posteriores al descubrimiento de Kammerlingh Onnes, los elementos y compuestos que tenían la propiedad de superconducción, eran superconductores únicamente por debajo de los 20 K en la mayoría de los casos. Tales temperaturas sólo pueden ser obtenidas refrigerando con helio (He) líquido; por tanto cualquier tipo de aplicación en el ámbito tecnológico representa costos elevados (Resnick, 1999)³.

En los últimos 23 años el estudio de los materiales superconductores ha tenido un gran auge, tanto en el área de síntesis de nuevos materiales como en la determinación y optimización de sus propiedades eléctricas y magnéticas. En principio se parte del descubrimiento del superconductor a base de Nb-Ge con

una $T_c = 22.7 \text{ K}$ (Gavaler J. R., 1973)⁴ y a raíz del descubrimiento de los óxidos cerámicos en base a planos de Cu-O ($Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ donde $x=1$ y 0.75 , $y > 0$) con una $T_c = 37 \text{ K}$ (Bednorz, J.G. y Müller, 1986)⁵ dando inicio a una nueva etapa de los superconductores de alta temperatura crítica, alcanzando en 1987, con la composición $YBa_2Cu_3O_7$, una $T_c = 99 \text{ K}$ (Ching-Wu C. P., 1988)⁶; a partir de este momento surgieron series de compuestos basados en estas composiciones (*Bi-Ba-Ca-Cu-O*, *Tl-Ba-Ca-Cu-O*, *Hg-Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+x}*), por ejemplo, logrando así un aumento de $T_c = 140 \text{ K}$ (Ihara, H., Hirabayashi, M., Tanino, H., Tokiwa, K., Ozawa, H., Akahama Y. y Kawamura, H., 1993)⁷.

Entre los años 1993-2010, el estudio de los superconductores se ha diversificado tanto que ya es posible encontrar el fenómeno de superconductividad en compuestos con fuertes propiedades magnéticas como el hierro (Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. y Hosono, H., 2008)⁸. En la Tabla (1) se resumen las composiciones que han logrado obtener mayores temperaturas críticas desde el descubrimiento de la superconductividad hasta nuestros días.

| Temperatura de transición K | Material | Clase |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| 254 | $(Tl_4 Ba) Ba_2 Ca_2 Cu_7 O_{13+}$ | Superconductores a base de Cupratos |
| 242 | $(Tl_4 Ba) Ba_4 Ca_2 Cu_{11} O_v$ | |
| 233 | $Tl_5 Ba_4 Ca_2 Cu_{11} O_v$ | |
| 218 | $(Sn_5 In) Ba_4 Ca_2 Cu_{11} O_v$ | |
| 212 | $(Sn_5 In) Ba_4 Ca_2 Cu_{10} O_v$ | |
| 200 | $Sn_6 In Ba_4 Ca_2 Cu_{10} O_v$ | |
| 160 | $Sn_3 In Ba_4 Ca_2 Cu_7 O_v$ | |
| | | |
| 195 | $(Sn_{1.0} Pb_{0.5} In_{0.5}) Ba_4 Tm_6 Cu_8 O_{22+}$ | |
| 185 | $(Sn_{1.0} Pb_{0.5} In_{0.5}) Ba_4 Tm_5 Cu_7 O_{20+}$ | |
| 163 | $(Sn_{1.0} Pb_{0.5} In_{0.5}) Ba_4 Tm_4 Cu_6 O_{18+}$ | |
| | | |
| 125 | $Tl_2 Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_{10}$ | |
| 108 | $Tl_2 Ba_2 Ca Cu_2 O_{10}$ | |

| Temperatura de transición K | Material | Clase |
|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| 80 | $Tl_2 Ba_2 CuO_6$ | Superconductores a base de Cupratos |
| 110 | $Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_{10}$ (Bi2223) | |
| 92 | $Bi_2 Sr_2 CaCu_2 O_2$ (Bi2212) | |
| 92 | $Y Ba_2 Cu_3 O_7$ (YBCO) | |
| 57 | SmFeAs (o,F)=SmOFeAs | Superconductores a base de hierro |
| 44 | LaFeAs (O,F)=LaOFeAs | |
| 18 | $Nb_3 Sn$ | Superconductores metálicos a baja temperatura |
| 10 | NbTi | |
| 4.2 | Hg | |

Tabla 1: Resumen de los avances en T_c para diferentes materiales hasta el año 2010 (2010, ¶ 2)⁹

Los superconductores con temperatura crítica mayores a 160 K, tabla 1, no han logrado estabilizarse en condiciones de presión y temperatura normales (una atmosfera y 25 °C respectivamente) y es debido a esto que la ciencia de la superconductividad representa un gran reto para la comunidad científica de nuestros días.

2.2. Estructuras cristalinas de cerámicos superconductores

2.2.1. Perovskitas

Las perovskitas tienen estructuras basadas en 3 capas, tipo ABO_3 , de empaquetamiento cúbico compacto o deformadas; si se apartan del sistema cúbico: tetragonal, monoclinico, romboédrico u ortorrómbico. Son sistemas cristalinos que deben su nombre al material $CaTiO_3$, y son de sumo interés desde la óptica tecnológica, porque las perovskitas naturales y sintéticas presentan una variedad notable de propiedades eléctricas. Mientras que una determinada estructura cristalina se asocia generalmente con una propiedad eléctrica específica, las perovskitas cubren toda la gama, desde aislantes (no conductores) hasta semiconductores y conductores iónicos –en los que son iones, en lugar de electrones los que establecen un flujo a través del cristal– conductores semejantes a los sistemas cristalinos, y ahora, superconductores de alta temperatura.

¿A qué obedece tan notable variedad de propiedades?... Los defectos propios de los superconductores indican la respuesta: ligeras modificaciones de la arquitectura ideal de la perovskita producen, a menudo, nuevas propiedades. No existe una correlación directa, ya que una determinada modificación no produce automáticamente un grado particular de conductividad eléctrica. De hecho, cada vez que se altera la estructura ideal surge la posibilidad de nuevas propiedades eléctricas (Hazen M. R., 1988)¹⁰.

En su forma ideal, las perovskitas que se describen por la fórmula generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A, B, y X) presentes en una proporción de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (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 ocho caras del cubo (Hazen M. R., 1988)¹⁰, figura 2.

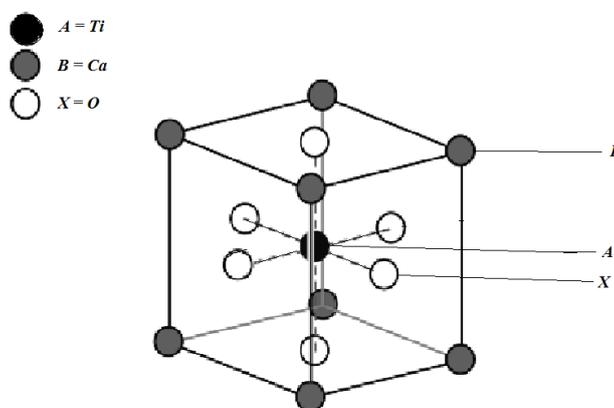


Figura 2: Esquema representativo de la celda unitaria cristalina del $CaTiO_3$, ABO_3 (Perovskita)

Los cupratos y rutenatos forman estructuras tipo perovskita y tienen capas de planos CuO_2 y RuO_2 , respectivamente; éstos juegan un papel importante en la superconductividad y la actividad magnética. En la figura 3, se muestra su ordenamiento. En este tipo de estructuras que contienen planos CuO_2 , se han registrado las mayores temperaturas críticas por arriba de 100 K.

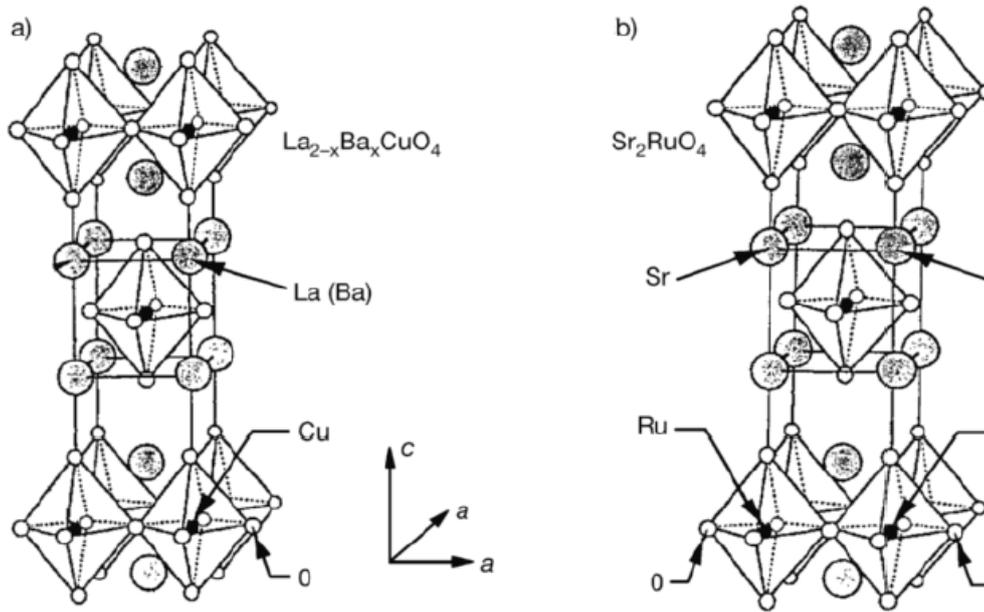


Figura 3: a) Cuprato superconductor de alta T_c , tipo perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. (b) Apilamiento de tres estructuras tipo perovskita superconductoras del compuesto Sr_2RuO_4 (Bennemann, K. H. y Ketterson, J. B., 2008)¹¹

Existen además otros modelos de arreglos con propiedades superconductoras, tipo perovskita, con mayor simetría cristalina (cúbicas), que no están basados en los ya conocidos cupratos. Éstos, actualmente, no presentan propiedades superconductoras por arriba de los 35 K (Kim, D. C., Baranov, A. N., Kim, J. S., Kang, H. R., Kim, B. J., Kim, Y. C., Pshirkov, J. S., Antipov, E. V., 2002)¹². En las figuras 4 y 5, se aprecian algunos ejemplos característicos de compuestos nocupratos:

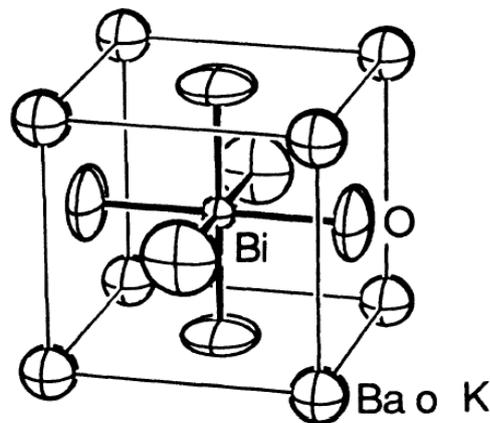


Figura 4: Estructura cúbica de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($x \geq 0.37$) $T_c \approx 20$ K (Shiyou, Pei, Jorgensen, J. D., Dabrowski, B., Hinks, D.G., Richards, D. R., y Mitchell, A. W., 1990)¹³

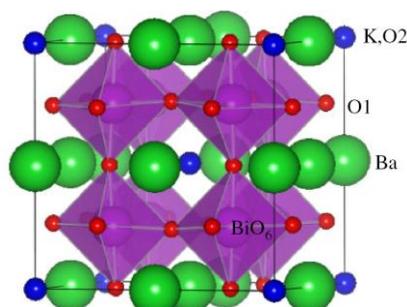


Figura 5: Estructura cúbica de $(\text{Ba}_{0.75} \text{K}_{0.14} \text{H}_{0.11}) \text{BiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Con $T_c = 8 \text{ K}$ (Hong, J., Kumada, N., Yonesaki, Y., Takei, T., Kinomura, N., Yashima, M., Azuma, M., Oka, K. y Shimakawa, Y, 2009)¹⁴

Otro tipo de estructuras basadas en materiales moleculares también presentan propiedades superconductoras con arreglo cristalino cúbico. La mayoría de este tipo de configuraciones solamente se han obtenido a partir de altas presiones y temperaturas, con temperatura crítica baja $T_c = 4 \text{ K}$ (Ekimov, E. A., Sidorov, V. A., Bauer E. D., Mel'nik, N. N., Curro, N. J., Thompson, J. D. y Stishov, S. M, 2004)¹⁵.

El compuesto molecular de mayor temperatura crítica (T_c) obtenido hasta el momento es el sistema CsC_{60} , que registró $T_c = 38 \text{ K}$ (Ganin, A. Y., Takabayashi, Y., Khimyak, Y., Margadonna, Z., Tamai, S. A., Rosseinsky, M. J. y Prassides, K, 2008)¹⁶. En la figura 6, se representa el posible arreglo cristalino de éste compuesto.

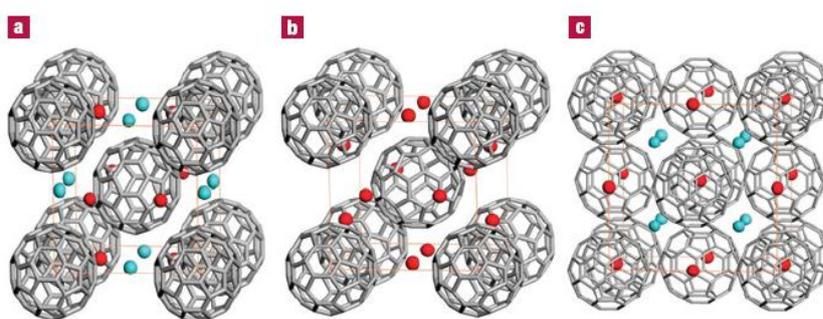


Figura 6: Estructura cristalina propuesta para CsC_{60} ; a, b y c sólo son diferentes orientaciones de una misma estructura, el catión Cs^+ ocupa espacios intersticiales y las mitades de las aristas. Los vértices están ocupados por moléculas de fullereno

En la presente tesis se muestra un nuevo material superconductor que no corresponde a la familia de los cupratos, presentando una estructura cristalina cúbica que registra temperaturas críticas, T_c , mayores a 80 K , sintetizado en condiciones de presión y atmósfera normales.

2.3. Método de Síntesis

2.3.1. Propiedades Fisicoquímicas de los Reactivos

–Óxido negro de Cobre (CAS: 1317-39-1 CuO) propiedades: polvo negro parduzco, soluble en ácidos y difícilmente soluble en agua, $d= 6.32 \text{ g/cm}^3$, se descompone a $1026 \text{ }^\circ\text{C}$. Obtención: incinerando carbonato o nitrato de cobre. Peligros: tóxico por ingestión. Usos: colorante de cerámica, como reactivo en análisis químico, insecticida para patatales, catalizador, purificador de hidrógeno, baterías y electrodos; se usa en ácidos aromáticos a partir de cresoles; en galvanizado; como disolvente de los minerales crómicos de hierro; en la imitación de gemas preciosas y en el desulfurado de aceites y metalurgia.

–Carbonato Bórico (CAS: 513-77-9 BaCO_3) propiedades: polvo blanco que se halla en la naturaleza como mineral wetherita. Insoluble en agua, soluble en ácidos (excepto en ácido sulfúrico), $d= 4.275 \text{ g/cm}^3$, p.f.= $174 \text{ }^\circ\text{C}$ a 90 atm, $811 \text{ }^\circ\text{C}$ a una atm. Obtención: la precipitación del carbonato bórico se logra por reacción del carbonato sódico, o dióxido de carbono, con sulfuro de bario. Calidades: técnica, químicamente puro (QP), reactivo 99.5%. Peligros: es un veneno. Usos: como sales de bario; veneno para ratas, cristales ópticos, pintura mate para paredes; en compuestos para machos de fundición, purificación de aguas, cerámica (azulejos, terracota, porcelana), colorantes y esmaltes para artículos de ferretería; como reactivo químico; en papel y tubos de vacío electrónicos, especialmente de televisión.

–Óxido Estánnico (CAS: 18282-10-5) propiedades: polvo blanco anhidro con cantidades variables de agua, $d= 6.6\text{-}6.9 \text{ g/cm}^3$, p.f.= $1127 \text{ }^\circ\text{C}$; sublima a $1800\text{-}1900 \text{ }^\circ\text{C}$, soluble en ácido sulfúrico concentrado y ácido clorhídrico, insoluble en agua. No combustible. Obtención: a) Se encuentra en la naturaleza como el mineral casiterita; b) Es un precipitado de la solución de cloruro estánico por medio del hidróxido amónico. Calidades: blanco, puro, gris y químicamente puro (QP). Usos: como sales de estaño; en catalizadores, cerámicos, producción de colores en cerámica, preparaciones de perfumes y cosméticos; como polvo de pulimento para el acero, vidrios especiales.

–Óxido de Indio (CAS: 1312-43-2 In_2O_3) propiedades: polvo blanco o amarillo claro en dos formas: Cristalino y amorfo, dependiendo de la temperatura, soluble en ácidos calientes (amorfa), insoluble (cristales); $d= 7.179 \text{ g/cm}^3$. Obtención: calcinando el metal en aire o calentando el hidróxido, el nitrato o carbonato. Peligros: tóxico por inhalación. Usos: fabricación de vidrios especiales.

–Óxido de Iterbio (Yb_2O_3) propiedades: es una masa incolora cuando está exenta de tulio, pero coloreada de amarillo o de pardo cuando la contiene, es la base más débil del grupo del itrio exceptuando el escandio y el lutecio; es soluble en ácidos calientes diluidos y menos soluble en ácidos fríos; es ligeramente higroscópico, absorbe agua y dióxido de carbono del aire; $d= 9.2 \text{ g/cm}^3$, p.f.= $2346 \text{ }^\circ\text{C}$. Usos: en aleaciones especiales; en cerámica dieléctrica, vidrios especiales; en carbonos de varilla para iluminación industrial y como catalizador.

–Litargirio (Litharge), óxido amarillo de plomo; óxido plumboso; monóxido de plomo. CAS: 1317-36-8. PbO . Óxido de plomo preparado por calentamiento controlado de plomo metálico. Propiedades: cristales amarillos, $d= 9.53 \text{ g/cm}^3$, p.f. $888 \text{ }^\circ\text{C}$; insoluble en agua, soluble en ácidos y álcalis, es una base fuerte; las calidades comerciales van de amarillas a rojizas, dependiendo de su tratamiento y pureza. Obtención: por oxidación de plomo metálico en el aire. Se emplean diversas formas y diversas temperaturas desde $500\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Peligros: tóxico por ingestión e inhalación. Valor límite del Umbral (VLU) como Pb: 0.15 mg/m^3 de aire. Usos: en baterías de acumulación, cementos cerámicos y fluidos; en alfarería y vidriado; en pigmentos de cromo, refinado de aceite, barnices, pinturas, esmaltes, tintas y cemento (con glicerina); en composiciones resistentes al ácido, ensayo de minerales metálicos preciosos, fabricación de plomo rojo, composición para igualar color; en otros compuestos de plomo y como acelerador del caucho (Hawley, 1993)¹⁷.

2.3.2. Radios de R. D. Shannon

| Ión | C.E | N.C. | R.C. | R.I. |
|------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| Tm³⁺ | 4f ¹² | VI | 1.020 | 0.880 R |
| | | VIII | 1.134 | 0.994 R |
| | | IX | 1.192 | 1.052 R |
| Yb³⁺ | 4f ¹³ | VI | 1.008 | 0.868 R* |
| | | VII | 1.065 | 0.925 E |
| | | VIII | 1.125 | 0.985 R |
| Pb²⁺ | 6s ² | IX | 1.182 | 1.042 R |
| | | IV PY | 1.120 | 0.98 C |
| | | VI | 1.33 | 1.19 |
| Sn⁴⁺ | 4d ¹⁰ | VII | 1.37 | 1.23 C |
| | | VIII | 1.43 | 1.29 C |
| | | IV | 0.690 | 0.55 R |
| Ba²⁺ | 5p ⁶ | V | 0.76 | 0.62 C |
| | | VI | 0.830 | 0.690 R* |
| | | VII | 0.89 | 0.75 |
| | | VI | 1.490 | 1.35 |
| | | VII | 1.52 | 1.38 C |
| Cu²⁺ | 3d ⁹ | VIII | 1.56 | 1.42 |
| | | IX | 1.61 | 1.47 |
| | | X | 1.66 | 1.52 |
| | | XI | 1.71 | 1.57 |
| | | IV | 0.710 | 0.57 |
| In³⁺ | 4d ¹⁰ | IVSQ | 0.71 | 0.57* |
| | | V | 0.79 | 0.65* |
| | | VI | 0.87 | 0.73 |
| In³⁺ | 4d ¹⁰ | IV | 0.760 | 0.62 |
| | | VI | 0.940 | 0.800 R* |
| | | VIII | 1.06 | 0.92 RC |

Tabla 2: Esta tabla expone los datos para los iones utilizados en este trabajo; son datos extraídos de las tablas de R. D. Shannon, donde: CE= Configuración electrónica, NC= Número de coordinación, RC= Radio covalente, RI= Radio iónico, * = más confiable

2.3.3. Reacción en Estado Sólido

El método más utilizado para la preparación de sólidos policristalinos (polvos) es la reacción directa en estado sólido de una mezcla de reactivos. Los sólidos, por lo regular, no suelen reaccionar a temperatura ambiente y es necesario su calentamiento, por lo general de 30-1500 °C, dependiendo de la cinética y de la energía libre de Gibbs (ΔG^0) de la reacción. Esto muestra que los factores termodinámicos y cinéticos son importantes en las reacciones de estado sólido (West A. R., 1984)¹⁸.

Las consideraciones termodinámicas demuestran si una reacción, en lo particular, debe o no producirse al considerar los cambios de energía libre, en que están involucrados factores cinéticos, para determinar la velocidad a la que se produce

- *Área superficial de los sólidos:* El área superficial de los sólidos puede variar significativamente, lo cual depende de si está en forma de polvo fino, polvo grueso o monocristalino; es decir, dependiendo de su tamaño de partícula.

- *Reactividad de los sólidos (velocidad de difusión):* En la reacción de dos sólidos para formar un producto, regularmente, se identifican dos estados: la nucleación del producto, y posteriormente, su crecimiento. Existen factores diversos que son importantes en estas dos etapas.

Nucleación: ésta se facilita si existe una estructura similar entre el producto y uno o ambos reactivos, ya que ésto reduce considerablemente la reorganización estructural necesaria para que la reacción ocurra. Con lo anterior se genera la clasificación de reacciones topotáctica y epitáctica: para reacciones en las cuales la nucleación se efectúa usando una estructura similar entre los productos y los reactivos, presentando una fuerte relación de orientación entre las estructuras. Ambas reacciones requieren una fuerte relación estructural entre las dos fases, pero en la reacción epitáctica está restringida para la nueva interface entre los dos cristales. Por lo tanto las dos estructuras pueden tener hipotéticamente, un arreglo común de iones en la interfase, aunque los iones en este paso toman diferentes direcciones. De tal manera, las reacciones epitácticas requieren sólo de una estructura bidimensional, similar al cristal de la interfase. En la reacción

topotáctica no solamente se requiere de estructuras similares para la interfase, sino también que ésta similitud continúe dentro de ambas fases cristalinas (West A. R., 1984)¹⁸.

Es común que estas dos reacciones ocurran fácilmente desde la nucleación, al existir una fuerte relación estructural entre los reactivos y los productos que cuando dicha relación es débil. La orientación de los procesos de nucleación está sujeta a fuertes restricciones; ya que no sólo se consideran las dos fases con arreglo estructural similar, además, debe contarse con iguales dimensiones, de ambas estructuras y separaciones interatómicas (West A. R., 1984)¹⁸.

2.4. Técnicas de Caracterización

A continuación se describen las técnicas utilizadas para caracterizar los productos obtenidos en este trabajo.

2.4.1. Análisis Térmicos

El análisis térmico es un conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción, en función de la temperatura mientras es sometida a un programa de temperatura controlado. Se distinguen más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura; estos métodos encuentran una amplia aplicación, tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas, minerales, metales y aleaciones (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

—Análisis Termogravimétrico, (ATG)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de

masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de:

- 1-Balanza analítica sensible
- 2-Horno
- 3-Sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte ó reactiva
- 4-Microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos

Existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de la purga en las aplicaciones en las que éste gas debe cambiarse durante el experimento.

•Balanza

Están comercialmente disponibles diferentes diseños de termobalanzas capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras, cuyas masas van desde 1 mg, hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza común tiene tan sólo un intervalo de 5-10 mg. Si bien el soporte de la muestra debe estar alojado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente de él. La figura 7, muestra el esquema de diseño de una termobalanza.

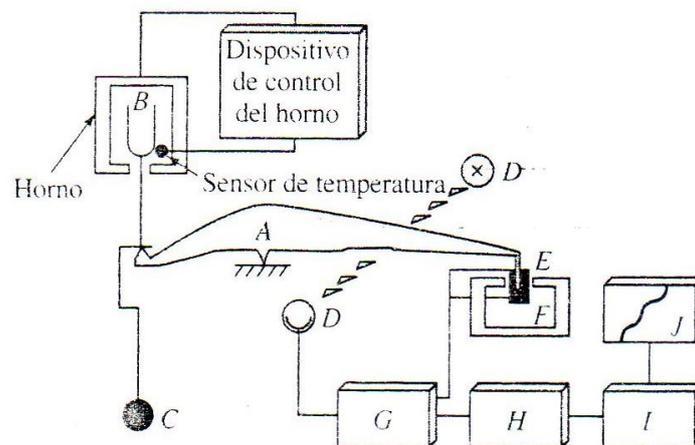


Figura 7: Componentes de una termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de la muestra; C) contrapeso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de la tara; I) amplificador; J) registro (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹

Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que cierra el paso de la luz entre la lámpara y uno de los fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E , que está situada entre los polos de un imán permanente F . El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve el brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se retrae y transforma en el sistema de adquisición de datos. En la mayoría de los casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una manipulación o visualización posterior (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

- Horno

El intervalo de temperatura para la mayoría de los hornos para termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta los 1500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o de enfriamiento del horno, de aproximadamente cero hasta valores tan elevados como los 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno y evitar la oxidación de la muestra. En algunos análisis es necesario cambiar los gases de purga a lo largo del análisis (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

—*Análisis Térmico Diferencial (ATD)*

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia, en función de la temperatura, cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra (T_s) aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura (ΔT) entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T ($\Delta T = T_r - T_s$) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

La figura 8, muestra el esquema del horno de un analizador térmico diferencial. Unos pocos miligramos de muestra (S) y de sustancia de referencia inerte (R) se introducen en los pequeños platillos de aluminio que se colocan encima de unos termopares para la muestra y para la referencia de un horno calentado eléctricamente. El material de referencia es una sustancia inerte, tal como la alúmina, el carburo de silicio o bolitas de vidrio (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

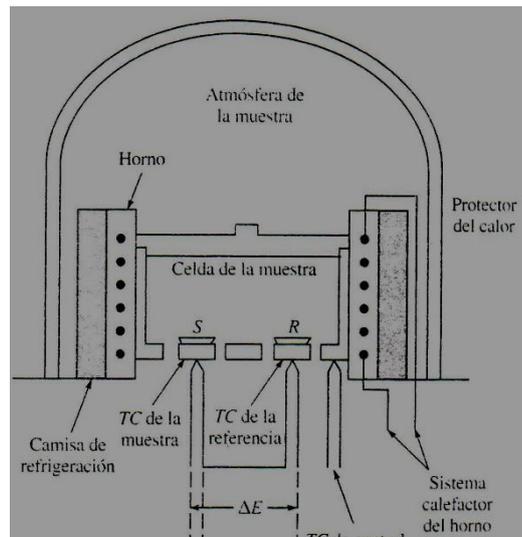


Figura 8: Esquema de un instrumento típico para análisis térmico diferencial (TC= termopar)

El potencial de salida (E_s) del termopar de la muestra, pasa a un microordenador que controla la corriente de entrada al horno, de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente y a una velocidad predeterminada. La señal del termopar de la muestra se convierte, también, en temperatura (T_s) y se registra entonces como la abscisa del termograma diferencial. La salida a través de los termopares de la muestra y de la referencia (ΔE) se amplifica y se convierte en la diferencia de temperatura (ΔT) que se utiliza como una ordenada del termograma (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

Generalmente, las cámaras de la muestra y de la referencia en un aparato para análisis térmico diferencial, están diseñadas para permitir la circulación de gas inerte, tal como el nitrógeno, o un gas reactivo, tal como el oxígeno o aire (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001)¹⁹.

2.4.2. Difracción de Rayos-X

—Difracción de Rayos-X en Polvos, DRX

En la caracterización de materiales, sea por difracción o por fluorescencia de rayos X, el principio esencial es enviar una onda que interactúe con los átomos del material; átomos que pueden estar ordenados o no regularmente. Cuando un haz de rayos X interactúa con una muestra los fenómenos que se pueden dar son varios: la fluorescencia y la difracción, además de la dispersión, la absorción, la refracción, la reflexión, entre otros. Cada uno de estos fenómenos físicos es tributario de las características de la muestra, figura 9, (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰.

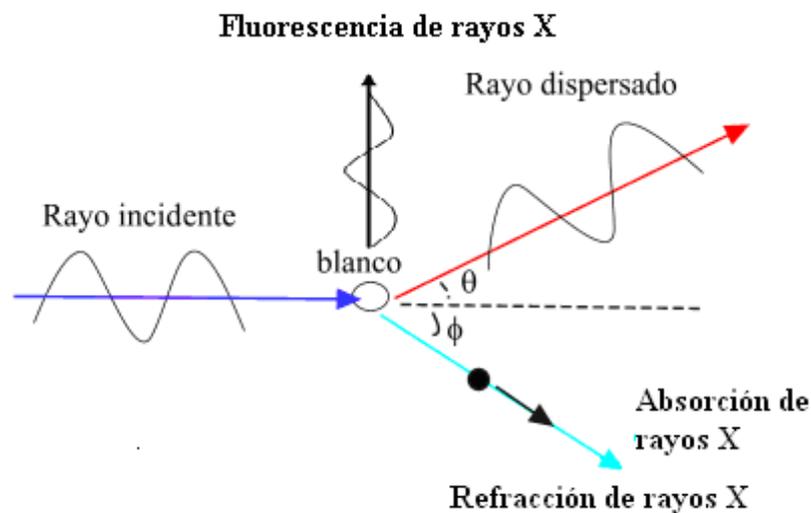


Figura 9: Interacción de un haz de rayos X con la materia

Con la dispersión de rayos X, hacia ángulos pequeños, se logra determinar la distribución de tamaños de las heterogeneidades (poros, partículas, inclusiones, entre otras), así como la morfología y la dimensión fractal. La forma del borde de absorción de rayos X, está relacionada con la distribución radial de los átomos (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰.

Para determinar los compuestos presentes en un sólido hay que determinar primero los elementos que lo constituyen; ya sea por absorción atómica, por activación neutrónica o por fluorescencia de rayos X, o por otros. Sólo los experimentos de difracción reflejan cómo se asocian dichos elementos para

formar compuestos. Pueden ser experimentos de difracción de luz, de neutrones, de electrones o de rayos X. Y, en efecto, estas técnicas de caracterización dependen de la disposición de los átomos en el espacio. Sólo así, es posible distinguir el diamante del grafito (ambos contienen únicamente C) o el cuarzo del dióxido de silicio amorfo (ambos de composición SiO_2). Hay que resaltar que la difracción de rayos X, en particular, depende de la cristalografía del material (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰.

Cuando un haz de rayos X, incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que constituyen el sólido oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente. A cada uno de estos electrones se le puede considerar como un oscilador separado. Su amplitud es muy débil si se la compara con la onda incidente, pero todas estas fuentes coherentes interfieren entre sí para dar una onda resultante correspondiente al átomo. El haz difractado en una dirección determinada resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal. Si las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande; pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, las ondas elementales se anulan por interferencia. Así es como un cristal da origen a los haces difractados en ciertas direcciones (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰.

Al medir la intensidad de los rayos X, difractados por un material cristalino, se comprueba que hay ciertas direcciones en las que la intensidad es muy alta. Para predecir la posición de estos máximos de intensidad, W. L. Brägg propuso el siguiente análisis y modelo de la figura 10, suponiendo que los planos de átomos presentes en el cristal actúan como espejos casi transparentes, esto es, se refleja una parte de la intensidad incidente. La difracción se produce cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren constructivamente:

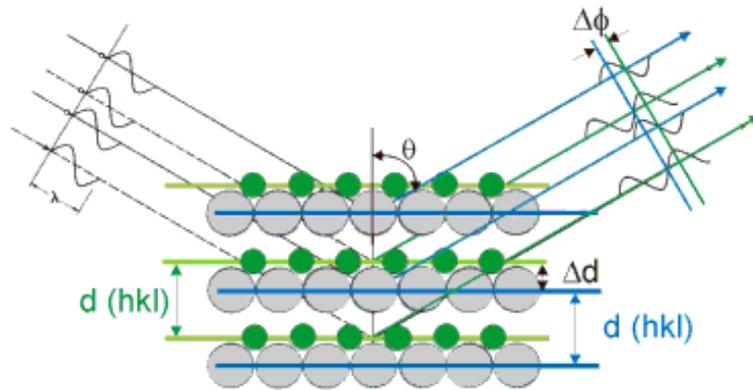


Figura 10: Modelo de Bragg para describir la posición de los picos de un patrón de difracción (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰

Desde luego, la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión, es decir, que la dispersión es elástica. Los planos paralelos son equidistantes e infinitos y la distancia interplanar es "d", que forma familias de planos (hkl). El punto esencial consiste en que la onda que se difracta en el primer plano cristalino, recorre una distancia menor a la que se difracta en el segundo plano y esa diferencia de trayectoria es igual a AB + BC. Dicha diferencia de recorrido, para que la interferencia sea constructiva (es decir para que se observe un pico de difracción en el difractograma), debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación o sea igual a $n\lambda$, figura 11 (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰.

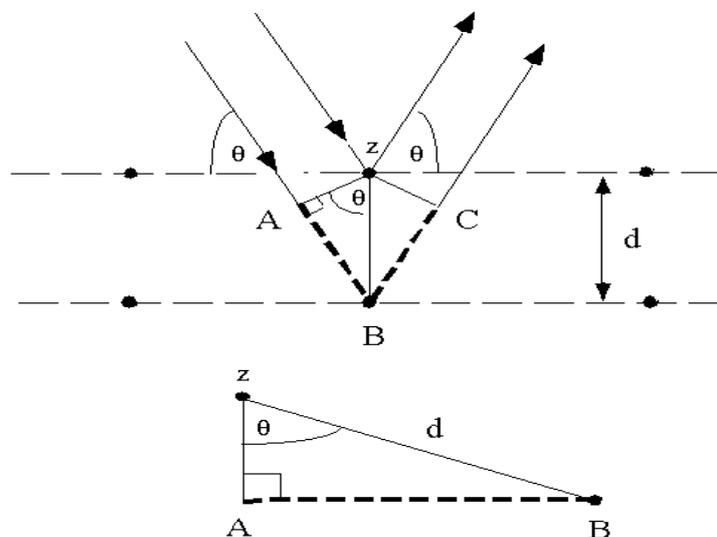


Figura 11: Geometría necesaria para derivar la Ley de Bragg

En el triángulo de la figura 11, se pone en evidencia que la distancia $AB = BC = d \operatorname{sen}\theta \Rightarrow AB+BC = 2 d \operatorname{sen}\theta$.

Estos requisitos se resumen en la siguiente ecuación:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad ; \quad (n = 1, 2, 3\dots)$$

Esta fórmula permite estimar las distancias interplanares “ d ”, a partir del ángulo θ , en el que aparece el pico de difracción, ya que la longitud de onda utilizada es conocida:

$$d = n \lambda / 2 \operatorname{sen}\theta$$

En la difracción por polvos se supone que la muestra está formada por un número infinito de cristalitos orientados al azar y que la radiación los baña a todos. La orientación de estos cristalitos debe ser totalmente aleatoria, y por lo tanto, la probabilidad de exposición de las familias de planos cristalográficos a la radiación es la misma (Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H., ----)²⁰.

—Difracción de Rayos-X de Alta Resolución, DRX-AR (Sincrotrón)

•Sincrotrón

Un sincrotrón es una fuente de radiación electromagnética, generada por electrones relativistas. Éstos circulan por un tubo en cuyo interior se ha hecho un vacío lo más completo posible, y al que se aplica un campo magnético cuya intensidad depende de la energía de los electrones y del radio del tubo. Además de los sistemas que generan el campo magnético es necesario intercalar tramos rectos en la circunferencia, por lo que la trayectoria real es más bien la de un polígono. En estos tramos rectos se aplican campos eléctricos de frecuencias iguales a las del movimiento del electrón en el circuito; es decir, que ha de establecerse una correlación entre la frecuencia del campo eléctrico y la frecuencia angular del movimiento de los electrones. De esta forma la energía perdida por radiación es compensada con la interacción con el campo constante que “ve” la partícula cada vez que atraviesa el mismo tramo recto. La tecnología de los sincrotrones es compleja en todos sus componentes, fuentes de luz,

tramos rectos de cavidades de radiofrecuencias, moduladores de onda "undulators" y osciladores "wiggles" (Costa, J. y López, F., 2007)²¹.

La radiación sincrotrón tiene sus principales aplicaciones como fuente de rayos X; en esta frecuencia se encuentran los valores máximos de radiación, aunque esto depende de la energía de las partículas; por ejemplo, para un sincrotrón que funcione con electrones a 2.5 GeV, valor estándar de energía, la radiación paralela a la trayectoria de la partícula está concentrada en un ángulo de 1/500 de radianes, obteniéndose valores típicos de longitud de onda mínima del orden de 10^{-10} metros, lo que, comparadas con la luz visible —0.77 y 0.38×10^{-6} metros— supone cuatro órdenes de magnitud inferior (Costa, J. y López, F., 2007)²¹.

—11-BM (Bending Magnet "Magneto curvo") Diseño de Línea de Luz

La línea de luz se compone de dos cabinas: una cabina óptica inicial que envuelve al haz de luz de rayos X, provenientes de sincrotrón, utilizada para dar forma y enfocar el haz; y una estación terminal experimental dedicada a experimentos de difracción en polvo. También hay una mini-cabina conectada a la estación final que contiene rendijas de un haz monocromático y equipos de vacío para el tubo de transporte del mismo. El diseño del 11-BM, y la incidencia del haz de luz se muestran en la figura 12, (2010, ¶ 2)²².

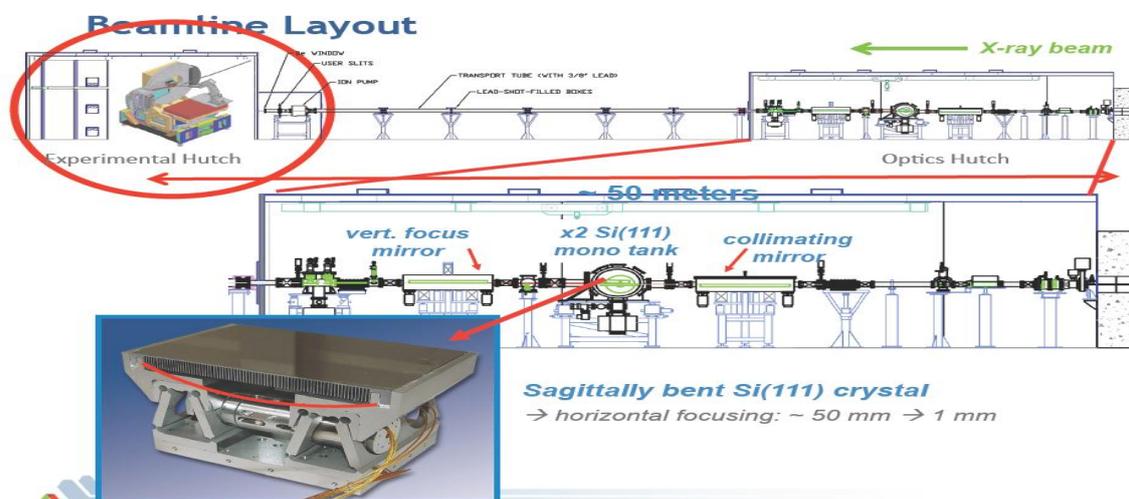


Figura 12: Esta imagen expone el diseño del 11-BM, en una forma generalizada

La difracción de polvos de alta resolución (DRX-AR) colecta datos usando un haz de luz proveniente de un sincrotrón.

El 11-BM utiliza la óptica de los rayos X, mediante la utilización de dos espejos lineales, de platino, y un doble cristal de Si (111) monocromador, en donde el segundo cristal se encuentra localizado diagonalmente, mientras que la cámara de iones monitorea el flujo incidente. Así mismo utiliza un goniómetro vertical Huber 480, equipado con un codificador Heidenhain, compuesto de un sistema de 12 analizadores de Si (111), y 12 analizadores Oxford-Danfysik LaCl_3 , con un intervalo de lectura de 2° en 2θ . Puede ajustarse la orientación del analizador de forma individual en dos ejes.

La base en donde se encuentra montada la muestra tiene tres ejes de translación que permiten la rotación, aproximadamente ~ 5400 RPM (90 Hz); además, un brazo robótico Mitsubishi, monta y desmonta las muestras en el difractómetro y un dispositivo Oxford Cryosystems Cryostream Plus, permite controlar las temperaturas de la muestra en un intervalo de 80-500 K, cuando se utiliza el brazo robótico.

El difractómetro es controlado vía EPICS, los datos son colectados por medio del brazo de éste, haciendo un escaneo continuo en el ángulo 2θ . De tal modo, para calibrar el equipo se utiliza una mezcla estándar de materiales de referencia NIST, Si (SRM 640c) y Al_2O_3 (SRM 676), en donde la estructura del Silicio (Si) se determina constantemente.

Un detector de alta sensibilidad se encarga de realizar los ajustes que correspondan al ángulo 2θ , mediante la corrección de pequeñas diferencias de longitud de onda entre los detectores y la intensidad de la fuente, y según los datos observados por la cámara de iones, después de haber sido reunidos, éstos son acomodados dentro del ángulo 2θ , figura 12.1.

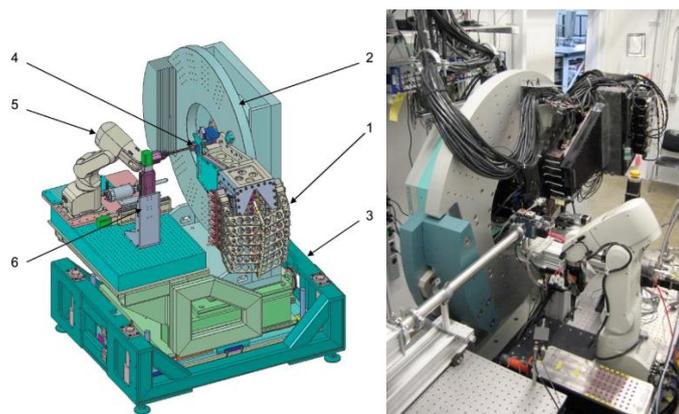


Figura 12.1: Imagen del Difractómetro 11-MB: 1) sistema de 12 detectores; 2) 2 goniómetros circulares; 3) tabla soporte; 4) Lugar de la muestra; 5) Brazo robótico; 6) etapas de criosistemas

—Método de Rietveld

El método de Rietveld permite realizar, mediante un ajuste de mínimos cuadrados, un refinamiento de la estructura cristalina, ajustando el perfil del difractograma experimental a un perfil calculado a partir de un modelo estructural dado (Rietvel, H. M., 1967)²³. Este es un método de refinamiento de la estructura y no un método para determinar ésta; por lo tanto, los parámetros que a ella se refieren son calculados por medio un ajuste de las señales experimentales, partiendo de un conjunto de parámetros iniciales que, conviene, sean suficientemente aproximados.

Básicamente, lo que el método desarrolla, para efectuar el ajuste, es una minimización de la función $M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$, en donde la suma M , se extiende sobre todas las posiciones $2\theta_i$, que forman el difractograma; de ahí que y_i corresponde a la intensidad observada en el ángulo $2\theta_i$ del difractograma; y_{ci} , a la intensidad calculada en el mismo ángulo $2\theta_i$ del difractograma y $w_i = 1/\sigma_i^2$, al peso estadístico asignado a cada paso de intensidad y_i ; siendo σ_i la varianza de y_i , que, a su vez, se considera directamente proporcional a la propia intensidad — ésta es una de las formas de peso implementadas y disponibles en el programa FullProf— (Rodríguez-Carvajal, J., 2006)²⁴.

La intensidad calculada, a su vez, se determina sumando las contribuciones de las señales que se solapan y del ruido de fondo "background":

$$y_i = \sum_{\alpha}^f S_{\alpha} \sum L_{\alpha\kappa} * P_{\alpha\kappa} * M * |F_{\alpha\kappa}|^2 * W_{i\alpha\kappa} + y_{bi},$$

en donde S_{α} , es un factor de escala, proporcional al volumen de una determinada fase α , presente en la muestra; $L_{\alpha\kappa}$, agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad correspondientes a la reflexión; κ , es calculado por el programa, a partir del grupo espacial y la geometría del difractómetro; $P_{\alpha\kappa}$, es el factor de orientación preferente —si la distribución de la orientación de las partículas no es al azar— para el cual hay varias posibilidades con distintos parámetros de ajuste para refinar; M , es una función y/o un factor para la corrección de la microabsorción y/o absorción; $F_{\alpha\kappa}$, corresponde al factor de estructura de la reflexión κ ; $W_{i\alpha\kappa}$, es la función de perfil de la señal que da cuenta de los efectos del equipo instrumental y de la muestra sobre la forma de éste (Lozano G. A. D., 2003)²⁵.

Es muy común que el refinamiento implique lo siguiente: la variación secuencial del factor de escala de cada fase (U , V , W), tres coeficientes de la función que modela el fondo —puntos fijos o refinables y polinomios— los parámetros de la celda—unidad de cada fase según su grupo espacial; la corrección del desplazamiento de la muestra; y los parámetros de la anchura de la señal de cada fase, utilizando coeficientes de una función determinada, que son distintos para cada fase presente en la muestra.

Durante el proceso de refinamiento las coordenadas atómicas, los factores de ocupación y los factores de temperatura, de cada fase, se mantuvieron fijos; en algunos casos se hizo necesario refinar las coordenadas atómicas y los factores de ocupación para determinar la información estructural de las fases individuales en la mezcla. Generalmente los parámetros estructurales y posiciones atómicas se toman de bases de datos del tipo Crystal Maker, Carine o Crystin.

El uso del algoritmo debe ser visto como un proceso no rutinario que exige que, en cada caso, se implemente una estrategia para el establecimiento del orden de refinamiento de los parámetros; la naturaleza del algoritmo de refinamiento no permite el ajuste simultáneo de todas las variables, ya que podrían obtenerse “falsos mínimos”, por lo que un proceso de ajuste “paso a paso” es

imprescindible, estos pasos diferirán de un caso a otro dependiendo de la muestra, el difractómetro y los parámetros a refinar (Lozano G. A. D., 2003)²⁵.

Uno de los “problemas” con cualquier algoritmo no lineal de optimización consiste en que los valores iniciales introducidos en el modelo a desarrollar deben estar relativamente próximos a los valores verdaderos para que dicho algoritmo funcione. El algoritmo es muy sensible al factor de escala y a los parámetros que describen la función de fondo. Por tal razón es conveniente que en las primeras etapas de refinamiento solamente se refinen el factor de escala y los coeficientes de función de fondo, incluso, en ocasiones, no todos en el mismo ciclo.

En el programa se utilizan dos ficheros de entrada y se da lugar a dos ficheros de salida; uno de los ficheros de entrada es el “fichero de control” que contiene los datos relativos de las muestras y el equipo utilizado y el otro es el que contiene los datos de las intensidades del difractograma.

Los ficheros de salida contienen; el primero de ellos, los datos del difractograma medido, el difractograma calculado y sus diferencias y el otro contiene todos los parámetros calculados durante el proceso de refinamiento.

—Pasos Sugeridos para el Refinamiento por Rietveld

1-Copiar un fichero de control de los ya existentes, con un nuevo nombre e introducir los cambios con un procesador de textos, de tal forma que se conserven los formatos de entrada de datos que requiere el programa utilizado

2-Sustituir los parámetros atómicos del fichero por los parámetros que deseables para el comienzo del refinamiento

3-Poner en ceros a todos los coeficientes de la función de fondo

4-Ajustar los parámetros de ancho, en la semialtura U y V, en ceros y asignar un valor de aproximadamente 0.006 para W

5-Ajustar los valores de los parámetros de orientación preferencial, los de temperatura isotrópicos y desplazamiento de la muestra en cero

6-Ajustar los “codewords” en cero, excepto el del factor de escala, para éste 11.00 y 21.00, para el primer coeficiente de fondo

- 7-Ajustar el número de variables refinables con un valor de 2 (factor de escala y primer coeficiente de fondo)
- 8-Elegir la función de perfil que mejor se ajuste a la forma de los máximos de difracción observados, generalmente las funciones Pseudo-Voigt y Pearson VII dan buenos resultados; en otros casos es posible utilizar funciones más sencillas
- 9-Fijar el número máximo de ciclos en 3-4, que permitan observar cómo se desarrolla el proceso de optimización
- 10-Ejecutar el programa con este fichero de control
- 11-Tomar los nuevos valores para el factor de escala y el fondo obtenido e introducirlos en el nuevo fichero de control; o usar el control que se genera en cada proceso iterativo
- 12-Refinar el segundo coeficiente de fondo y el parámetro W, de ancho de la semialtura; generalmente, en esta etapa, cuatro ciclos son suficientes
- 13-Permitir el nuevo ciclo del refinamiento de los parámetros de la celda
- 14-Refinar el parámetro V, de ancho en la semialtura y el tercer coeficiente de fondo
- 15-Refinar los demás parámetros de fondo (en caso de usar spline de 5º Orden)
- 16-Refinar el parámetro U, de ancho en la semialtura. (Pomés H. R, 1997)²⁶

2.4.3. Microscopía

—Microscopía Electrónica de Barrido, MEB

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de un espécimen por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido, entre 4 nm y 200 nm, por lentes electromagnéticas formadas con el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas; finalmente, se produce una imagen, en el monitor de TV, que puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente, figura 13, (Mancera G., Amaya, E., 2009)²⁷.

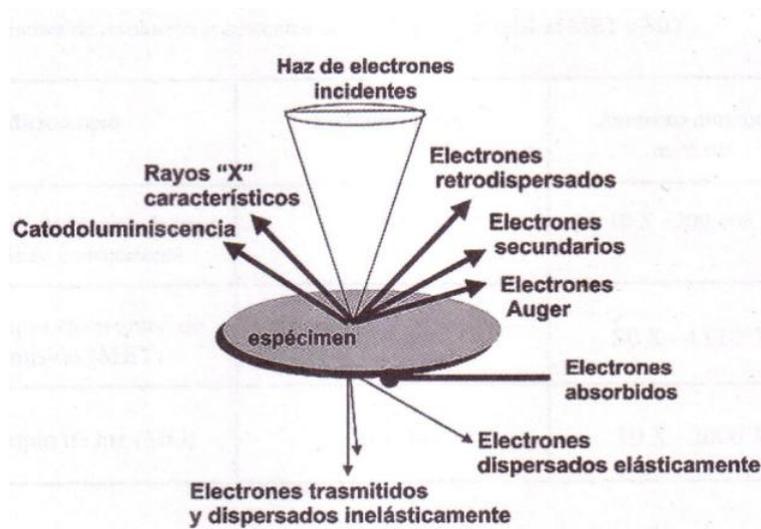


Figura 13: Interacción de los electrones del haz primario con el espécimen

—Principales Componentes del MEB

La columna electrón-óptica está compuesta por:

- 1-Cañón
- 2-Lentes electromagnéticas
- 3-Cámara del espécimen

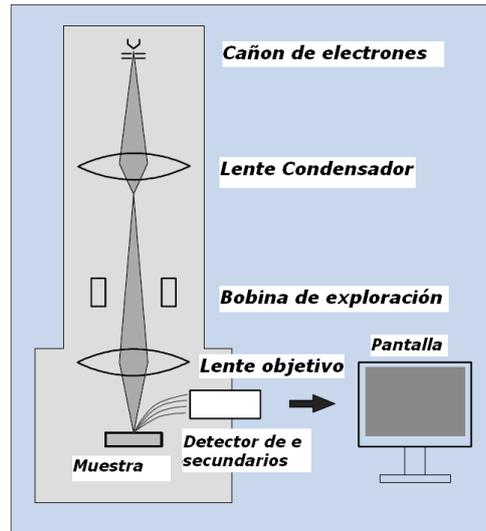


Figura 14: Componentes de la columna electrón-óptica de MEB convencional

El cañón está constituido por tres partes, figura 15: el cátodo (-) o fuente de electrones de haz primario, el cilindro de Wehnelt y el ánodo (+); estos dos últimos son cilindros con un pequeño orificio por donde pasa el haz de electrones, emitido por el filamento, hacia las lentes (Mancera G., Amaya, E., 2009)²⁷.

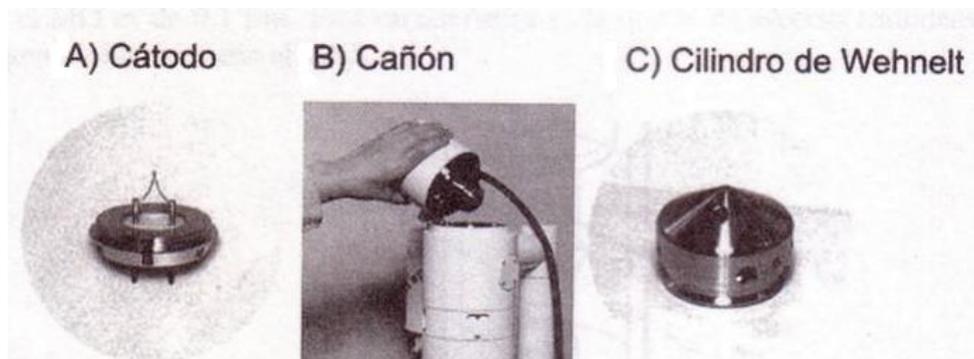


Figura 15: Constituyentes del cañón: A) cátodo, consiste de un filamento con una punta en forma de V; B) localización del cilindro de Wehnelt, el cual cubre al filamento, C) cilindro de Wehnelt, presenta un hueco en la punta por donde pasan los electrones que salen del filamento

—Microanálisis Químico por EDX

Cuando se mide la energía del rayo X, se utiliza el espectrómetro por dispersión de energía de rayos X, (EDX) que está constituido, básicamente, por un detector de silicio-litio (Si-Li). La técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X, se aplica en:

- 1-El estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido
- 2-En el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto a lo largo de una línea (*line-scan*) o en un área (*mapeo*)
- 3-Determinación de composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato

La técnica EDX, se caracteriza por analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico $Z \geq \text{Be}$ (berilio); La concentración mínima detectada varía desde un 0.1% a 1% en peso, con una exactitud en el análisis cuantitativo del 2-5% para elementos con $Z > 9$ y del 5-10%, para elementos ligeros como el boro, carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor (B, C, N, O y F) respectivamente. El tiempo de análisis controlado por el tiempo de adquisición en la computadora es menor a 2 minutos y la resolución espacial es de $\approx 1 \mu\text{m}$; la profundidad de un análisis varía de 0.5 a 10 μm , dependiendo de la densidad atómica de la muestra y del voltaje de aceleración (Mancera G., Amaya, E., 2009)²⁷.

—Principales Componentes del EDX

Los componentes principales de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX) son: el detector, compuesto de un cristal de silicio-litio conectado a un dedo frío acoplado a un tanque de nitrógeno líquido; el preamplificador (PAMP); el procesador de pulsos (PP); el convertidor de energía digital (ADC); el multicanal analizador (MCA) y la computadora (PC) figura 16.

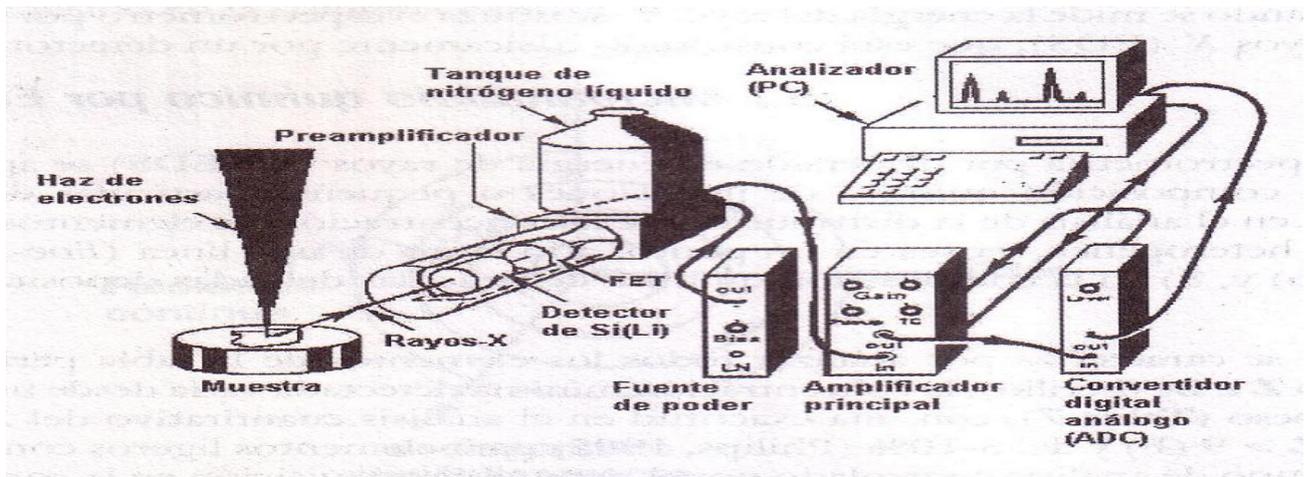


Figura 16: Esquema de un espectrómetro de EDX

El funcionamiento de este espectrómetro se explica a continuación: la muestra, al ser excitada por un haz de electrones acelerados emite un fotón de rayos X, que al entrar al detector de Si-Li, éste lo transforma en un pulso de carga que después se convierte en un pulso de voltaje, por el preamplificador (PAMP) y el procesador de pulsos (PP), y después en una señal dirigida, por el convertidor digital análogo (ADC), que produce una cuenta adicionada a un canal específico, un multicanal analizador (MCA). Después de cierto tiempo, el conteo correspondiente a los elementos químicos en la muestra se acumula en un canal diferente, dependiendo de la energía del rayo X, que las produjo y forma un histograma o espectro de rayos X, el cual, se observa en el monitor de la computadora, figura 17, (Mancera G., Amaya, E., 2009)²⁷.

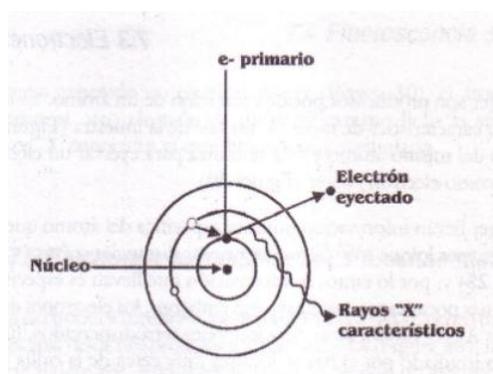


Figura 17: Representación de la emisión de rayos X, característicos

En la figura 17, el electrón del haz primario eyecta un electrón secundario en uno de los orbitales del átomo, dejando inestable al átomo; para regresar a su estado basal otro electrón de distinta órbita llena el hueco; La diferencia de energía,

debido a la transición del electrón, se libera como rayos X, característicos (Mancera G., Amaya, E., 2009)²⁷.

2.5. Propiedades Físicas

2.5.1. Propiedades Eléctricas

—Resistencia y Ley de Ohm

La corriente en un conductor viene impulsada por un campo eléctrico "E" dentro del conductor que ejerce una fuerza qE , sobre las cargas libres q . En el equilibrio electrostático, el campo eléctrico debe ser nulo dentro de un conductor, pero cuando un conductor transporta una corriente ya no se encuentra en equilibrio electrostático y las cargas libres circulan por el conductor conducidas por el campo eléctrico. Como "E" posee la dirección de la fuerza sobre una carga positiva, la corriente tiene igual dirección (Tipler, P. A., 1999)²⁸.

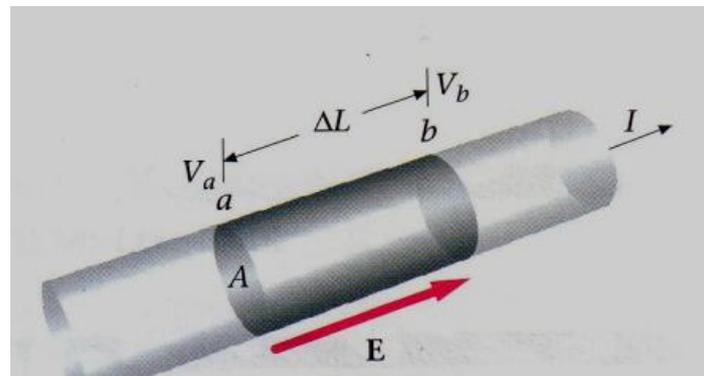


Figura 18: Alambre conductor

En la figura 18, se muestra un segmento de alambre de longitud ΔL , y el área de sección transversal A , por la cual circula una corriente I . Como el campo eléctrico siempre está dirigido de las regiones de mayor potencial hacia las de menor potencial, el potencial en el punto a , es mayor que en el punto b . Suponiendo que ΔL , es lo suficientemente pequeño como para considerar que el campo eléctrico es constante a través del segmento, la diferencia entre los puntos a y b es:

$$V = V_a - V_b = E\Delta L$$

Se utiliza V , en lugar de ΔV , para la diferencia de potencial —que en este caso es una disminución de potencial— a fin de simplificar la notación. El cociente entre la caída del potencial y la intensidad de la corriente es llamada Resistencia del segmento:

$$R = V/I$$

La unidad del voltio por amperio se llama Ohmio (Ω):

$$1 \Omega = 1V/A$$

Para muchos materiales la resistencia no depende de la caída de voltaje o de la intensidad del mismo y, entre éstos, se encuentran incluidos la mayor parte de los metales y se denominan materiales óhmicos. En este tipo de materiales la caída del potencial, a través de una porción de conductor, es proporcional a la corriente (Tipler, P. A., 1999)²⁸.

—Corriente Crítica en un Superconductor

La corriente intrínseca más alta que un superconductor puede soportar es llamada corriente crítica de desapareamiento j_c^{dep} ; esta corriente destruye los pares de Cooper, y la superconductividad está en razón de H_c/λ ; en donde H_c , es el campo crítico termodinámico y λ , es la profundidad de penetración de éste. Como $\mu_0 H_c$ y λ , para superconductores tipo II, son del orden de 0.1 T (Teslas) y 100 nm, respectivamente, la fórmula teórica es:

$$j_c^{\text{dep}} = H_c/\lambda \cong 1 \times 10^8 \text{ A/cm}^2,$$

siendo j_c^{dep} , la corriente crítica máxima en los superconductores. Sin embargo, en los superconductores reales la densidad de corriente crítica es menor en varios órdenes de magnitud que j_c^{dep} ; y la razón es que la corriente en superconductores tipo II, es limitada, usualmente, por el flujo magnético, en la presencia de campos magnéticos (Krabbes G., Fuchs, G., Canders, W. R., May, H. y Palka, R., 2006)²⁹.

2.5.2. Propiedades Magnéticas

En toda la materia ocurren efectos magnéticos débiles, y la mayor proximidad de los átomos en los sólidos puede dar lugar a efectos cooperativos fuertes. Si la interacción es tal que el magnetismo de los átomos está alineado, se produce un efecto magnético muy intenso, conocido como ferromagnetismo. Hay otros efectos que conducen a la anulación total (antiferromagnetismo) o parcial (ferrimagnetismo) del magnetismo de diferentes átomos; y el ferro y ferri magnetismo tienen diversas aplicaciones comerciales, desde agujas de brújulas e imanes para reloj hasta cintas de audio y video y dispositivos de memoria para computadoras.

Los principales efectos magnéticos débiles son el diamagnetismo y el paramagnetismo y se distinguen por el signo de la susceptibilidad magnética (χ); de ahí que las sustancias diamagnéticas tienen susceptibilidad negativa y son repelidas por un campo magnético aplicado, mientras que las sustancias paramagnéticas tienen susceptibilidades positivas y son atraídas por el campo magnético aplicado (Smart, L. y Moore, E., 1985)³⁰.

—Susceptibilidad Magnética

El magnetismo en la materia, equivale a una distribución de momentos magnéticos atómicos que aportan al momento magnético total de un material dado. Puede describirse, desde el punto de vista macroscópico, como una densidad volumétrica de momento magnético o un momento magnético M , por unidad de volumen, llamado magnetización, M .

$$M = dM/dv \text{ [en A/m]}$$

De tal manera, un campo magnético produce líneas de fuerza que penetran el medio al que se aplica dicho campo. Estas líneas de fuerza se hacen patentes, por ejemplo, cuando se dispersan limaduras de hierro sobre un pedazo de papel que cubre un imán de barra; la densidad de estas líneas de fuerza es llamada *densidad de flujo magnético*, B . En el vacío el campo magnético, H , y la densidad

de flujo magnético son proporcionales y se relacionan a través de la permeabilidad del vacío, μ_0 :

$$B = \mu_0 H$$

Por lo que si un material magnético se coloca en el campo de aplicación, puede aumentar o disminuir la densidad del flujo. A razón de esto los materiales paramagnéticos aumentan la densidad del flujo.

El campo de la muestra en el campo aplicado se llama *magnetización* (M) y la densidad de flujo magnético se determina por la ecuación

$$B = \mu_0 (H + M)$$

Así, la magnetización se analiza en términos de la susceptibilidad magnética, χ , en donde $\chi = M / H$.

El diamagnetismo está presente en toda la materia, pero es tan débil que normalmente no se observa si están presentes otros efectos; y se produce por la circulación de los electrones en un átomo o una molécula. Los átomos o moléculas con capas completas de electrones son diamagnéticos. Por otro lado, los electrones no apareados dan lugar al paramagnetismo, pues la conducta paramagnética simple se encuentra en sustancias como el oxígeno líquido o en complejos de metales de transición en los que los electrones no apareados, de los diferentes centros, están aislados entre sí, figura 19, (Smart, L. y Moore, E., 1985)³⁰.

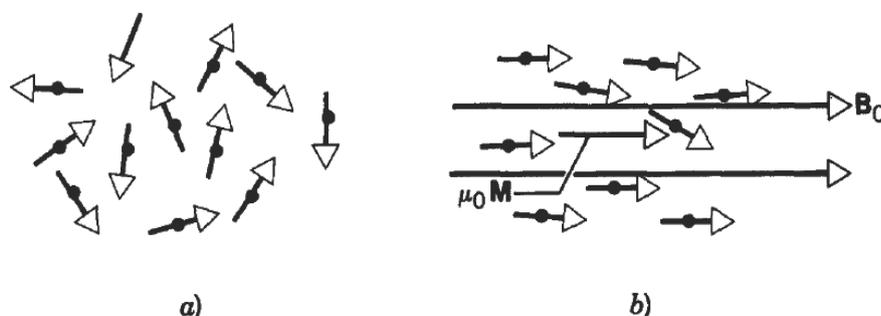


Figura 19: a) En una muestra no magnetizada, los momentos magnéticos atómicos están orientados al azar. b) Cuando se aplica un campo externo B_0 , los dipolos giran para alinearse con el campo, y la suma vectorial de los momentos dipolares atómicos da una contribución $\mu_0 M$ al campo en el material (Resnick, R., Halliday, D., y Kennet S. K., 1999)³

En un campo magnético los momentos magnéticos de los diferentes centros tienden a alinearse con el campo y entre sí, por lo que se opone al efecto aleatorio de la energía térmica y en la ausencia de un campo los electrones no apareados, de los diferentes centros, se alinearán aleatoriamente. La interacción del campo aplicado y la aleatoriedad térmica dan lugar a una dependencia con respecto a la temperatura descrita por la ley de Curie

$$M = CB_0/T \quad (\text{Resnick, R., et al., 1999})^3$$

En donde M , es la magnetización; B_0 el campo magnético aplicado; C , es una constante, conocida como constante de Curie; y T , es la temperatura en grados Kelvins (Smart, L. y Moore, E., 1985)³⁰.

En la figura 20, se muestra la respuesta típica de un superconductor al aplicar un campo magnético H

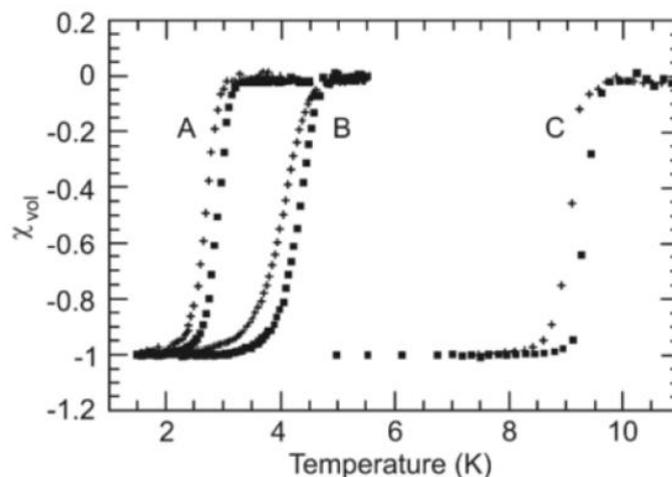


Figura 20: La curva representa la transición superconductor (T_c) para mediciones de susceptibilidad magnética (χ) con corriente alterna (AC) en diferentes materiales (Kini A.M., Shueter, J.A., Word, B. H., Geiser, U. y Wang, H. H., 2001)³¹

—Campo Magnético Crítico, H_c

Un campo magnético lo suficientemente intenso destruirá la superconductividad. El valor umbral, o crítico, del campo magnético aplicado para obtener la destrucción de la superconductividad se designa como H_c , y es una función de la temperatura. A la temperatura crítica el campo crítico es de cero: $H_c(T_c)=0$.

—Efecto Meissner

Walter Meissner y Robert Ochsenfeld en 1933, encontraron que si se enfría un superconductor en un campo magnético, por debajo de la temperatura de transición, en la transición las líneas de inducción magnética (B) se ven expulsadas de la muestra, figura 21. Así el efecto Meissner demuestra que un superconductor globalmente considerado se comporta como si dentro de la muestra la densidad de flujo magnético es igual a cero ($B=0$).

En la figura 21, un campo magnético longitudinal se aplica cuantitativamente a una muestra en forma de un cilindro macizo largo.

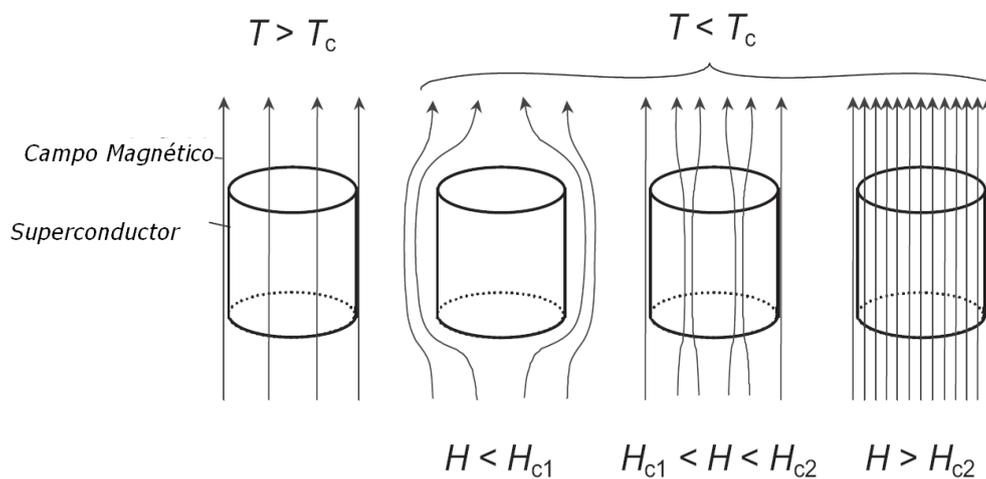


Figura 21: Superconductor tipo II aplicando un campo magnético

La curva de imanación o magnetización esperada para un superconductor bajo las condiciones del experimento de Meissner-Ochsenfeld es mostrada en la figura 22.

—Superconductores tipo I

Muestras puras de diversos materiales presentan este comportamiento y se denominan *superconductores tipo I*, o inicialmente, superconductores blandos. Los valores de H_c , son siempre demasiado bajos para los superconductores tipo I, figura 22-a; por lo tanto son de poca utilidad para cualquier aplicación técnica, como en bobinas para electroimanes superconductores.

—Superconductores tipo II

No existe ninguna diferencia en el mecanismo de la superconductividad entre los superconductores de tipo I y tipo II; ambos tipos tienen propiedades térmicas semejantes en la transición en un campo magnético nulo (ZFC), pero el efecto Meissner en ellos es totalmente diferente, figura 22.

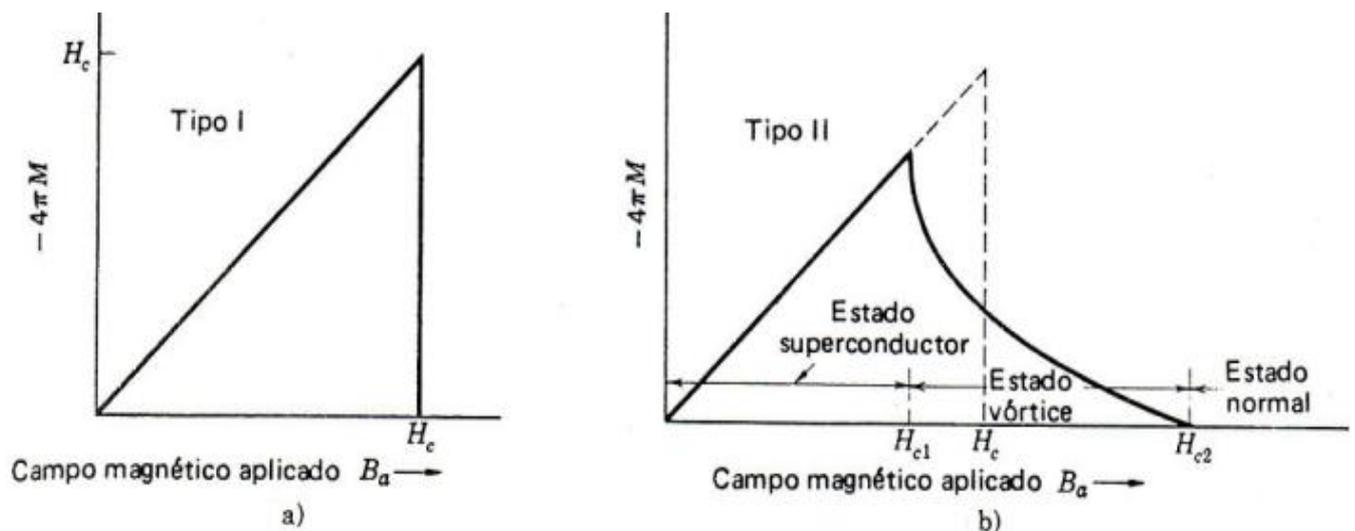


Figura 22: a) Imanación en función del campo magnético aplicado a un superconductor tipo I. b) Curva de imanación de un superconductor tipo II

En la figura 22, se observa que la escala vertical de las gráficas a y b, se representa como $-4\pi M$; en donde el valor negativo M , corresponde al diamagnetismo. En la gráfica a, para SC tipo I, por encima del campo crítico (H_c) la muestra es un conductor normal y la imanación es demasiado pequeña; en la gráfica b, para SC tipo II, el flujo empieza a penetrar en la muestra a un valor del campo H_{c1} , inferior al campo crítico termodinámico H_c , la muestra se encuentra en un estado vírtice entre H_{c1} , y H_{c2} , y posee propiedades eléctricas superconductoras hasta H_{c2} . Por encima de H_{c2} , la muestra es un conductor normal en casi todos los aspectos, excepto en posibles efectos superficiales.

Un buen superconductor tipo I, excluye un campo magnético hasta que repentinamente se destruye la superconductividad y es entonces cuando este campo penetra por completo.

Un buen superconductor tipo II, excluye el campo parcialmente, iniciando en un cierto valor del campo H_{c1} ; pero la muestra permanece eléctricamente

superconductor. Con un campo más elevado, H_{c2} , el flujo magnético penetra completamente y se anula la superconductividad. Puede ocurrir que una capa superficial externa de la muestra permanezca superconductor hasta un campo todavía más elevado H_{c3} (Kittel, C., 1995)³².

En figura 23, se muestra la relación que tiene la magnetización con respecto al campo magnético aplicado H , en un superconductor tipo II.

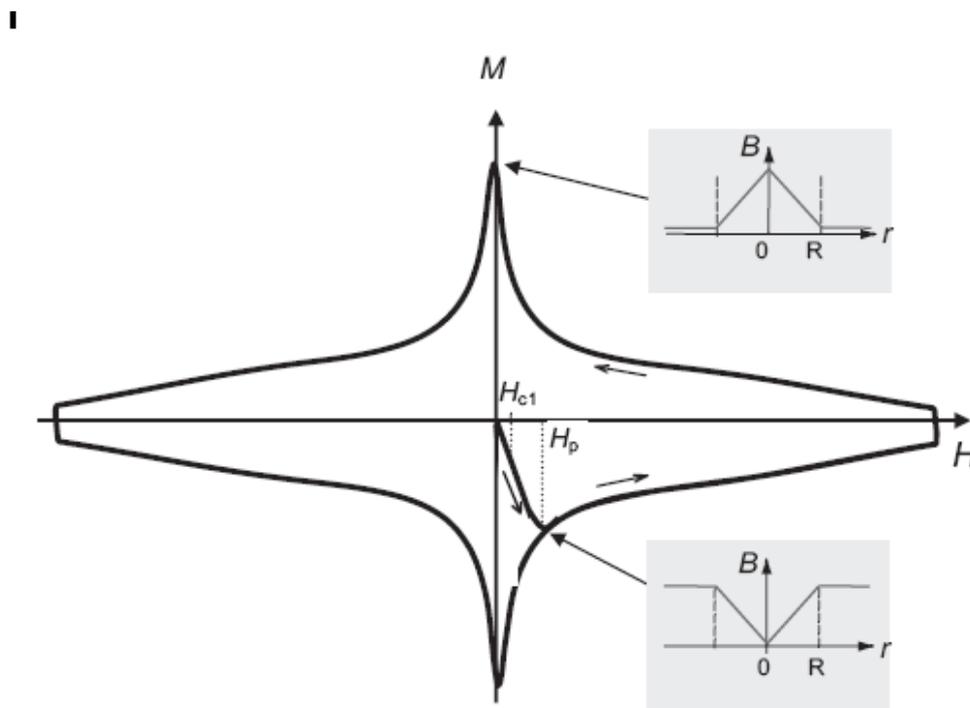


Figura 23: Dependencia de la magnetización, respecto al campo, para un superconductor tipo II, (YBCO)

Enfriamiento en presencia de campo magnético (FC), por sus siglas en inglés: Cuando un superconductor de alta temperatura crítica (HTSC), por sus siglas en Inglés, es enfriado por debajo de su temperatura crítica aplicando un campo magnético $H < H_c$; el superconductor expulsa el campo magnético presentando el efecto Meissner (diamagnetismo perfecto). Este efecto puede observarse en la figura 24.

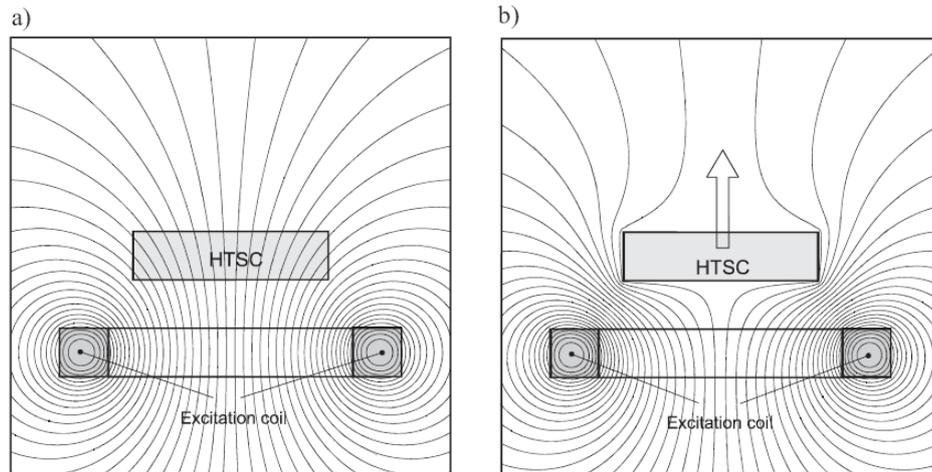


Figura 24: a) Distribución del H, en un HTSC, cuando su $T > T_c$. b) expulsión del H, una vez que $T < T_c$

Enfriamiento sin campo magnético (ZFC), por sus siglas en inglés: Si los HTSC, son enfriados por debajo de su T_c , sin antes aplicar un campo magnético externo, éste no penetrará el material, pues las líneas del campo magnético se desvían al llegar al SC; este efecto es aprovechado para diversas aplicaciones en el área de ingeniería, figura 25 (Krabbes G., Fuchs, G., Canders, W. R., May, H. y Palka, R, 2006)²⁹.

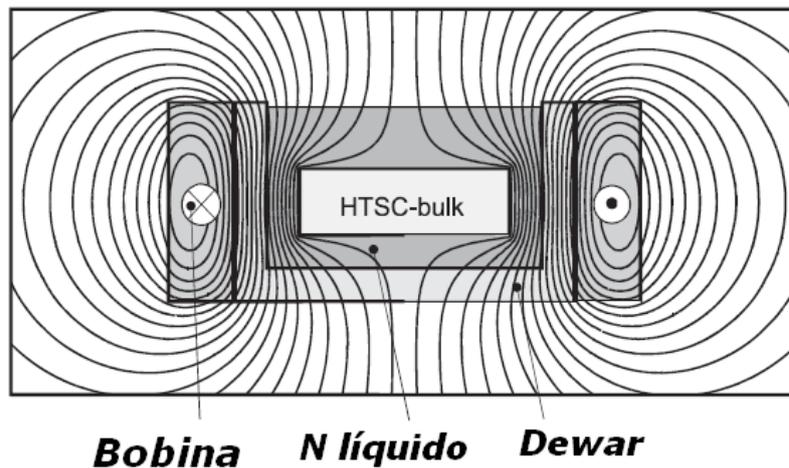


Figura 25: Distribución de un H, externo, inducido después de enfriar un HTSC, por debajo de su

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 3..... | 40 |
| 3. DISEÑO EXPERIMENTAL..... | 40 |
| 3.1. <i>Reacción en Estado Sólido</i> | 40 |
| 3.1.1. Procedimiento Experimental..... | 41 |
| 3.2. <i>Caracterización</i> | 45 |
| 3.2.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencia de Temperatura (TG y DT) | 45 |
| 3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX) | 45 |
| 3.2.3. Difracción de Rayos X de Alta Resolución (DRX-AR)..... | 46 |
| 3.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)..... | 47 |
| 3.2.5. Análisis Cuantitativo por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)..... | 47 |
| 3.3. <i>Propiedades</i> | 48 |
| 3.3.1. Eléctricas: Resistencia en función de la temperatura (R vs T) | 48 |
| 3.3.2. Magnéticas: Magnetización en función de la temperatura (M vs T)..... | 50 |

CAPÍTULO 3

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Cada uno de los siguientes métodos de análisis y caracterización propuestos en ésta síntesis permitieron desarrollar, identificar y cuantificar, con precisión, la fase con propiedades superconductoras; los análisis térmicos fijaron la ruta de síntesis; con la difracción de rayos X, se monitoreó el proceso y cuantificaron las fases presentes; la microscopía electrónica de barrido con EDX, identificó morfologías y cuantificó composiciones de las diferentes fases, respectivamente; finalmente las propiedades eléctricas y magnéticas son atribuidas a las fases en mayor proporción, identificadas con las anteriores técnicas.

3.1. Reacción en Estado Sólido

–Reactivos:

| No. | Reactivo | Formula | Marca | Pureza % |
|-----|------------------------|--------------------------------|-----------------|----------|
| 1 | Óxido de Estaño IV | SnO ₂ | Strem Chemicals | 99.998 |
| 2 | Óxido de Cobre II | CuO | Strem Chemicals | 99.999 |
| 3 | Óxido de Irbterbio III | Yb ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | 99.99 |
| 4 | Óxido de Indio III | In ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | 99.99 |
| 5 | Carbonato de Bario II | BaCO ₃ | CERAC S. I. | 99.999 |
| 6 | Óxido de Plomo II | PbO | CERAC S. I. | 99.99 |

Tabla 3: Marca y pureza de los reactivos empleados en la síntesis

–Materiales y equipo:

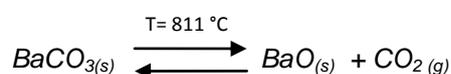
| No. | Nombre | Marca | Error |
|-----|----------------------------------|--------------------------|----------------------|
| 1 | Cajas Petri (Pyrex) (10 x 50 mm) | Sigma Aldrich | ----- |
| 2 | Mortero de Ágata | ----- | ----- |
| 3 | Espátula de acero inoxidable | Sigma Aldrich | ----- |
| 4 | Crisol de Alta Alúmina | Sigma Aldrich | Alta pureza |
| 5 | Balanza Digital Pioneer | OHAUS | ±0.001 g |
| 6 | Mufla | Thermolyne FURNACE/48000 | ±5 °C |
| 7 | Mufla | Thermolyne 46100/FURNACE | ±4 °C |
| 8 | Multimeter Modelo CMM-15 | EXTECH Instruments. | Resistencia ±0.01 °C |
| 9 | Microscopio óptico | Ken-A- Vision | W 10X |

Tabla 4: Equipo y materiales utilizados en la síntesis del material

3.1.1. Procedimiento Experimental

El primer paso en este procedimiento es la eliminación de agua del medio ambiente, adsorbida por los reactivos, para esto, se calentó a 140 °C durante 15 min, posteriormente se realizó difracción de rayos X (DRX) de polvos.

La mezcla de óxidos de Sn⁴⁺, Pb²⁺, In³⁺, Yb³⁺, Cu²⁺ y carbonato de bario (BaCO₃), se efectuó conservando la siguiente relación estequiométrica [Sn_{1.0}Pb_{0.4}In_{0.6} Ba₄Tm₅Cu₇O₂₀₊]. Se llevaron a cabo los cálculos necesarios para obtener 4 g, del producto, considerando la pérdida de masa para el caso específico del BaCO₃, debida a la descomposición a BaO_(s) y CO_{2(gas)}, tal como se muestra en la siguiente reacción:



La mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata tomándose dos porciones, diferentes, de aproximadamente 5 mg, para realizar análisis de termogravimetría (ATG) y difracción de rayos X (DRX) respectivamente.

Nota: Al finalizar cada tratamiento térmico se estudiaron las muestras empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con espectrometría de dispersión de energía de rayos X [EDX] y se hizo una medición de sus propiedades eléctricas, adjudicando una numeración adicional al nombre general de SPIBYC- (), "primeras letras de los cationes" para distinguir cada muestra.

En base a los estudios de ATG, se planearon los tratamientos térmicos posibles, siendo el primero de ellos a 811 °C, durante 72 h, con la intención de evaporar el agua y descomponer, *in-situ*, a los carbonatos. Después del tratamiento térmico se comprobó la pérdida de los carbonatos por diferencia de peso y composición de las nuevas fases formadas; la muestra es etiquetada como SPIBYC-2.

El segundo tratamiento se realizó con un aumento de temperatura, gradual programado, hasta llegar a 900 °C durante 72 h, al término del cual se observó un cambio de color, de gris a verde jade, se pesó para corroborar si hubo pérdida

de masa y fue nombrado SPIBYC-3, generándose, a partir de esto, 3 pastillas de 10 mm, de diámetro por 1.5 mm, de grosor.

Por medio de DRX, se observó la presencia de reactivos, por lo que se realizó un tercer tratamiento a las tres pastillas a 900 °C, durante 72 h, después de lo cual se obtuvieron las muestras SPIBYC-4.

Con estos últimos datos y el análisis de ATG, se realizó el cuarto tratamiento térmico a 950 °C, durante 72 h, a las 3 pastillas SPIBYC-4. De ahí que haya sido medida la resistencia al paso de la corriente a las muestras resultantes, SPIBYC-5.

Posteriormente se apartaron las 3 pastillas para así realizar diferentes tratamientos térmicos y elegir el apropiado. Con ello se favoreció los cambios de fase que presentaron baja resistencia eléctrica y las morfologías observadas en MEB.

De tal manera, se tomó una de las pastillas de SPIBYC-5, dando inicio al quinto tratamiento térmico a 945 °C, por 108 h, y se obtuvo a SPIBYC-6.

Para hacer crecer los cristales observados, se aplicó a SPIBYC-6 un sexto tratamiento a 880 °C, durante 136 h, de donde resultó la muestra SPIBYC-7.

Al trabajarse con la pastilla 2, de SPIBYC-5, aplicando un quinto tratamiento a 945 °C, por 85 h, se obtuvo la SPIBYC-5-C, y se sometió a un sexto tratamiento, a 950 °C, durante 120 h, obteniendo la SPIBYC-5A2. Debido a que este tratamiento generó una disminución en la resistencia, se aplicó un séptimo tratamiento a 950 °C, por 120 h, con lo que se consiguió a SPIBYC-5A3, misma que fue analizada por medio de DRX, DRX-AR, MEB, EDX e hicieron mediciones de sus propiedades eléctricas (R vs T) y magnéticas (M vs T).

Retomando a la pastilla SPIBYC-7, se le aplicó un séptimo tratamiento a 945 °C, por 36 h, obteniéndose la SPIBYC-7-950.

Con los datos resultantes de los estudios anteriores se decidió aumentar los tratamientos térmicos hasta obtener cristales con una mejor morfología y con el

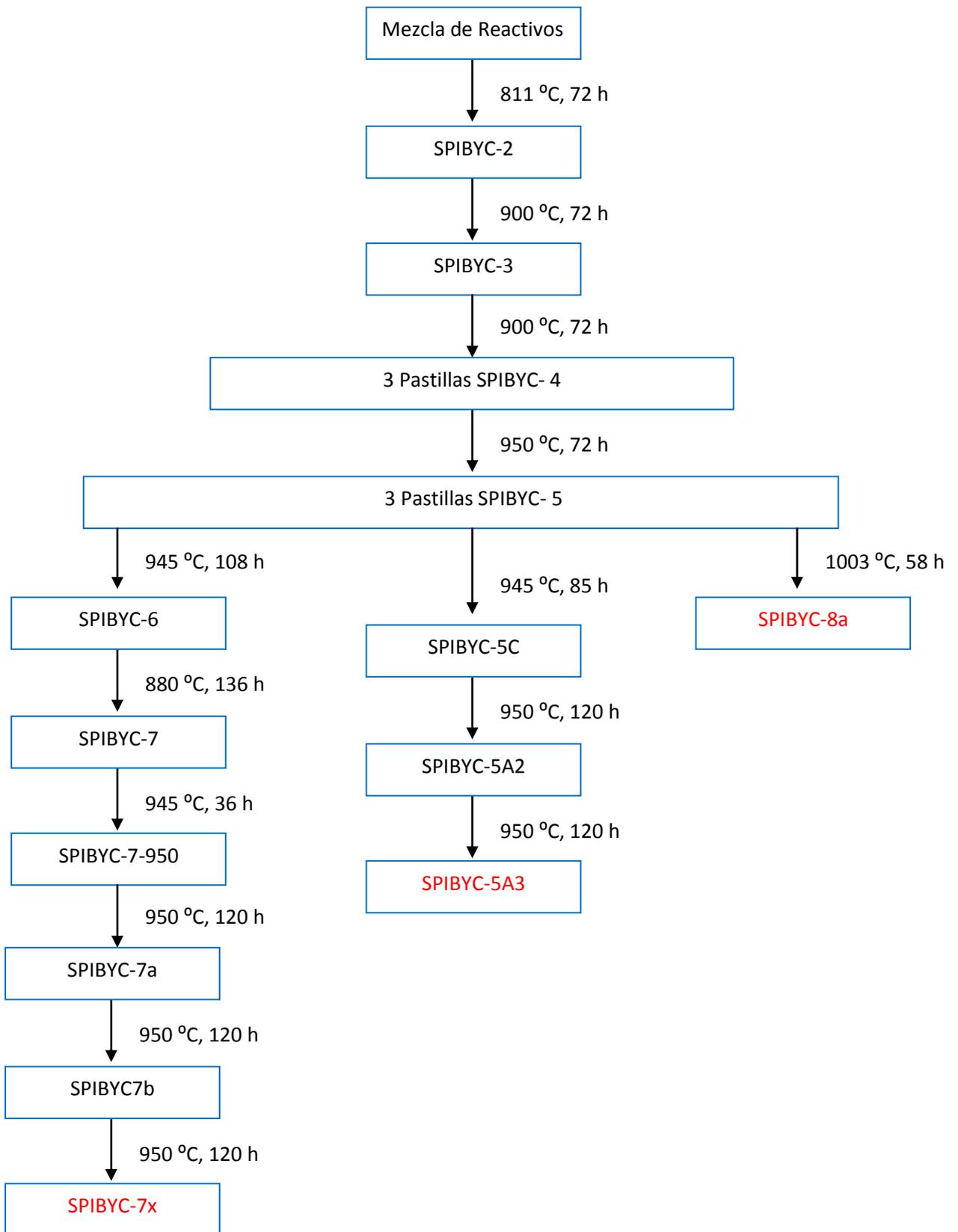
menor número de fases; por lo tanto, se aplicó un octavo tratamiento a 950 °C, por 120 h, a la SPIBYC-7-950, obteniendo así a la SPIBYC-7a.

Para favorecer el crecimiento de los cristales se llevó a la SPIBYC-7a, a un noveno tratamiento a 950 °C, por 120 h, y se consiguió a la SPIBYC-7b.

Debido a que la resistencia disminuyó y la morfología se definió, se sometió a la SPIBYC-7b a un décimo tratamiento a 950 °C, por 120 h. A la muestra resultante SPIBYC-7x se le caracterizó por DRX, MEB, EDX y se midieron sus propiedades eléctricas (R vs T).

Finalmente a la pastilla 3, SPIBYC-5, se le aplicó un tratamiento térmico a 1003 °C, por 58 h, dando como resultado la muestra SPIBYC-8a y a ésta se le analizó por DRX, MEB, EDX, midiendo sus propiedades eléctricas (R vs T) y magnéticas (M vs T).

Diagrama de Flujo de los Tratamientos Térmicos Aplicados



3.2. Caracterización

3.2.1. Análisis Termogravimétrico y Diferencia de Temperatura (TG y DT)

–Equipo: TA Instruments

Modelo:

a) ATG (2950) b) ADT (Q600)



Figura 26: Corresponde respectivamente a un equipo de ATG y ADT (2010, ¶ 3)³³

En el análisis termogravimétrico (ATG) y diferencial de temperatura (ADT) se tomó una muestra, de 5 mg, de cada uno de los reactivos (óxidos de: Sn^{4+} , Pb^{2+} , In^{3+} , Yb^{3+} , Cu^{2+} y BaCO_3) y de la mezcla de ellos. Debido a que los reactivos no presentaron reactividad química al contacto con el aire o algún otro material específico, de acuerdo al marco teórico mencionado, se propuso para su análisis que la velocidad de aumento de temperatura fuera de 20 °C/min, cubriendo un intervalo de temperatura de los 23 a 1000 °C.

Los datos obtenidos se graficaron en el programa (OriginPro 8).

3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

–Equipo: Difractómetro Brucker D-8, con goniómetro vertical, barra de grafito monocromador y contador de centelleo; utilizando una radiación de cobre (Cu) $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un tubo anódico de rayos X, operado a 30 kV y 40 mA.

–Preparación de las muestras: se pulverizan las muestras para colocarlas dentro de una cavidad de 8 mm, de diámetro, por 1 mm, de profundidad en un portamuestras de vidrio circular de 48 mm de diámetro por 3 mm, de espesor.

Los intervalos de lectura para el equipo se fijan de la siguiente manera:

- 1-Ángulos en 2θ variaron de 6 a 70°
- 2-Tamaño de paso fue de 0.017°
- 3-Tiempo de lectura de 1 s
- 4-Rotación de 0.25 rps

Para el caso en que las muestras ya estaban en forma de pastillas (SPIBYC-4, 5, 5-C, 6, 7, 5A3, 7x, 8a) fueron analizadas, superficialmente, sobre una de las caras, montadas sobre un porta-muestras de aluminio de pozo profundo, soportadas en una base de plastilina. Las condiciones de operación no fueron alteradas para poder realizar la comparación de los resultados.

En cuanto a las muestras SPIBYC-5A3, 7x, 8a, se realizó un último análisis, en el que las pastillas se molieron en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino, y las condiciones del análisis fueron las siguientes:

- 1-Ángulos en 2θ variaron de 6 a 90°
- 2-Tamaño de paso fue de 0.016°
- 3-Tiempo de lectura de 1 s
- 4-Rotación de 0.25 rps

Con la intención de efectuar el refinamiento de los datos por el método de Rietveld.

Se dio fin a cada uno de los estudios —caracterización y refinamiento— para cada caso, identificando el número de fases presentes, empleando la base de datos integrada en el Software del difractómetro.

3.2.3. Difracción de Rayos X de Alta Resolución (DRX-AR)

–Equipo: 11-BM (radiación de sincrotrón)

La longitud de onda para el análisis de la muestra fue de 0.412245 \AA , en un intervalo de 0.499° a 69.993° en 2θ , colectando los datos cada 0.001° , con un tiempo de lectura de $0.01\text{s}/^\circ$.

La muestra analizada por este proceso fue la SPIBYC-5A3, moliendo $\sim 0.3 \text{ g}$, en un mortero de ágata hasta dejarla en forma de polvo fino (cristales en tamaño de

micras). En la secuencia de la figura 27a-27d, se explica el proceso de montaje en el 11-MB.

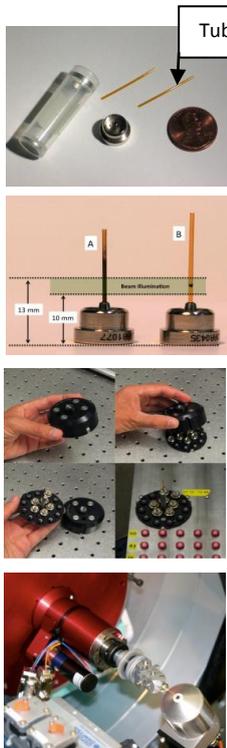
- 
- a) Se coloca dentro del porta muestra (tubo)
- b) El tubo es colocado en la base, de tal manera que la muestra se compacte y quede a la altura de incidencia del haz
- c) Una vez que la muestra es montada se coloca en la base ubicada al alcance del brazo mecánico
- d) Finalmente, aquí, se muestra un acercamiento de la cabeza del goniómetro sin girar, cuando la muestra ya se encuentra instalada

Figura 27-a, 27-d: Secuencia de montaje de muestra en el 11-MB. (2010, ¶ 1)³⁴

3.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

–Equipos: a) OXFORD, Pentafet Stereoscan 440 (Leica). b) JSM–5900 LV. Scanning Electron Microscope, SEM.

Las muestras analizadas por esta técnica fueron las pastillas SPIBYC-3, 4, 5, 5-C, 6, 7, 5A3, 7x y 8a; colocadas en un portamuestras metálico circular de 8 mm, de diámetro.

Para obtener las micrografías las muestras fueron analizadas en ambos equipos con un detector QBSD, (detector de electrones retrodispersados) amplificando 5 kX, 10 kX, 20 kX.

3.2.5. Análisis Cuantitativo por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

–Equipo 1): OXFORD, Pentafet Stereoscan 440 (Leica), con detector de EDX.

·El análisis se realizó en la misma sesión y a las mismas muestras que en el caso de MEB; por lo tanto se realizó de manera puntual a las fases cristalinas idénticas en las muestras.

·En el equipo se utilizó un sistema de resolución de 83 eV, empleando un método cuantitativo ZAF (de 3 interacciones) que analizó todos los elementos y normalizó los resultados.

–Equipo 2): JSM–5900 LV. Scanning Electron Microscope, SEM.

·El microscopio electrónico de barrido de bajo vacío con microsonda marca Oxford, correlaciona la microestructura con su composición química elemental hasta en regiones menores de 0.5 micrómetros (5×10^{-7} m).

·El detector reporta una incertidumbre relativa de 5-10 % para los números atómicos con $Z < 9$ y de 1-5 % para $Z > 9$.

Se hicieron análisis puntuales de EDX, a las fases cristalinas observadas por MEB, localizando en la micrografía a los cristales que presentaran una morfología similar (cúbica o poliédrica), acumulando así un total de 100 análisis puntuales para cada cristal.

Este análisis se realizó a la SPIBYC-5A3 y a la SPIBYC-8a; para la muestra SPIBYC-8a se recolectaron 70 análisis diferentes y fue realizado a una fase cristalina (fase blanca) observada por MEB.

Finalmente, los datos recolectados de este análisis cuantitativo, fueron capturados digitalmente por el Software del equipo para su tratamiento estadístico.

3.3. Propiedades

3.3.1. Eléctricas: Resistencia en función de la temperatura (R vs T)

–El sistema utiliza un compresor de helio APD Displex DE-204SLA, y un expansor térmico APD CSW-204SL-6.5.

Previo al ciclo de enfriamiento, una bomba de arrastre molecular, Alcatel MDP 5011, se uso para producir un vacío en seco en el orden de millitorrs (1.315×10^{-6}

atm), monitoreado por un manómetro Pirani HPS 315, y un controlador de temperatura digital Lake-Shore 330 con un Lake-Shore DT-470SD.

La muestra pudo ser enfriada hasta aproximadamente 10 K, en aproximadamente 35 min. La temperatura más baja (6.5 K) puede alcanzarse en 5-15 minutos más, dependiendo del vacío. El calentamiento de las muestra tardo más de 10 h, hasta llegar a la temperatura ambiente.

Una metodología detallada es expuesta por Valentín García-Vazquez (García-Vazquez V., Pérez-Amaro, N., Canizo-Cabrera, A., Cumplido-Espíndola, B., Martínez-Hernández, R. y Abarca-Ramirez, M.A, 2001)³⁵.

-Preparación de la muestra:

- Reactivos: Pintura de plata de alta pureza
- Material: Pinzas de punta delgada, Lupas con iluminación e hilos de plata micrométricos

Dado que estas son pruebas superficiales se realizaron en las pastillas de las muestras SPIBYC-5A3, 7x, 7 y 8a.

El material fue colocado en el porta muestra de la cámara de vacío y enfriamiento, colocándose cuatro hilos de plata pegados de manera puntual con la pintura de plata; la configuración de los hilos puede variar de acuerdo a las características físicas del material; estos pasos son ilustrados en la figura 28.

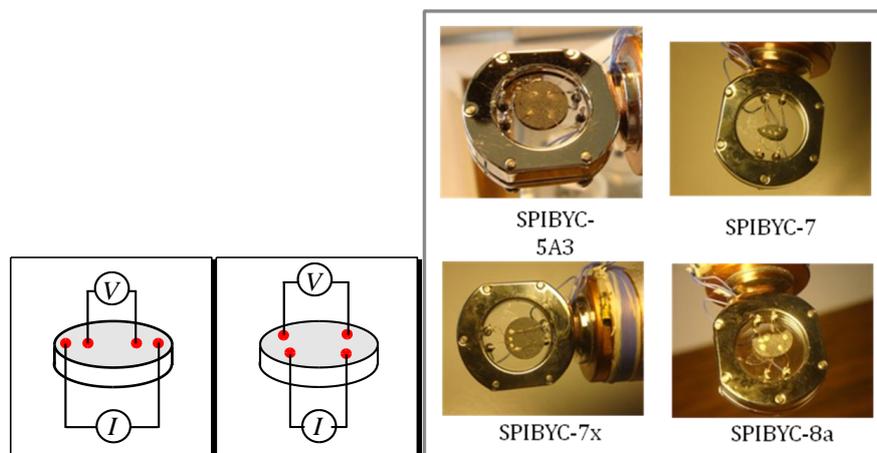


Figura 28: Esquema de la configuración de los hilos de plata pegados a las muestras (configuración de cuadro y bulto) en la base porta muestra. (Imágenes tomadas en el laboratorio de propiedades magnéticas y superconductoras del Instituto de Física L. R. Terrazas, Universidad Autónoma de Puebla)

Toda vez que la muestra se estabilizó, el sistema fue aislado para generar un vacío $\cong 1 \times 10^{-3}$ torr, con lo cual se evitó la condensación de vapor de agua de la atmósfera; se activó el sistema de refrigeración induciendo una corriente controlada de 0.5, 1.0, 1.5 mA, por dos de las puntas; mientras que las dos restantes, detectaron el voltaje generado entre las dos primeras. Este proceso ocurrió ininterrumpidamente hasta alcanzar $\cong 10$ K. Con los datos recolectados, de voltaje y corriente aplicada, se hizo el cálculo de la resistencia producida por el material, asociando la incertidumbre debida a errores sistemáticos de forma automática.

3.3.2. Magnéticas: Magnetización en función de la temperatura (M vs T)

–Equipo: PPMS VSM; VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER (VSM) sistema de medición para las propiedades físicas, Physical Property Measurement System (PPMS). Magnetómetro de corriente directa, DC.

La calidad de los resultados de la medición con el equipo VSM, se ve afectada por las dimensiones, la forma de la muestra y el tamaño de su momento magnético.

Por otra parte el material analizado se preparó generando un corte a las pastillas SPIBYC-5A3 y 8a, de aproximadamente 4 mm, de ancho por 3 mm, de largo, sin conservar una geometría definida, considerando el diámetro del tubo portamuestras del equipo. El montaje de la muestra en el equipo se realizó de acuerdo a las especificaciones que marca el manual (2010, 2)³⁶.

En cuanto a las muestras, se aplicó dos configuraciones del sistema para obtener dos diferentes respuestas del momento magnético (M). Estas configuraciones son conocidas como: enfriamiento en la presencia de un campo magnético (FC) y enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC), por sus siglas en inglés Field Cooling y Zero Field Cooling respectivamente.

FC: Se hizo descender la temperatura del sistema y simultáneamente se aplicó un campo magnético de 100 Oe, menor al campo magnético crítico (H_c),

recolectando los datos de respuesta al campo magnético aplicado (H), a las diferentes temperaturas.

ZFC: Se hizo descender la temperatura por debajo de la temperatura crítica (T_c) del material, se aplicó un campo magnético (H) de 100 Oe, y se midió la respuesta al campo magnético aplicado.

Finalmente, las muestras se trataron aplicando un campo magnético en el intervalo de -1000 a 1000 Oe, a una temperatura por debajo de su temperatura crítica (T_c) para determinar la curva de histéresis, característica de los materiales superconductores tipo II.

Magnéticas: Magnetización en función de la temperatura (M vs T)

Estas mediciones se realizaron por medio de un oscilador ubicado cerca de una bobina de detección del voltaje inducido. Mediante el uso de un gradiómetro recolector compacto —que mide la variación de un campo magnético entre dos puntos— configurado a una bobina, y ampliando relativamente la oscilación (1-3 mm) con una frecuencia de 40 Hz. Este sistema puede detectar cambios de magnetización del orden de 10^{-6} emu, a una velocidad de 1 Hz.

La muestra fue cargada en el fondo de un tubo cilíndrico impulsado sinusoidalmente. Colocando el centro de oscilación en el centro vertical de la bobina colectora. La posición precisa y la amplitud de oscilación se controla desde el motor VSM, por medio de un codificador lineal óptico de señales residuales. El voltaje inducido en la bobina de carga es así amplificado y detectado en el módulo de detección VSM.

El módulo de detección VSM, utiliza la señal del codificador como una referencia para sincronizar la detección; dicha señal del codificador es obtenida del módulo del motor VSM, el cual interpreta directamente la señal del motor lineal de transporte. El módulo de detección VSM, detecta señales dentro de las fases y cuadrifases del codificador y del voltaje amplificado de la bobina recolectora.

Esta señal es promediada y enviada al programa instalado en la PC; el sistema aparece en la figura 29.

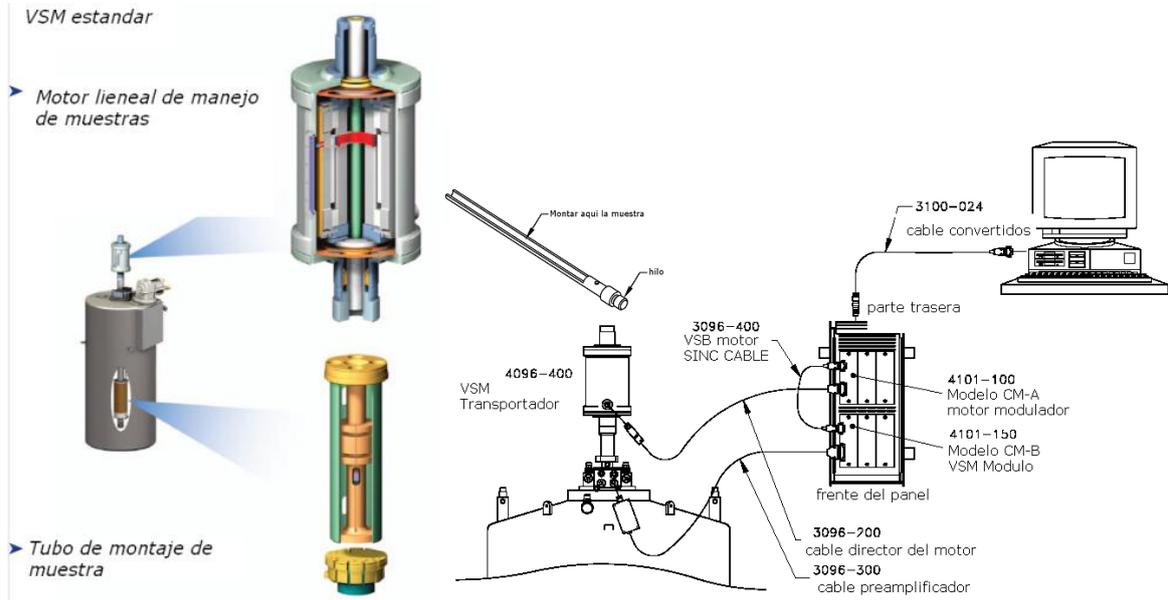


Figura 29: Esquema del funcionamiento del PPMS-VSM

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 4..... | 53 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 53 |
| 4.1. <i>Análisis Termogravimétricos, ATG y ATD</i> | 53 |
| 4.2. <i>Difracción de Rayos X, DRX</i> | 56 |
| 4.3. <i>Refinamiento por el Método de Rietveld: Muestra SPIBYC-5A3</i> | 62 |
| 4.4. <i>Difracción de Rayos X de Alta Resolución, DRX-AR</i> | 65 |
| 4.5. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</i> | 67 |
| 4.6. <i>Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)</i> | 71 |
| 4.7. <i>Mediciones: Eléctricas y Magnéticas</i> | 76 |
| 4.7.1. <i>Mediciones Eléctricas</i> | 76 |
| 4.7.2. <i>Mediciones Magnéticas</i> | 80 |

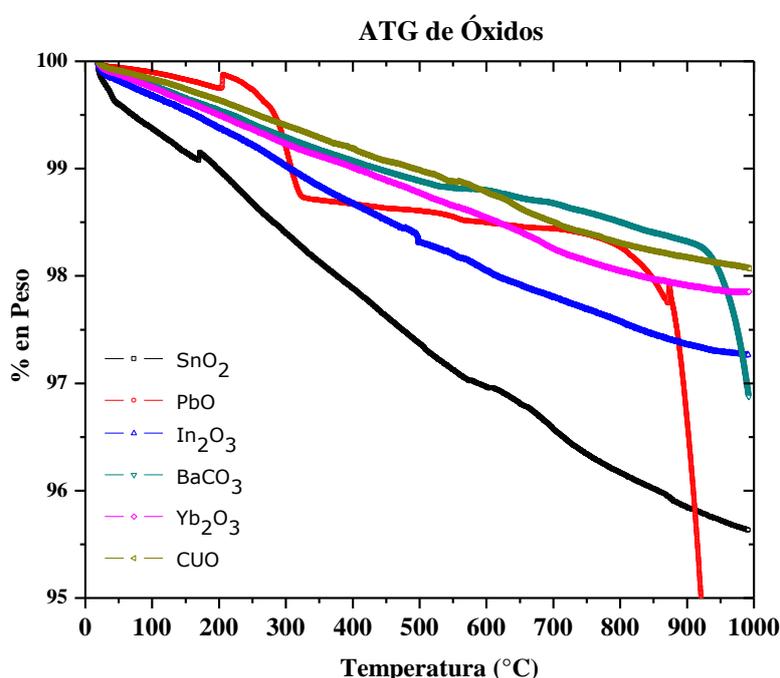
CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la estabilidad termodinámica; de los reactivos y de la mezcla estequiométrica propuesta [$Sn_{1.0}Pb_{0.4}In_{0.6}Ba_4Tm_5Cu_7O_{20+}$]; así como la determinación de las fases presentes en el proceso de síntesis por difracción de rayos-X, convencional y de alta resolución (DRX, DRX-AR) respectivamente ; el resultado del refinamiento Rietveld comparado con los resultados de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) y la morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB); por último se presentan los resultados obtenidos de las propiedades eléctricas y magnéticas.

4.1. Análisis Termogravimétricos, ATG y ATD

En la gráfica 1, se presenta el análisis termogravimétrico de cada uno de los reactivos empleados en la reacción.



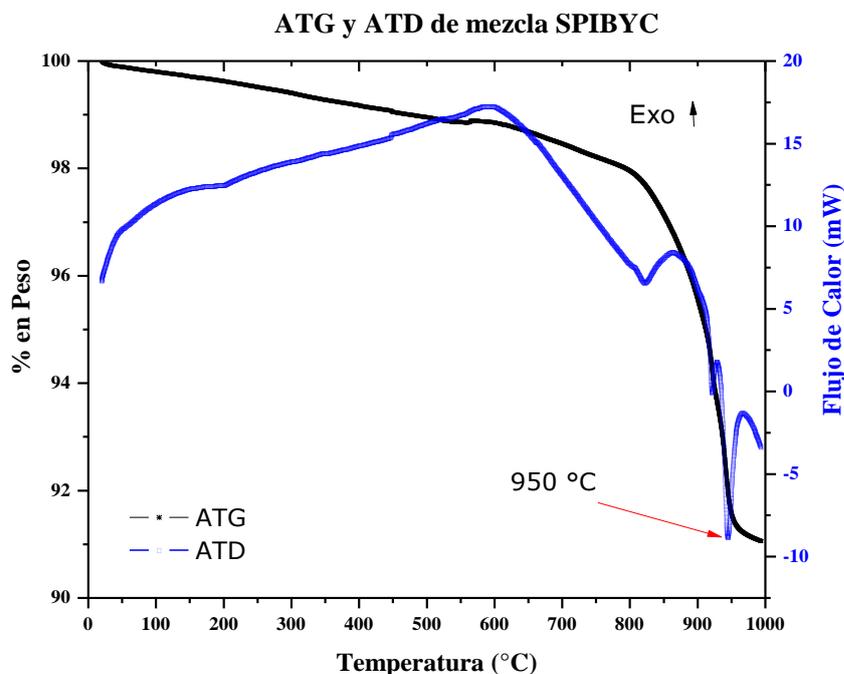
Gráfica 1: Termograma de Reactivos: se observa las variaciones del porcentaje en peso respecto a la temperatura

El análisis termogravimétrico (ATG) de la gráfica 1, muestra que la estabilidad de los óxidos reactivos, sí presenta alteraciones; en el caso de los óxidos de Yb^{3+} , In^{3+} , Cu^{2+} y Sn^{2+} , se observan pérdidas de masa en 2.2, 2.7, 1.9, y 4.4 % en

peso respectivamente, ello se debió a la pérdida de moléculas de agua absorbidas del medio ambiente o una posible evaporación del compuesto; el PbO perdió ~ 1 % en peso entre los 200-300 °C, presentando una tendencia estable entre los 300-750 °C, con pérdidas no mayores al 0.2 % en peso, en ~ 850 °C, se presenta una tendencia drástica de pérdida de peso atribuida a la evaporación del PbO, de acuerdo a lo expuesto en la literatura sobre el tema, la evaporación es constante hasta acumular una pérdida mayor al 10 %, cuando alcanza los 1000 °C.

El carbonato de bario (BaCO_3) perdió aproximadamente el 2 % de su peso, de manera gradual, hasta alcanzar los 950 °C, a partir de ésta temperatura se observó una caída drástica en la pérdida de peso, acumulando el 3 %, del total, entre 950 °C, y los 1000 °C, esto es atribuido a la gradual descomposición de los carbonatos a CO_2 y BaO, en el apéndice gráfica AI, se muestra el comportamiento endotérmico de la descomposición de los carbonatos.

En la gráfica 2, se observa el acoplamiento de los estudios de ATG y ATD para la mezcla de los reactivos.



Gráfica 2: Termograma de mezcla de reactivos (lado izquierdo). Análisis térmico diferencial (lado derecho)

En el análisis de ATG de la gráfica 2, lado izquierdo, puede observarse que se pierde la estabilidad termodinámica respecto al aumento de temperatura, al presentar una disminución constante de masa, que no sobrepasa el 2 % al llegar a los 800 °C, a partir de éstos se perdió alrededor de un 7 % más de su peso cuando alcanzó los 950 °C, ésta última es atribuida a la descomposición de los carbonatos así como se mostró en la gráfica 1. Por arriba de los 950 °C se aprecia que la muestra presentó una tendencia a no perder peso.

El ATD, de la gráfica 2, lado derecho, muestra que se tienen tres puntos mínimos endotérmicos a 810, 915, y 950 °C, y cuatro picos exotérmicos a 600, 860, 930 y 970 °C. Los procesos endotérmicos están asociados a la energía de activación necesaria para la descomposición de los carbonatos, y cambios de fase en las nuevas estructuras cristalinas, cuando se alcanzan los 900 °C. Por otra parte los exotérmicos se asocian a cambios en el estado de oxidación de los cationes o cambios a estructuras cristalinas más estables termodinámicamente.

4.2. Difracción de Rayos X, DRX

En la tabla 5, se muestran los resultados obtenidos, por DRX, de los reactivos sin tratamiento térmico previo, al sacarlos del frasco contenedor.

| Muestra | Parámetro (Å) | Estructura | G.E. | N.C. | PDF |
|------------------------------------|---------------|-------------------------------------|--------------|------|---------|
| PbO | a= 5,8931 | Ortorrómico | Pbcm (57) | 4 | 77-1971 |
| | b= 5,4904 | | | | |
| | c= 4,7528 | | | | |
| In₂O₃ | A= 10,1170 | Cúbica Centrada en el Cuerpo BCC | Ia-3 | 16 | 71-2194 |
| SnO₂ | a= 4,7382 | Tetragonal | P42/mnm(136) | 2 | 41-1445 |
| | b= 4,7382 | | | | |
| | c= 3,1871 | | | | |
| * BaO | a= 5.5170 | Cúbica Centrada en las Caras FCC | Fm-3m | 6 | --- |
| Yb₂O₃ | a= 10,432 | Cúbica Centrada en el Cuerpo BCC | Ia-3 (206) | 16 | 77-0453 |
| CuO | a= 4,6820 | Base-c. monoclinico | C2/c | 4 | 89-5895 |
| | b= 3,4240 | | | | |
| | c= 5,1270 | | | | |
| BaCO₃ | a= 5,3126 | Ortorrómica | Pmcn (62) | 4 | 71-2394 |
| | b= 8,8958 | | | | |
| | c= 6,4284 | | | | |

Tabla 5: Resultados experimentales por (DRX) de cada uno de los reactivos, especificando los parámetros de red, estructura, grupo espacial (GE), número de coordinación (NC) y el (PDF, por las siglas en Inglés de *powder diffraction file*).

* Los datos cristalográficos del BaO no corresponden a datos experimentales; dado que éste se produjo de la descomposición *in-situ* del BaCO₃, no fue posible identificar esta fase por DRX, obteniéndose, por tanto, de la base de datos del programa FINDIT

En la tabla 5, puede observarse que los reactivos presentan cinco estructuras cristalinas agrupadas en los cúbicos centrados en el cuerpo (BCC): In₂O₃, Yb₂O₃; una cúbica centrada en las caras (FCC): BaO; dos ortorrómicas: BaCO₃ y PbO; una tetragonal: SnO₂; y una monoclinica base-c: CuO.

Dado que la reacción para obtener al óxido de bario (BaO) se realizó *in-situ*, no fue posible determinar su estructura cristalina experimentalmente; al presentar

éste, una cinética de reacción favorable con los óxidos de plomo y estaño para formar los compuestos de BaSnO_3 y BaPbO_3 , respectivamente, de acuerdo con los estudios de DRX, mostrados en la tabla 6. En el caso del compuesto BaPbO_3 , el estados de oxidación del plomo es Pb^{4+} , y éste no corresponden al estado de oxidación del reactivo empleado como Pb^{2+} , esto permite asegurar que debido a las condiciones de reacción se favoreció la oxidación del Pb^{2+} a Pb^{4+} , éste último resultado es congruente con la aparición de un pico exotérmico en la gráfica 2, alrededor de los 600 °C, y otro a los 860 °C, cuando el carbonato se descompone completamente y forma dichas fases.

En la figura 30, se muestra un comparativo entre las señales de difracción de rayos X, siguiendo una secuencia respecto al número de tratamientos térmicos aplicados a las diferentes muestras (M, 2, 3, 4, 5, 5-C, 6 y 7).

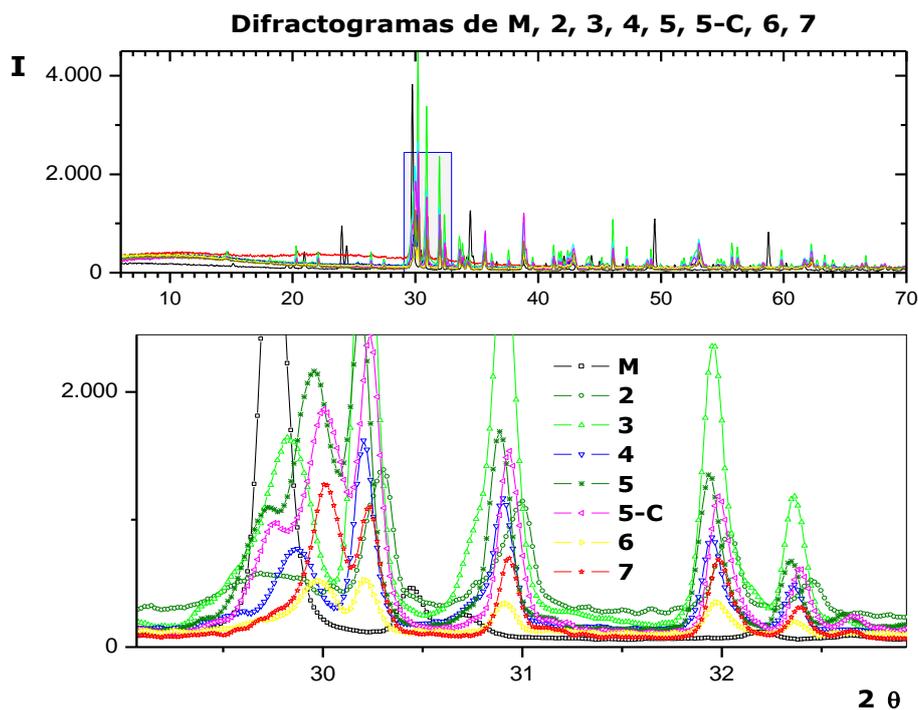


Figura 30: Evolución de los espectros de difracción, respecto a los tratamientos térmicos aplicados a las muestras M, 2, 3, 4, 5, 5-C, 6 y 7

En la tabla 6, se proporcionan los PDF (powder diffraction file, por sus siglas en inglés) y la fórmula correspondiente a cada fase identificada en los espectros de DRX, mostrados en la figura 30, así como de las muestras SPIBYC-5A3, 7x y 8a.

| PDF | Fórmula | PDF | Fórmula | PDF | Fórmula |
|----------|----------------------------|----------|---------------|----------|-------------------------|
| 2 | | 3 | | 4 | |
| 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 | 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 | 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 |
| 33-0507 | $Cu_2Yb_2O_5$ | 33-0507* | $Cu_2Yb_2O_5$ | 33-0507* | $Cu_2Yb_2O_5$ |
| 89-5895 | CuO | 89-5895 | CuO | 89-5895 | CuO |
| 47-0570 | $Ba_3In_2Pb_2Cu_3O_{12-x}$ | | | | |
| | | 15-0780* | $BaSnO_3$ | | |
| | | 85-1960 | $Ba(PbO_3)$ | | |
| | | | | 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ |
| 5 | | 5-C | | 5A3 | |
| 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 | 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 | 41-0613* | $BaCuYb_2O_5$ |
| 33-0507* | $Cu_2Yb_2O_5$ | 33-0507* | $Cu_2Yb_2O_5$ | 83-0344 | $Yb_2Cu_2O_5$ |
| 89-5895 | CuO | 65-2309 | CuO | 89-5895 | CuO |
| 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ | 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ | 76-0127 | $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$ |
| 78-1753 | $YbBa_2Cu_3O_7$ | | | 40-0212* | $YbBa_2Cu_3O_7$ |
| | | 43-1037 | Yb_2O_3 | | |
| | | 70-1082 | $In_2Cu_2O_5$ | | |
| 6 | | 7 | | 7x | |
| 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 | 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 | 41-0613* | $BaCuYb_2O_5$ |
| | | 33-0507* | $Cu_2Yb_2O_5$ | 83-0344 | $Yb_2Cu_2O_5$ |
| 89-5895 | CuO | 65-2309 | CuO | 89-2529 | CuO |
| 47-0570 | $Ba_3In_2Pb_2Cu_3O_{12-x}$ | | | | |
| 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ | 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ | 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ |
| | | | | 78-1753 | $YbBa_2Cu_3O_7$ |
| 43-1037 | Yb_2O_3 | 43-1037 | Yb_2O_3 | | |
| 70-1082 | $In_2Cu_2O_5$ | 70-1082 | $In_2Cu_2O_5$ | | |
| | | | | 45-0675 | $Ba_9Cu_5Yb_3O_{18.5}$ |
| 8a | | | | | |
| 41-0613* | $BaCuYb_2O_5$ | | | | |
| 22-0336 | In_2O_3 | | | | |
| 86-2301 | $Ba_9In_6O_{17}$ | | | | |
| 40-0212* | $YbBa_2Cu_3O_7$ | | | | |
| 89-2529 | CuO | | | | |

Tabla 6: Se tienen los PDF y fórmulas de las fases identificadas por DRX

En la tabla 6, se presentan las fases identificadas en las diferentes muestras; se muestra que existe una diversificación de fases, a medida que los tratamientos térmicos aumentan, lo cual se reflejó en el cambio de sus propiedades físicas y su morfología.

En la figura 31, muestra un comparativo en el cambio en los espectros de DRX, para las muestras 5A3, 7x y 8a.

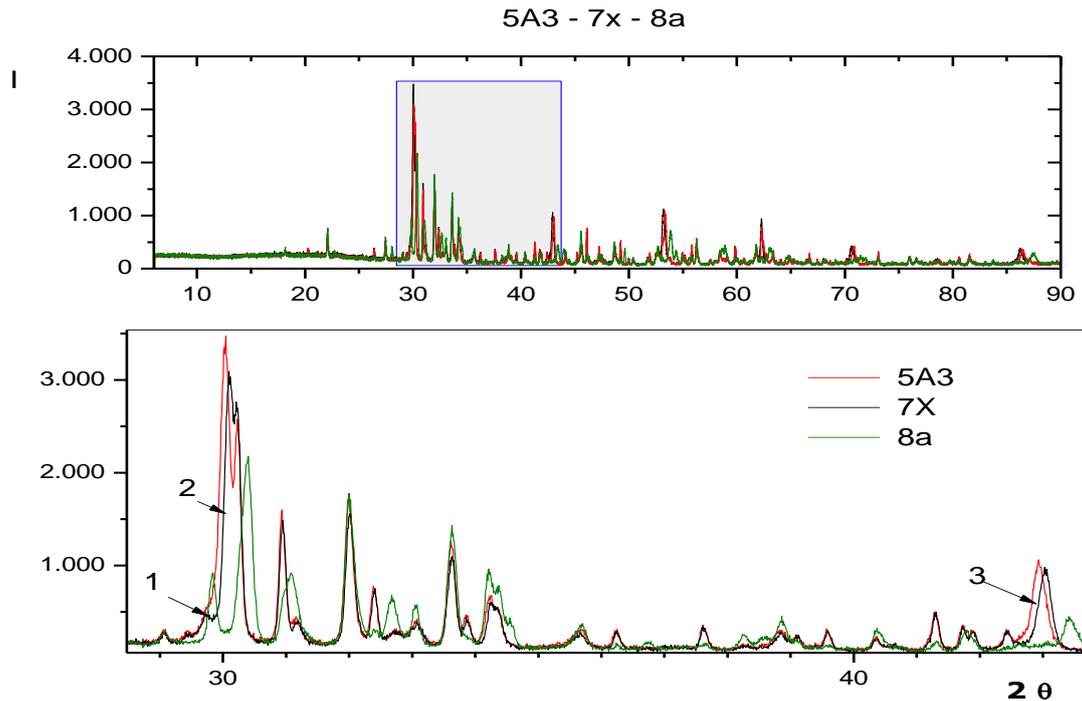


Figura 31: Evolución de los picos de difracción, respecto a los tratamientos térmicos aplicados a las muestras 5A3, 7x, 8a

En la figura 31, se comprueba que la serie de tratamientos térmicos aplicados a la muestra 7x, si ocasionó la formación de nuevas fases cristalinas así como el inicio de la descomposición de la fase con morfología cubica, los cambios más notorios son señalados en la figura 31, con la numeración del 1-3, en el número uno se aprecia la formación de una señal de difracción que no está en la muestra 5A3, así también en 2 y 3 se generó un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores de las señales en la muestra 7x. Para esto se compara la morfología de las muestras 7x y 5A3 (figuras 36 y 39). Una comparación morfológica entre la muestra 7x, y su precedente 7b, reafirman lo dicho anteriormente, apéndice (II, figura AII).

La diferencia que presentó la muestra 8a, respecto a las 5A3 y 7x, en los difractogramas de la figura 31, es notable. Esto se ocasionó por cambios de fase que se presentaron al aumentar la temperatura, en la serie de tratamientos térmicos aplicados a esta muestra, las nuevas fases formadas se presentan en la tabla 6. Del mismo modo las propiedades físicas y su morfología también se afectaron.

A manera de resumen, para cada una de las muestras 2–7x, las fases de la tabla 7, siempre fueron detectadas, presentando únicamente variaciones en su concentración, al analizar las intensidades de las señales de DRX:

| PDF | Fórmula |
|---------|---------------|
| 81-0804 | Yb_2BaCuO_5 |
| 33-0507 | $Cu_2Yb_2O_5$ |
| 89-5895 | CuO |

Tabla 7: Fases prevalecientes en las muestras 2-7x

Otra de las fases que prevaleció, se considera isoestructural a la composición de la tabla 8, detectada a partir de la muestra 4; misma que se encontró hasta la muestra 7x.

| PDF | Fórmula |
|---------|---------------|
| 77-1462 | $BaInO_{2.5}$ |

Tabla 8: PDF y fórmula

Speakman, S. A (Speakman, S. A., Richardson, J. W., Mitchell, B. J. y Misture, S. T., 2002)³⁷, publicó que la fase $BaInO_{2.5}$, presenta una fase cúbica, cuando es sometida a un tratamiento térmico de entre 925 y 1040 °C, presentando conductividad iónica.

En la síntesis aquí propuesta, una estructura tipo $BaInO_{2.5}$, es detectada después de aplicar un tratamiento térmico de 900 °C, lo cual implica que una de las fases que se formaron en la muestra 4, es isoestructural a la fase $BaInO_{2.5}$, y que además es prevaleciente hasta una temperatura de 950 °C en la muestra 7x, pero no a mayores temperaturas, como se evidencia en la muestra 8a. Por otra parte John B. Goodenough (Goodenough J. B., 2000)³⁸ menciona que el compuesto con estructura tipo perovskita ($BaInO_{2.5}$) contiene sitios vacantes intrínsecos de oxígeno, además resume diversas propiedades iónicas y eléctricas de estructuras tipo ABO_3 . Dentro de las cuales resalta la posibilidad de formar sitios vacantes, al impurificar la estructura básica, que facilitan estados de conducción eléctrica.

Se identificó, además, en las muestras 5A3, 7x y 8a, la composición $YbBa_2Cu_3O_7$ (superconductor a 93 K), que por presentar señales de difracción de baja intensidad imposibilita atribuirle el fenómeno de la superconductividad; ya que la intensidad de las señales se encuentra relacionada con la concentración o proporción respecto a otras fases presentes en la muestra.

Hasta el momento resulta difícil identificar, de manera precisa, la fase que pudiera ser la responsable del fenómeno de superconductividad. Debido a que las señales de difracción de las diferentes fases se encuentran traslapadas; por lo tanto, se realizó un refinamiento con el método de Rietveld al patrón de difracción correspondiente a la muestra 5A3, que presenta 5 fases, tabla 6, esta muestra tuvo una mejor definición morfológica y registró los mejores valores de T_c , y propiedades magnéticas.

Las estructuras cristalinas identificadas para la muestra 8a, son mostradas en la tabla 9:

| PDF | Compuesto |
|----------|------------------|
| 41-0613* | $BaCuYb_2O_5$ |
| 89-2529 | CuO |
| 40-0212* | $YbBa_2Cu_3O_7$ |
| 86-2301 | $Ba_8In_6O_{17}$ |
| 22-0336 | In_2O_3 |

Tabla 9: PDF y fórmula

En la muestra 8a no se identificó la fase $Cu_2Yb_2O_5$ (paramagnética) y se identifican dos fases diferentes a las observadas en las 5A3 y 7x. En la tabla 9, se ve que estas fases corresponden a $Ba_8In_6O_{17}$ e In_2O_3 , éste último además corresponde a uno de los óxidos utilizado como reactivo inicial en la síntesis. Estos cambios de fase evidencian que a temperaturas entre los 1000 °C y 1005 °C, se pierde estabilidad termodinámica de las fases formadas en 5A3 y 7x, promoviendo cambios de fase y por lo tanto las propiedades físicas se verán alteradas.

4.3. Refinamiento por el Método de Rietveld: Muestra SPIBYC-5A3

La caracterización hecha por difracción de rayos X (DRX) a la muestra indica la presencia de cinco fases; Fase 1: $\text{BaTb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ (*Pm-3m*, 221) PDF-76-0127; fase 2: $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ (*Pnma*, 62) PDF-38-1400; fase 3: CuO (*C2/c*, 15) PDF-89-5895; fase 4: $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (*Pna2_1*, 33) PDF-83-0344; y fase 5: $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (*Pmmm*, 47) PDF-78-1753.

Por medio del modelo estructural de ajuste por menores de Le Bail (Le Bail, A., Duroy, H. y Fourquet, J.L., 1988)³⁹, y el programa Fullprof se obtiene que el óxido de bario terbio y antimonio $\text{BaTb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ (PDF-76-0127), es isoestructural al compuesto, que se encuentra en mayor proporción, correspondiente a la fase con morfología cúbica observada en las micrográficas de la figura 36. Una función pseudo-Voigt modificada por Thompson (Thompson, P., Cox, D.E. y Hastings, J.B., 1987)⁴⁰, fue elegida para generar la forma de las señales de difracción; refinando los siguientes parámetros: punto cero, factor de escala, interpolación lineal entre los 66 puntos fijos para el fondo, dimensiones de la celda unidad, ancho medio, pseudo-Voigt y parámetros de asimetría de la forma del pico, posición y factores térmicos isotrópicos. Al final del refinamiento se fijaron los valores de las alturas del fondo.

En cuanto a los parámetros estructurales, fueron tomados de los datos que proporcionó la fase isoestructural $\text{BaTb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ (PDF-76-0127), (Wittmann U., Rauser, G. y Kemmler-Sack, S., 1981)⁴¹. Con base en los estudios cuantitativos de EDX, hechos a los microcristales de morfología cúbica, mostrados en la tabla 10, se propuso el siguiente orden de ocupación para la nueva fase identificada $\text{Ba}(\text{Yb}_{0.38}, \text{In}_{0.10}, \text{Sn}_{0.42}, \text{Pb}_{0.10})\text{O}_3$, en donde los átomos de Yb^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} y Pb^{4+} , ocupan la misma posición que terbio (Tb) y antimonio (Sb) en el compuesto de $\text{BaTb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$.

| Átomo | X _m | U % | Normalizado con Ba |
|-------|----------------|--------|--------------------|
| Ba | 25.80 | ± 2.71 | 1.0 |
| Yb | 9.74 | ± 1.15 | 0.38 |
| In | 2.66 | ± 0.28 | 0.10 |
| Sn | 10.94 | ± 1.25 | 0.42 |
| Pb | 2.67 | ± 0.31 | 0.10 |
| O | 39.83 | ± 8.11 | 1.54 |

Tabla 10: Determinación de la composición a partir de los resultados obtenidos en el análisis estadístico de EDX, normalizando respecto al porcentaje atómico del bario (Ba)

Debido a que el balance de carga de la composición no es estequiométrica, se propuso una deficiencia de oxígeno, de modo que la relación estequiométrica queda de la siguiente manera: Ba(Yb_{0.38}In_{0.10}Sn_{0.42}Pb_{0.10})O_{2.75}.

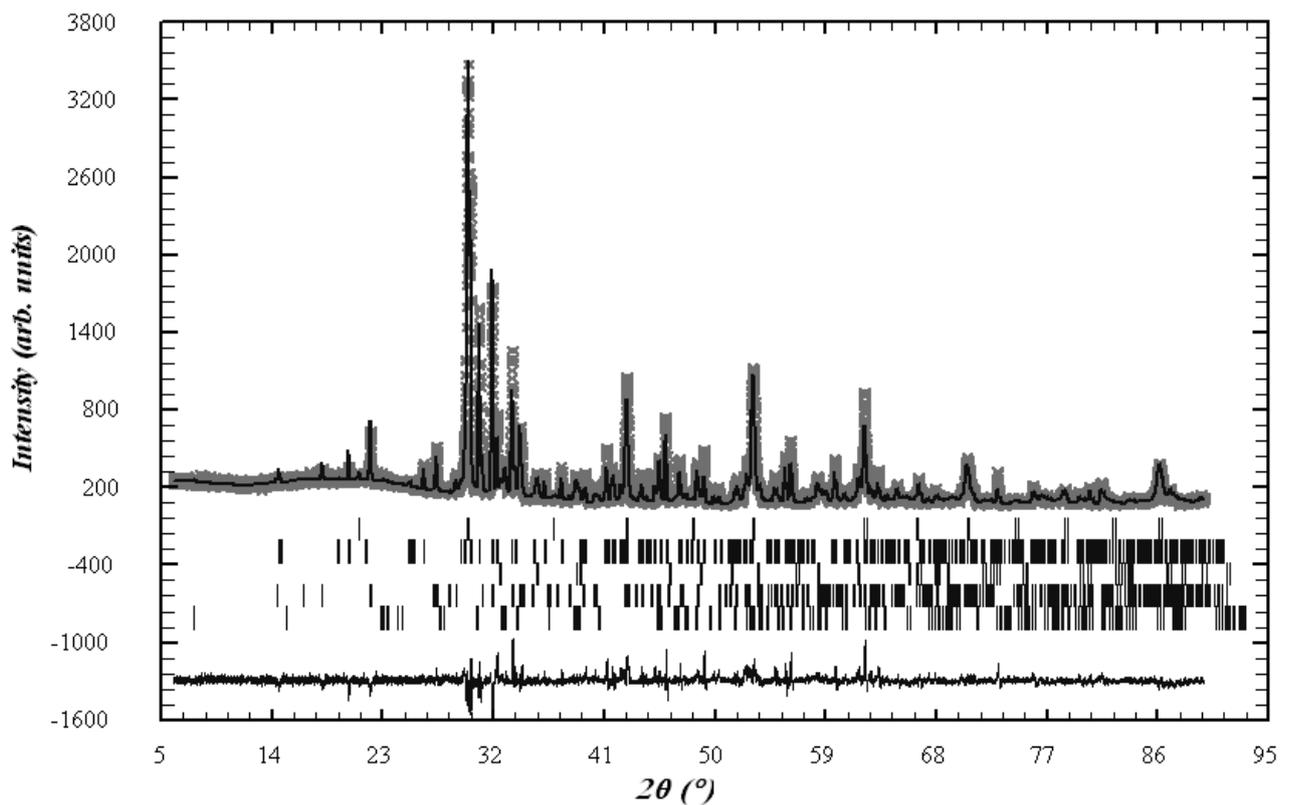


Figura 32: Muestra el ajuste hecho por el método de Rietveld al patrón de difracción de la muestra 5A3

En la figura 32, las barras verticales indican las reflexiones de Bragg identificadas por el programa: BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O₃, Yb₂BaCuO₅, CuO, Yb₂Cu₂O₅ y YbBa₂Cu₃O₇. En la tabla 11, se ven los parámetros de celda y el factor de confiabilidad, obtenidos por el método de refinamiento Rietveld.

| Fase | % | Z | Parámetros | Factor de Confiabilidad |
|------|-------|---|--|--|
| 1 | 43.58 | 1 | $a = 4.2216(1) \text{ \AA}, V = 75.237(2) \text{ \AA}^3$ | $R_p = 9.84, R_{wp} = 13.2, R_{exp} = 7.01$ $\chi^2 = 3.53, R_B = 7.85, R_F = 6.56$ |
| 2 | 29.50 | 4 | $a = 12.0531(2) \text{ \AA}, b = 5.6121(1) \text{ \AA}$ $c = 7.0528(1) \text{ \AA}, V = 477.08(2) \text{ \AA}^3$ | $R_p = 9.84, R_{wp} = 13.2, R_{exp} = 7.01$ $\chi^2 = 3.53, R_B = 19.6, R_F = 14.5$ |
| 3 | 18.26 | 4 | $a = 4.679(1) \text{ \AA}, b = 3.428(1) \text{ \AA},$ $c = 5.128(1) \text{ \AA},$ $\beta = 99.41(2)^\circ, V = 81.15(4) \text{ \AA}^3$ | $R_p = 9.84, R_{wp} = 13.2, R_{exp} = 7.01$ $\chi^2 = 3.53, R_B = 14.5, R_F = 11.9$ |
| 4 | 5.02 | 4 | $a = 10.7042(3) \text{ \AA}, b = 3.4734(1) \text{ \AA},$ $c = 12.3315(4) \text{ \AA}, V = 450.57(2) \text{ \AA}^3$ | $R_p = 9.84, R_{wp} = 13.2, R_{exp} = 7.01$ $\chi^2 = 3.53, R_B = 17.8, R_F = 12.9$ |
| 5 | 3.64 | 1 | $a = 3.872(1) \text{ \AA}, b = 3.8085(5) \text{ \AA},$ $c = 11.668(3) \text{ \AA}, V = 172.05(5) \text{ \AA}^3$ | $R_p = 9.84, R_{wp} = 13.2, R_{exp} = 7.01$ $\chi^2 = 3.53, R_B = 17.5, R_F = 15.2$ |

Tabla 11: Porcentaje de las cinco fases en la muestra, los parámetros de red y factor de confiabilidad

Los parámetros de celda para la composición $\text{Ba}(\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.10}\text{Sn}_{0.42}\text{Pb}_{0.10})\text{O}_{2.75}$, son menores 0.0054 \AA en el parámetro a y 0.293 \AA^3 en el volumen, respecto a los publicados para $\text{BaTb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ (PDF 76-0127); con $a = 4.227 \text{ \AA}, V = 75.53, \text{ \AA}^3$.

-Análisis estructural y las propiedades físicas

La estructura cristalina de la nueva fase identificada como $\text{Ba}(\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.10}\text{Sn}_{0.42}\text{Pb}_{0.10})\text{O}_{2.75}$, corresponde a una estructura cúbica.

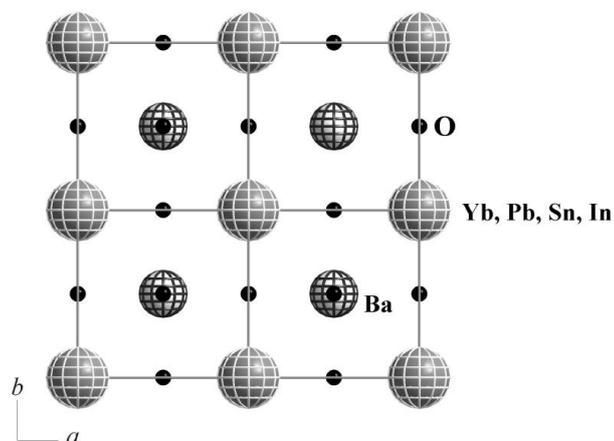


Figura 33: Estructura cristalina del compuesto $\text{Ba}(\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.10}\text{Sn}_{0.42}\text{Pb}_{0.10})\text{O}_{2.75}$. El bario (Ba) aparece en esferas de color oscuro reticuladas; el iterbio, plomo, indio y estaño (Yb, Pb, In y Sn) respectivamente, en esferas de color gris y el oxígeno (O) en puntos negros

4.4. Difracción de Rayos X de Alta Resolución, DRX-AR

El estudio de DRX-AR, se efectuó con intención de identificar las posibles fases que, por su proporción no son detectadas por el equipo de DRX, convencional.

En la figura 34, que corresponde al difractograma de DRX-AR, se observa un desplazamiento en los ángulos de difracción hacia ángulos menores, en un orden aproximado de 20 unidades, ocasionado por la longitud de onda utilizada en DRX-AR ($\lambda = 0.412245 \text{ \AA}$):

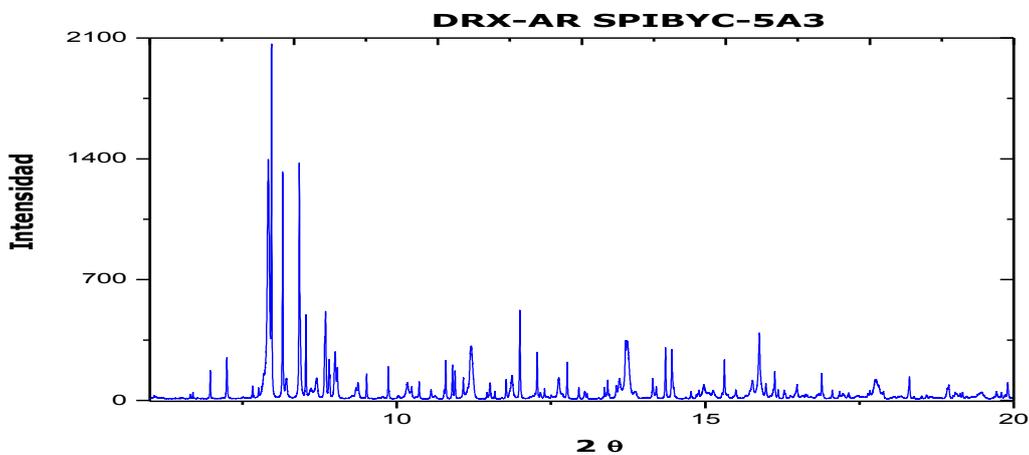


Figura 34: Difractograma obtenido de la muestra 5A3, empleando la técnica de DRX-AR

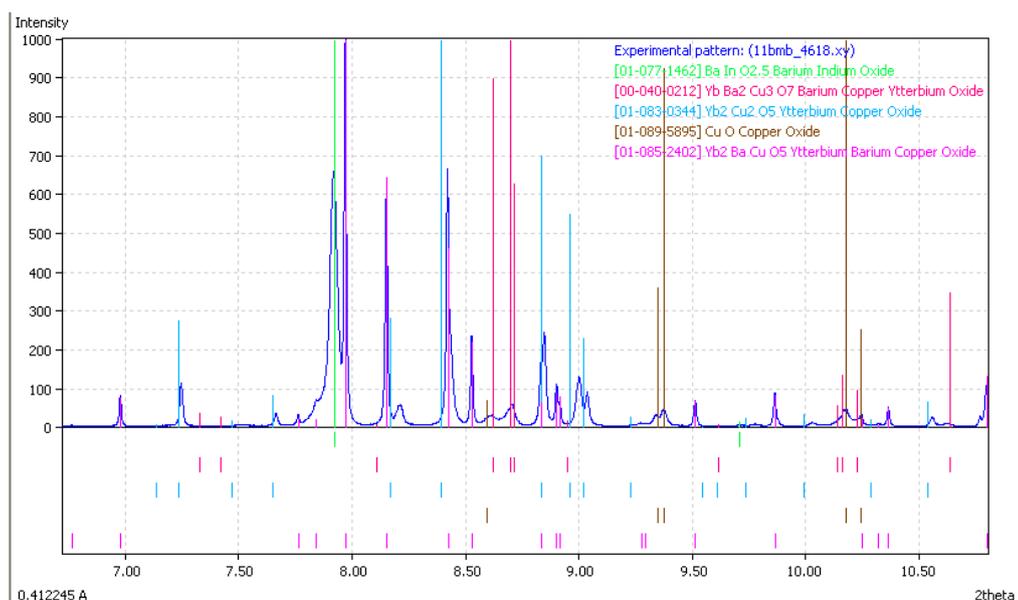


Figura 35: Identificación de las señales de difracción del análisis de DRX-AR (base de datos del programa Match!)

Por medio de un estudio convencional de análisis de fases (Match!, Crystal impact) se comprobó que solo se difiere en una de las fases identificadas en este difractograma, respecto a la técnica convencional con refinamiento Rietveld.

En la tabla 12, se muestra la comparación de fases identificadas, por ambos métodos.

| | | DRX (refinamiento) | DRX-AR | Propiedad |
|-------|----------|-------------------------------|-----------------|---|
| Fases | PDF | Fórmula | Fórmula | |
| 1 | 76-0127 | $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$ | ----- | ----- |
| 2 | 77-1462 | ----- | $BaInO_{2.5}$ | Conductor iónico a T= 930 °C ⁴² |
| 3 | 41-0613* | Yb_2BaCuO_5 | Yb_2BaCuO_5 | No superconductor ⁴³ Magnéticas ⁴⁴ |
| 4 | 89-5895 | CuO | CuO | Semiconductor tipo p. ⁴⁵ |
| 5 | 83-0344 | $Yb_2Cu_2O_5$ | $Yb_2Cu_2O_5$ | Magnética ⁴⁶ |
| 6 | 40-0212* | $YbBa_2Cu_3O_7$ | $YbBa_2Cu_3O_7$ | Superconductor ⁴⁷ |

Tabla 12: Fases identificadas por DRX, y DRX-AR, y sus propiedades físicas. ⁴²Goodenough, J. B., et. al, 1990, ⁴³Ozturk, K., et. al, 2009, ⁴⁴Tagaya, K, Yokoo, T., 2000, ⁴⁵(2010, ¶ 1), ⁴⁶Murasik, A., et. al, 1990, ⁴⁷Zmorayova, K., et. al, 2004

En la tabla 12: la fases 1, de acuerdo con el refinamiento Rietvel; y la fase 2, corresponden, ambas, a la forma isoestructural de la fase presente en mayor proporción —fase con morfología cúbica— en la muestra 5A3; por lo tanto, es posible que la fase $BaInO_{2.5}$, sea el equivalente isoestructural de $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$, ya que ambos compuestos presentan estructura cristalina cúbica tipo perovskitas, de acuerdo con Wittmann U. (Wittmann, U., Rauser, G. y Kemmler-Sack, S., 1981)⁴¹ y Goodenough J. B. (Goodenough, J. B., Ruiz-Díaz, J. E. y Zhen, Y. S., 1990)⁴².

En algunos estudios detallados sobre la formación del superconductor (SC) $YbBa_2Cu_3O_7$, publicadas por Nagashio K. (Nagashio, K., Kuribayashi, K. y Shiohara, Y, 2001)⁴⁸, se encontró que ésta requieren de condiciones atmosféricas controladas (oxígeno) y de temperaturas aproximadas a los 2000 °C, debido a

que la fase RE123, se forma vía una reacción peritética entre $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) y la fase líquida en donde RE= Yb, Er, Y, Dy, Eu, Sm y Pr.

4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En esta sección se mostrarán los resultados sobresalientes del estudio realizado a las muestras:

SPIBYC-5A3

En la siguiente secuencia de figuras, 36 a 38, se observan las micrografías obtenidas de la muestra 5A3, con los aumentos 5kX, 10kX y 20kX. Se comprobó la presencia de tres fases: 1) morfología cúbica con tamaños de grano del orden de 1 a 3 μm ; 2) cristales poliédricos con morfología no bien definida y que van del orden de 5-15 μm ; y 3) una fase amorfa que envuelve parcialmente a los cristales cúbicos y poliédricos:

1) 5 kX.

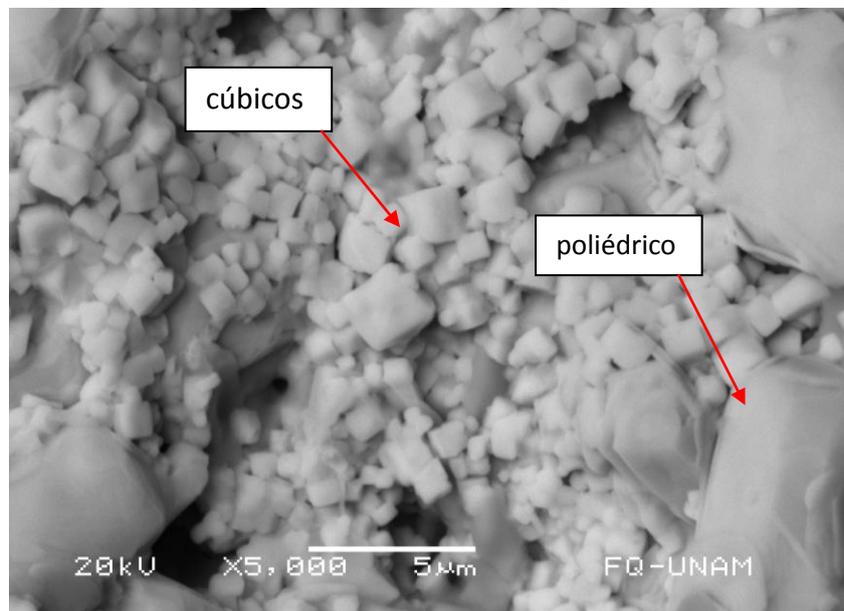


Figura 36: Micrografía de la muestra 5A3, amplificada 5 kX

2) 10 kX

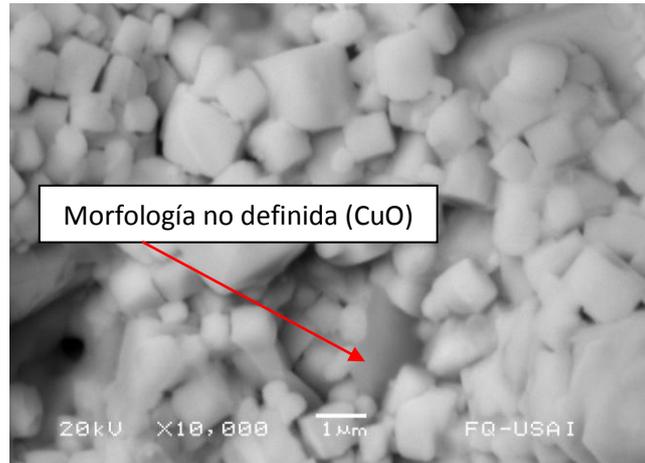


Figura 37: Micrografía de la muestra 5A3, amplificada 10 kX

3) 20 kX.

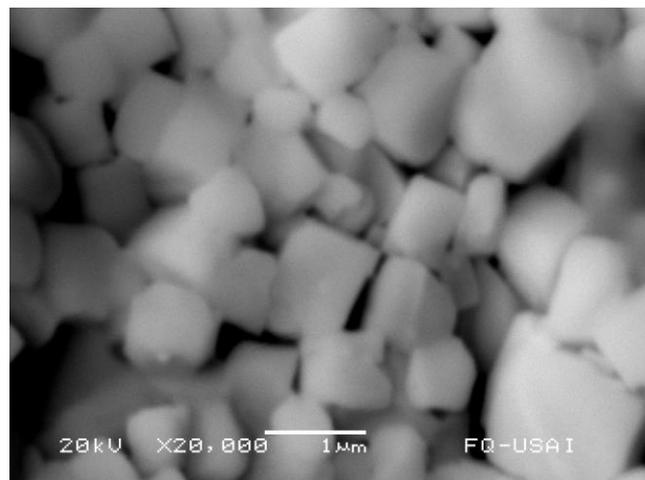


Figura 38: Micrografía de la muestra 5A3, amplificada 20 kX

En estas micrografías se comprueba que la fase que se encuentra en mayor proporción es aquella con morfología cúbica, con un 43 % de abundancia (calculado por Rietvel), seguida de la morfología poliédrica con un 29.5 %, que, posiblemente, corresponde a la composición $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$. La fase con morfología no definida es identificada por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) como CuO , la cual corresponde a un 18.263 % del total de las fases identificadas por el refinamiento Rietveld.

SPIBYC-7x

En las siguientes figuras, 39 a 41, se observan las micrografías obtenidas de la muestra 7x, con tres diferentes aumentos 5 kX, 10 kX y 20 kX. En estas micrografías se identificaron las mismas fases que en la 5A3, (cúbicas, poliédricas y fase con morfología no definida (obscura)). Aquí los cristales cúbicos comienzan a fundirse, pierden gradualmente su morfología; la fase obscura cubre en mayor proporción a los cristales cúbicos y poliédricos, que, a su vez, puede verse un ligero aumentado de tamaño.

1) 5 kX

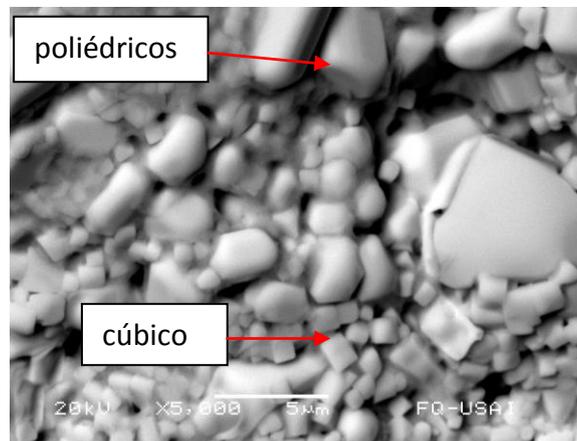


Figura 39: Micrografía de la muestra 7x, amplificada 5 kX

2) 10 kX

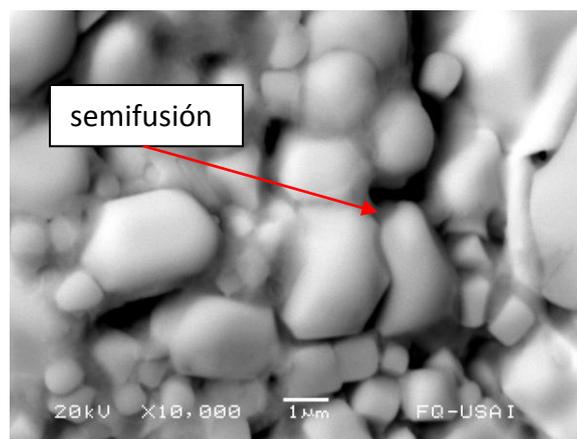


Figura 40: Micrografía de la muestra 7x, amplificada 10 kX

3) 20 kX

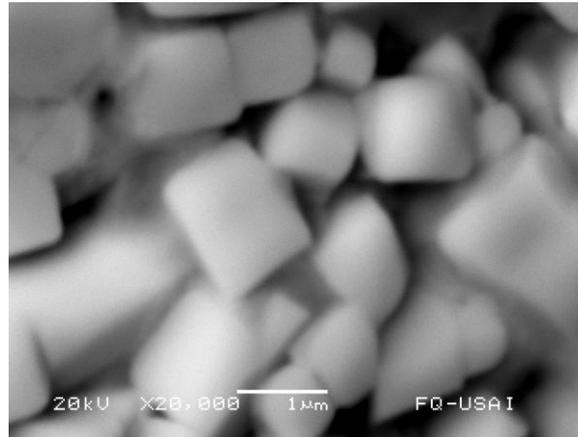


Figura 41: Micrografía de la muestra 7x, amplificada 20 kX

SPIBYC-8a

En las figuras 42 y 43, se observa que las fases con morfología definida (cúbica y poliédrica) presentes en las muestras 5A3 y 7x, se han perdido casi por completo, identificando así dos fases en las micrografías: 1) Fase en color gris, 2) Fase en color negro.

1) 600 X

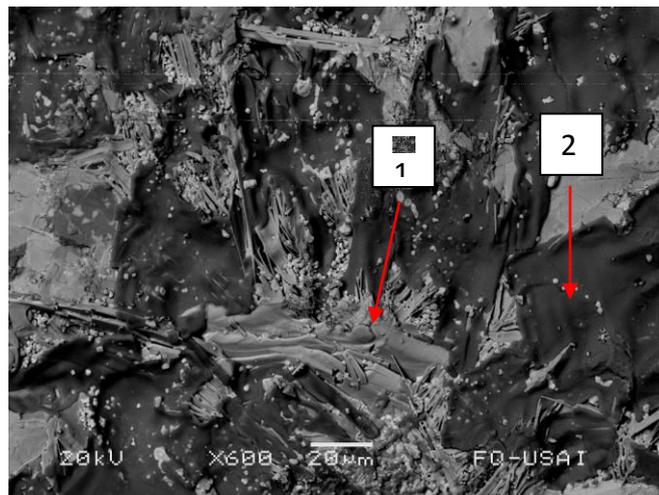


Figura 42: Micrografía de la muestra 8a, amplificada 600 X

2) 10 kX

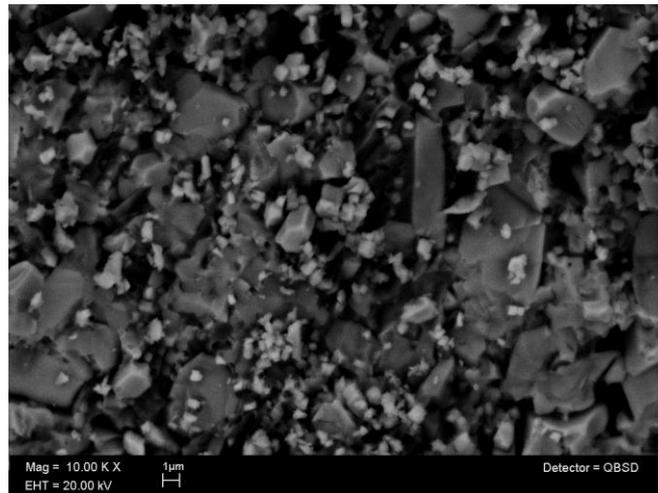


Figura 43: Micrografía de la muestra 8a, ampliada 1000 kX

4.6. Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

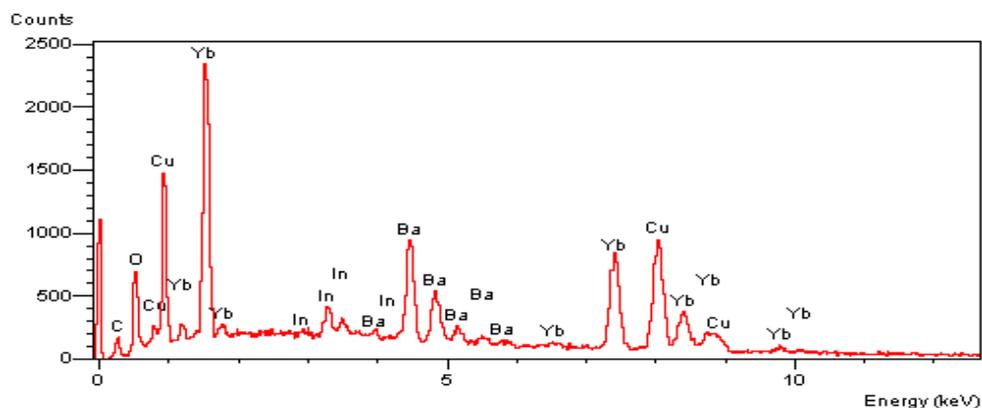


Figura 44: Espectro característico de EDX (fase poliédrica).

El espectro de la figura 44, corresponde a los granos poliédricos de la muestra 5A3. En él se identifica a los elementos químicos que componen los cristales analizados. Se calcula a partir de éste, el porcentaje en peso atómico y porcentaje del elemento químico en la muestra. Este análisis se hizo en las fases poliédrica y cúbica, debido a que la fase con morfología no definida está compuesta por óxido de cobre (CuO) identificado también por DRX.

El estudio siguiente tiene su fundamento en la teoría estadística del muestreo para obtener valores precisos de este tipo de mediciones, se consideró una

evaluación tipo A, de la incertidumbre, para un valor de $n= 100$ observaciones independientes X_i , considerando también la incertidumbre asociada al equipo usado.

Para la muestra 5A3, en las fases cúbica y poliédrica, se recolectaron cien datos aleatoriamente. En cuanto a la muestra 8a, fue analizada con EDX, la fase que presenta coloración gris, recolectando información de setenta puntos independientes.

La incertidumbre expandida de medida U , se obtuvo multiplicando la incertidumbre típica de medición por el factor de cobertura $k= 2$. Esto es, para una distribución normal, que corresponde a una probabilidad de cobertura de aproximadamente 95 %.

-Muestra 5A3 fase cúbica

En la tabla 13, se muestra el estudio estadístico de los datos obtenidos por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

| Composición: % de peso atómico | % peso | O ²⁻ | Cu ²⁺ | In ³⁺ | Sn ⁴⁺ | Ba ²⁺ | Yb ³⁺ | Pb ⁴⁺ |
|---|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Promedio | X_m | 39.83 | 8.35 | 2.66 | 10.94 | 25.80 | 9.74 | 2.67 |
| Varianza | S^2 | 57.79 | 43.75 | 0.22 | 9.38 | 16.83 | 9.32 | 0.54 |
| Desviación Estándar | S | 7.60 | 6.61 | 0.47 | 3.06 | 4.10 | 3.05 | 0.74 |
| Var. Exp. (sesgo) | S^2_m | 0.58 | 0.44 | 0.00 | 0.09 | 0.17 | 0.09 | 0.01 |
| Incertidumbre Típica | U_m | 0.76 | 0.66 | 0.05 | 0.31 | 0.41 | 0.31 | 0.07 |
| Incertidumbre Relativa Experimental (%) | $S_{exp.}$ | 1.91 | 7.8 | 1.78 | 2.80 | 1.59 | 3.13 | 2.76 |
| Incertidumbre Relativa del Equipo | $S_{requiso}$ | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Incertidumbre Absoluta del Equipo | S_{abs} | 3.983 | 0.41 | 0.1331 | 0.5472 | 1.29 | 0.49 | 0.13 |
| Incertidumbre Combinada | U_c | 4.05 | 0.76 | 0.14 | 0.63 | 1.35 | 0.57 | 0.15 |
| Incertidumbre Relativa Combinada (%) | U_{rc} | 10.18 | 9.10 | 5.31 | 5.73 | 5.25 | 5.90 | 5.71 |
| Incertidumbre Expandida (K =2) | U | 8.11 | 1.52 | 0.28 | 1.25 | 2.71 | 1.15 | 0.31 |
| Incertidumbre Expandida Relativa (%) | $U_{rel. exp.}$ | 20.36 | 18.20 | 10.52 | 11.42 | 10.50 | 11.80 | 11.61 |

Tabla 13: Tratamiento estadístico aplicado al análisis cuantitativo por EDX, de la fase cúbica, analizando en la muestra 100 puntos de igual morfología

En la tabla 13, se presenta el promedio (X_m) de las composiciones, en porcentaje de peso atómico para los diferentes cationes atribuyéndoseles una desviación estándar S . A partir de estos datos y de la incertidumbre proporcionada por el equipo, se construye el cálculo para obtener la $U_{rel. Exp.}$, que nos proporciona un factor de confiabilidad de los datos obtenidos. En el caso particular del porcentaje en peso atómico del cobre (Cu^{2+}) el valor medio es $X_m = 8.35 \%$, con una $S = 6.61$, que genera una $U_{rel. Exp.} = 18.20 \%$, la cual excede 0.62 veces la $U_{rel. Exp.}$, promedio de 11.17% , obtenido para el resto de los átomos; de ahí que sea posible deducir que la variabilidad de los datos obtenidos para éste átomo es muy amplia, ocurriendo lo mismo para el átomo de oxígeno; y por ello los datos obtenidos no son confiables estadísticamente. Este error podría estar asociado en el caso del cobre a la técnica experimental utilizada, así como a errores de tipo sistemático, pues al seleccionar las áreas de la muestra analizada no se consideró la posibilidad de que los cristales se encontraran recubiertos por una película delgada de CuO , como se observa en las micrografías, figura 37.

Basados en la tabla 13, y considerando el análisis realizado por el método de Rietveld se determinó la composición para la fase de morfología cúbica, isoestructural al compuesto $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$, siendo que la incertidumbre expandida relativa, $U_{rel. exp.}$, varía para los elementos con $Z > 9$, entre $10.50-11.80 \%$, y para el oxígeno con $Z = 8$, en un 20.36% , se obtiene la tabla 14.

| Átomo | X_m | U % | Normalizado con Ba |
|-------|-------|------------|--------------------|
| Ba | 25.80 | ± 2.71 | 1.0 |
| Yb | 9.74 | ± 1.15 | 0.38 |
| In | 2.66 | ± 0.28 | 0.10 |
| Sn | 10.94 | ± 1.25 | 0.42 |
| Pb | 2.67 | ± 0.31 | 0.10 |
| O | 39.83 | ± 8.11 | 1.54 |

Tabla 14: Promedio del porcentaje atómico de los cationes, normalizados respecto al porcentaje atómico de bario (Ba)

Tomando en consideración que el oxígeno presenta un error de 20.36% , es posible inferir que la composición implícita es: $Ba(Yb_{0.38}In_{0.10}Sn_{0.42}Pb_{0.10})O_{2.75}$.

Así mismo, el átomo de oxígeno, no presenta una relación estequiométrica para estabilizar la relación de cargas en la estructura cristalina.

–Muestra 5A3, fase poliédrica

En la tabla 15, se observa el análisis estadístico realizado a los cristales poliédricos expuestos en las micrografías de las muestras 5A3.

| Composición: % de peso atómico | % peso | O²⁻ | Cu²⁺ | In³⁺ | Sn⁴⁺ | Ba²⁺ | Yb³⁺ | Pb⁴⁺ |
|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Promedio | X_m | 35.04 | 24.63 | 3.05 | 3.74 | 13.09 | 19.56 | 0.89 |
| Varianza | S² | 78.85 | 93.90 | 1.59 | 22.67 | 110.80 | 58.19 | 1.00 |
| Desviación Estándar | S | 8.88 | 9.69 | 1.26 | 4.76 | 10.53 | 7.63 | 1.00 |
| Var. Exp. | S²_m | 0.79 | 0.94 | 0.02 | 0.23 | 1.11 | 0.58 | 0.01 |
| Incertidumbre Típica | U_m | 0.89 | 0.97 | 0.13 | 0.48 | 1.05 | 0.76 | 0.10 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Relativa Exp. (%) | S_{rel.exp.} | 2.53 | 3.93 | 4.12 | 12.75 | 8.04 | 3.90 | 11.18 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Relativa del Equipo | S_{requisito} | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Incertidumbre Absoluta del Equipo | S_{abs} | 3.504 | 1.232 | 0.15 | 0.19 | 0.6544 | 0.978 | 0.045 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Combinada | U_c | 3.61 | 1.57 | 0.20 | 0.51 | 1.24 | 1.24 | 0.11 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Relativa Combinada (%) | U_{rc} | 10.32 | 6.36 | 6.48 | 13.69 | 9.47 | 6.34 | 12.24 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Expandida | U | 7.23 | 3.13 | 0.40 | 1.02 | 2.48 | 2.48 | 0.22 |
| Incertidumbre Expandida Relativa (%) | U_{rel.exp.} | 20.6 | 12.7 | 13.11 | 27.27 | 18.94 | 12.67 | 24.71 |

Tabla 15: Tratamiento estadístico aplicado al análisis cuantitativo por EDX, de la fase poliédrica, analizando en la muestra 100 puntos en diferentes granos de la muestra

Aplicando el criterio de la incertidumbre expandida relativa ($U_{rel. Exp.}$) proveniente de la desviación estándar (S), se determinó que no se encuentran los cationes In^{3+} , Sn^{4+} y Pb^{4+} , coincidiendo con la composiciones de Yb_2BaCuO_5 y $Yb_2Cu_2O_5$, identificadas por el método de Rietveld, en el refinamiento hecho al patrón de DRX, y además coincide, con el patrón de difracción obtenido de la DRX-AR; la ambigüedad en la distinción de estas fases se encuentra justificada en los valores de la varianza, reflejados en la tabla 15, para los cationes de Cu^{2+} y Ba^{2+} .

-Muestra 8a fase gris

En la tabla 16, se presenta el análisis estadístico realizado a la muestra 8a fase gris; este análisis se basa en el tratamiento estadístico de setenta valores independientes, considerando $K= 2$, donde K , es el factor de cobertura.

| Composición: % de peso atómico | % peso | O ²⁻ | Cu ²⁺ | In ³⁺ | Sn ⁴⁺ | Ba ²⁺ | Yb ³⁺ | Pb ⁴⁺ |
|---|-----------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| promedio | X _m | 38.41 | 3.93 | 1.82 | 12.90 | 33.31 | 9.53 | 0.10 |
| varianza | S ² | 5.95 | 13.32 | 0.14 | 1.23 | 5.11 | 0.71 | 0.04 |
| Desviación Estándar | S | 2.44 | 3.65 | 0.37 | 1.11 | 2.26 | 0.84 | 0.21 |
| Var. Exp. | S ² _m | 0.08 | 0.19 | 0.00 | 0.02 | 0.07 | 0.01 | 0.00 |
| Incertidumbre Típica | U _m | 0.29 | 0.44 | 0.04 | 0.13 | 0.27 | 0.10 | 0.03 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Relativa Experimental (%) | S _{rexp.} | 0.76 | 11.11 | 2.46 | 1.03 | 0.81 | 1.05 | 25.88 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Relativa del Equipo | S _{requisito} | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Incertidumbre Absoluta del Equipo | S _{abs} | 3.84 | 0.20 | 0.09 | 0.65 | 1.67 | 0.48 | 0.00 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Combinada | U _c | 3.85 | 0.48 | 0.10 | 0.66 | 1.69 | 0.49 | 0.03 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Relativa Combinada (%) | U _{rc} | 10.03 | 12.18 | 5.57 | 5.10 | 5.07 | 5.11 | 26.35 |
| | | | | | | | | |
| Incertidumbre Expandida | U | 7.70 | 0.96 | 0.20 | 1.32 | 3.37 | 0.97 | 0.05 |
| Incertidumbre Expandida Relativa (%) | U _{rel. exp.} | 20.02 | 24.37 | 11.1 | 10.21 | 10.13 | 10.22 | 52.70 |

Tabla 16: Tratamiento estadístico aplicado al análisis cuantitativo por EDX, de la fase gris en la muestra 8a, analizando 70 puntos

En la tabla 16, se evidencia que dos de los cationes analizados (Cu²⁺ y Pb⁴⁺) no aparecen en la composición, de manera significativa, y se discriminó su participación como componentes de esta fase siguiendo los criterios empleados en la muestra 5A3.

De ahí que, se deduce, la composición de esta fase es Ba(Yb_{0.28}In_{0.05}Sn_{0.38})O_{2.27}, normalizando la composición con respecto al átomo de Ba²⁺.

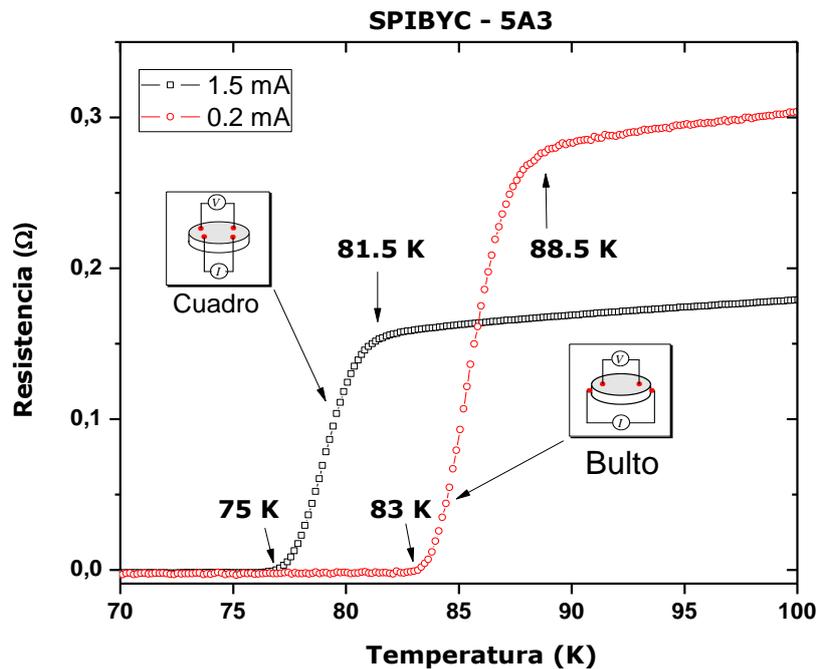
Así mismo, la composición de la fase oscura es óxido de cobre.

4.7. Mediciones: Eléctricas y Magnéticas

4.7.1. Mediciones Eléctricas

En este apartado son presentados los estudios realizados a las muestras SPIBYC-5A3, 7x y 8a, para determinar la temperatura crítica (T_c) a la que el material de estudio se comporta como superconductor.

-SPIBYC-5A3

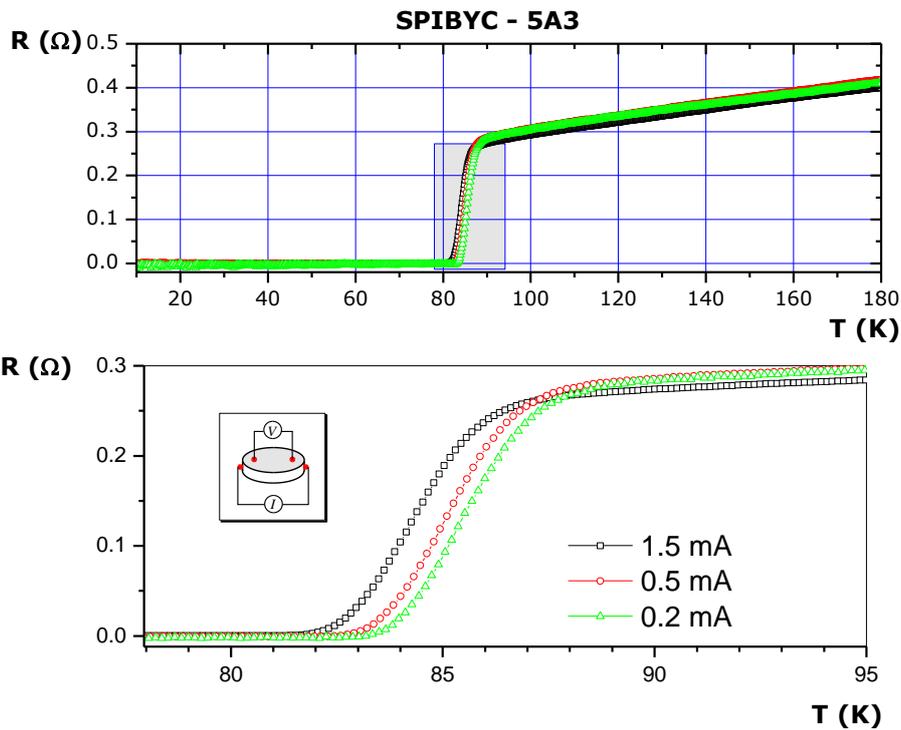


Gráfica 3: Gráfica de resistencia (R), calculada para la muestra 5A3, en función de la temperatura (T), aplicando una corriente de 0.2 mA, señalando las diferentes temperaturas críticas (T_c) que se obtienen dependiendo de la configuración utilizada (bulto y cuadro)

En la gráfica 3, se observa el efecto producido en la resistencia eléctrica, al utilizar dos diferentes configuraciones de los contactos (cuadro y bulto) presentando un comportamiento metálico al disminuir la resistencia al paso de una corriente $I = 0.2$ mA, a medida que desciende la temperatura para ambas configuraciones; la diferencia se presenta en el punto de inflexión de las curvas y de la temperatura en la que la resistencia eléctrica es cero, $R = 0$ (Gacía-Vazquez V., Pérez-Amaro, N., Canizo-Cabrera, A., Cumplido-Espíndola, B., Martínez-Hernández, R. y Abarca-Ramirez, M.A, 2001)³⁵.

De tal manera que, la transición al estado superconductor se ve favorecida cuando la medición se realizó en bulto, presentando una T_c , inicial de 88.5 K, con una caída de la resistencia, rápida, llegando a $R=0$, en 83 K, con una diferencia entre la temperatura de inicio y la temperatura en la que $R=0$ (ΔT) de $\Delta T=3.5$ K.

En la configuración de cuadro, la T_c , de inicio es de 81.5 K, teniendo una $R=0$ en 75 K, con un $\Delta T=6.5$ K.



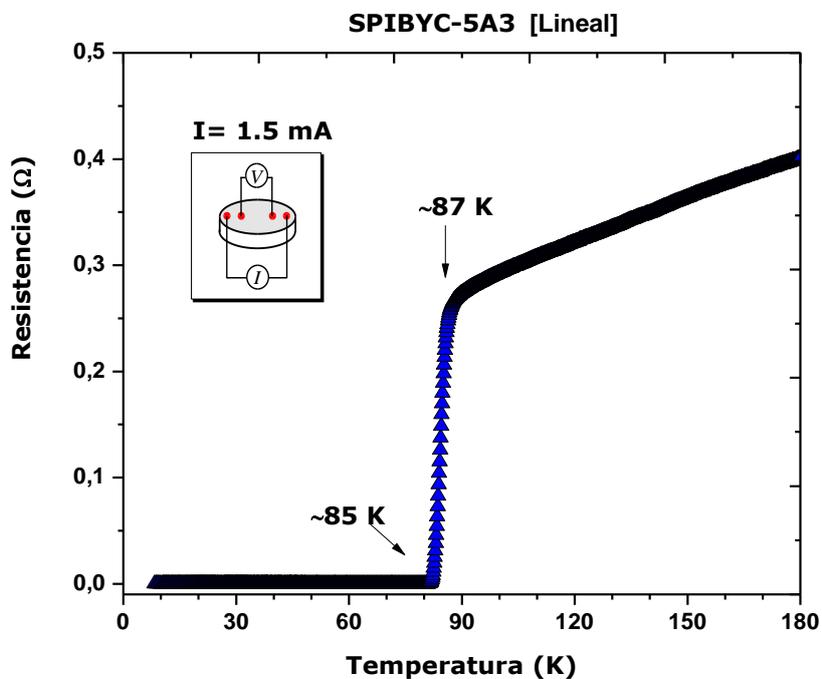
Gráfica 4: Variaciones de T_c , al aplicar diferente intensidad de corriente

En la gráfica 4, se muestra que los valores de T_c , disminuyen a medida que se incrementa el paso de la corriente, de 0.2, 0.5 y 1.5 mA; ello se atribuye al efecto Joule, de calentamiento. Sin embargo, otros efectos de corriente inducida que cumplen con la ley de Lenz, también pueden ocasionarlo (García-Vazquez, et. al., 2001)³⁵. Si la corriente aplicada es de 0.2 mA, se obtienen los mejores valores de transición de temperatura al estado superconductor con $R=0$ a una T_c de 83 K.

| Corriente (mA) | Tc (cero) (Kelvin) | Tc (inicio) (Kelvin) | ΔT_c (Kelvin) |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0.2 | 83.0 | 88.5 | 5.5 |
| 0.5 | 82.3 | 88. | 6.3 |
| 1.5 | 81.5 | 75 | 6.5 |

Tabla 18: Variaciones de Tc, dependiendo de la corriente aplicada para la muestra 5A3; las letras en negritas resaltan los mejores valores

Por otra parte, una configuración lineal de los contactos, generó los mejores valores en el intervalo de caída de la resistencia a cero, como muestra la gráfica 5.

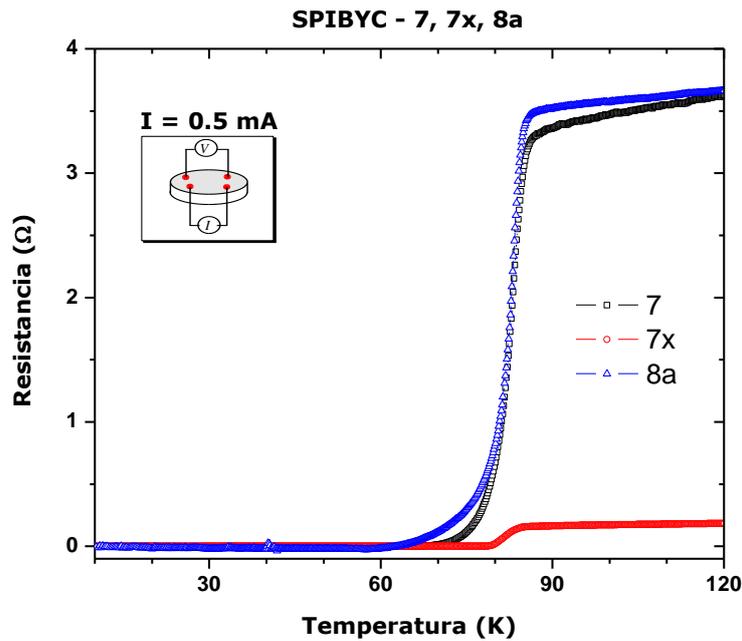


Gráfica 5: Comportamiento de la resistencia en la muestra 5A3, con una configuración lineal de los contactos, aplicando una corriente de 1.5 mA

En la gráfica 5, se aprecia el comportamiento superconductor típico de los materiales metálicos. Al presentar una caída en la resistencia de ~87 a ~85 K, de manera abrupta, con un $\Delta T = 2$ K, para alcanzar la resistencia cero.

-SPIBYC-7, 7x y 8a

En la gráfica 6, se observa el comportamiento presentado por las muestras 7, 7x y 8a, cuando se disminuye la temperatura y se aplica una corriente de 0.5 mA; presentan un comportamiento superconductor a diferentes temperatura crítica (T_c). Los detalles de las temperaturas críticas se muestran en el apéndice AV.



Gráfica 6: Comparación de la resistencia en función de la temperatura (R vs T) para las muestras 7, 7x y 8a, con una configuración de cuadro y aplicando una corriente de 0.5 mA

La tabla 19, es un resumen de las propiedades eléctricas, para las diferentes muestras, considerando que los datos en negritas se presentan como los mejores valores obtenidos –definen la más alta T_c y el valor más bajo en la transición.

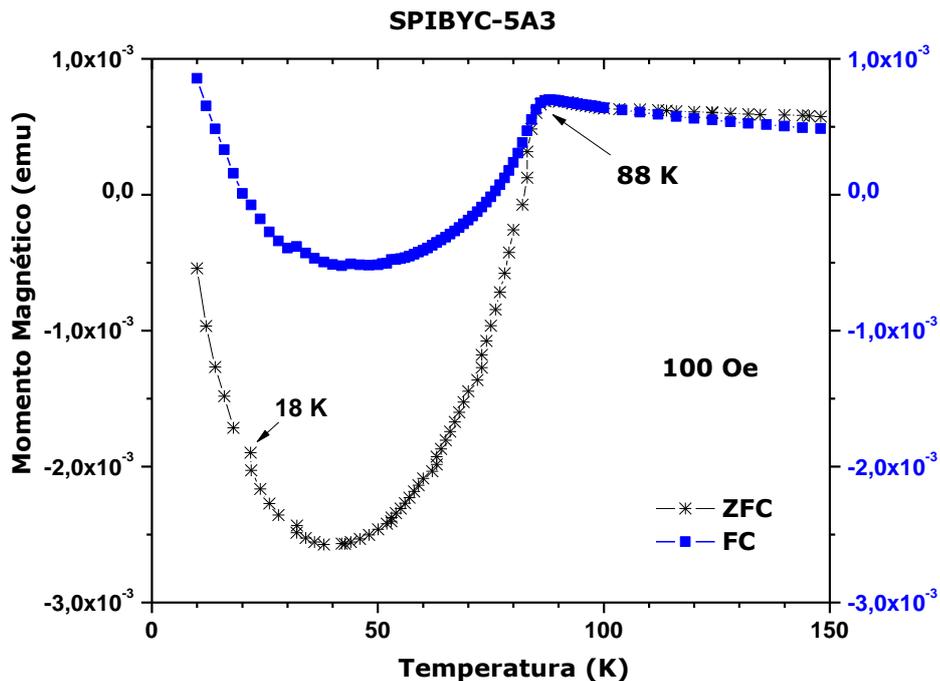
| Nombre de la Muestra | T_c (cero) | T_c (inicio) | ΔT_c (Kelvin) | Corriente (mA) | Configuración de Contacto |
|----------------------|--------------|----------------|-----------------------|----------------|---------------------------|
| SPIBYC-5A3 | 85.0 | 87.0 | 2.0 | 1.5 | Lineal |
| SPIBYC-7 | 69.0 | 86.0 | 17.0 | 0.5 | Cuadro |
| SPIBYC-7x | 78.5 | 85.0 | 6.5 | 0.5 | Cuadro |
| SPIBYC-8a | 63.0 | 86.0 | 23.0 | 0.5 | Cuadro |

Tabla 19: Comparación de los resultados obtenidos para las muestras SPIBYC-5A3, SPIBYC-7, SPIBYC-7x y SPIBYC-8a, con configuraciones de contactos lineales y cuadro

4.7.2. Mediciones Magnéticas

En esta sección se discuten las propiedades magnéticas de las muestras 5A3 y 8a, en presencia y ausencia de un campo magnético (FC y ZFC) respectivamente.

–SPIBYC-5A3

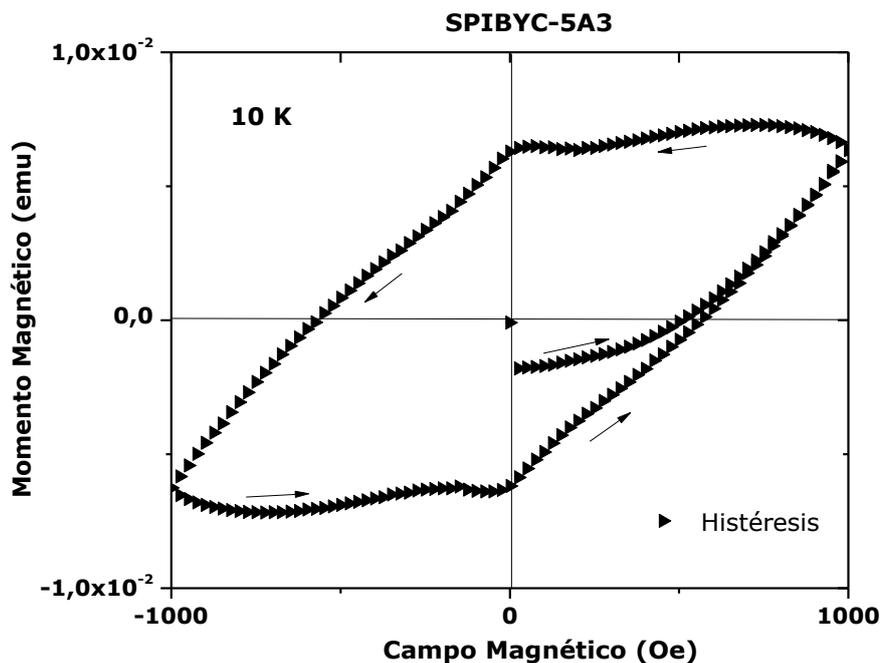


Gráfica 7: En esta gráfica se observa el comportamiento que presenta la muestra 5A3, cuando se le disminuye la temperatura en presencia y en ausencia de un campo magnético ($H= 100$ Oe), FC y ZFC respectivamente

En la gráfica 7, se observa que la muestra 5A3, presenta momentos magnéticos positivos del orden de 5×10^{-4} emu; a medida que la temperatura disminuye el flujo aumenta de 0.2 a 0.3 unidades, y en el mismo orden de magnitud, el comportamiento es apreciable para FC y ZFC. Dicho comportamiento se pierde al llegar a una temperatura de 88 K, en donde existe un punto de inflexión en ambas curvas, y se empiezan a registrar momentos magnéticos negativos a una temperatura de ~ 76 K, en el caso de FC y de ~ 83 K para ZFC; en ZFC la respuesta diamagnética es significativa, dando así la respuesta de que el material es superconductor. De esta manera, se comprueba que la muestra 5A3, presenta un cambio en sus propiedades físicas (eléctricas y magnéticas) entre 85 y 88 K.

De tal manera, la tendencia diamagnética se ve afectada cuando la temperatura disminuye a un valor aproximado de 50 K, para FC y ZFC, en donde se observa un incremento constante del momento magnético hasta en aproximadamente 10 K; esto es ocasionado por la presencia de las fases con propiedades magnéticas $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ (Tagaya, et al., 2000)⁴⁴. Tagaya publicó que la fase $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$, presenta un aumento en la susceptibilidad magnética en alrededor de los 18 K. La señal de superconductividad (SC), se aprecia en las gráficas AV-1 a AV-4, del apéndice V, para FC y ZFC.

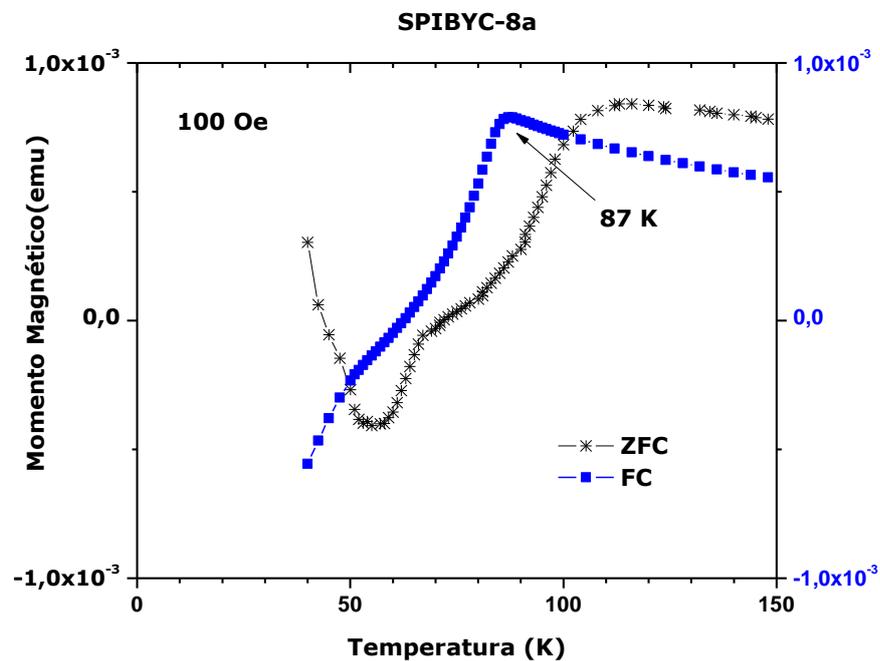
En la gráfica 8, se observa el comportamiento que presenta la muestra cuando se le aplicó un campo magnético de -1000 a 1000 Oe, a 10 K, lo cual se entiende como el flujo de campo magnético retenido por la muestra al estar sometida a un flujo variado de -1000 a 1000 Oe, manteniendo la $T \ll T_c$.



Gráfica 8: Curva de histéresis

En la gráfica 8, se muestra la respuesta típica, de los materiales superconductores tipo II, en este caso la simetría de la curva se ve alterada, probablemente, por la presencia de las fases no superconductoras, identificadas en el refinamiento Rietvelt al patrón de difracción de rayos X.

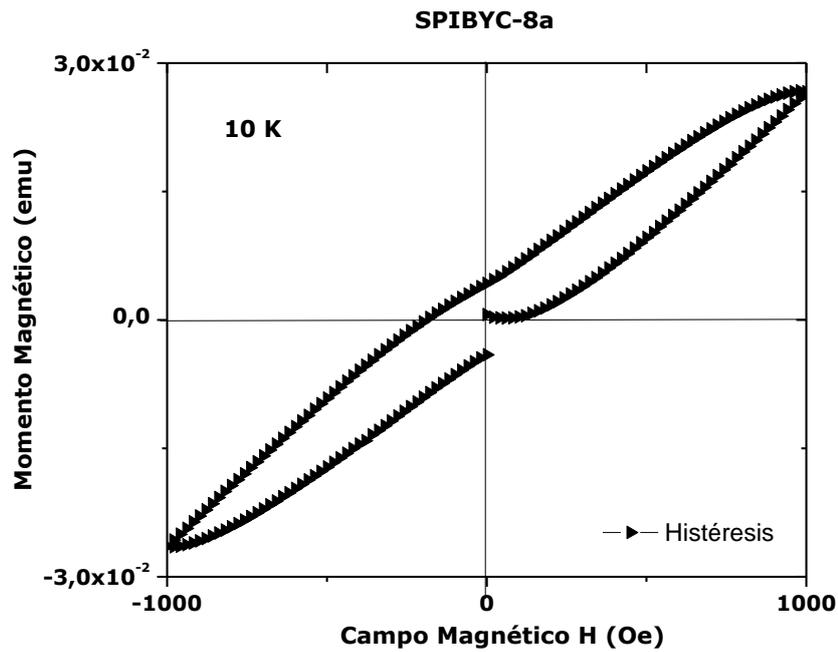
-SPIBYC-8a



Gráfica 9: Comportamiento de la muestra 8a, con disminución de la temperatura en presencia y en ausencia de un campo magnético ($H=100$ Oe), FC y ZFC respectivamente

La gráfica 9, muestra un diamagnetismo propio de los materiales superconductores, alrededor de los 87 K, similar a la temperatura de transición en las mediciones eléctricas, tabla 19.

Al tratarse de una muestra policristalina (micrografías, figura 42) con morfologías no definidas y traslape en las señales de difracción de rayos X (DRX) no es posible conocer con precisión a qué fase correspondió esta propiedad. Por DRX (p. 59) se resaltó la ausencia de la fase paramagnética $\text{Cu}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$ (Murasik et al., 1990)⁴⁶ y en esta gráfica 9, a FC, no se observó el aumento en M , como en el caso de la muestra 5A3, gráfica 7. Sin embargo, a ZFC el comportamiento paramagnético se detectó en ~ 50 K.



En la gráfica 10, puede observarse que el flujo residual es menor al presentado por la muestra 5A3; confirmando que la fase $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, contribuye al paramagnetismo de la muestra 5A3.

| | |
|------------------------|-----------|
| CAPÍTULO 5..... | 84 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 84 |

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

Empleando el método de reacción en estado sólido se favoreció la formación de una fase cristalina de composición $\text{Ba}(\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.10}\text{Sn}_{0.42}\text{Pb}_{0.10})\text{O}_{2.75}$, que presentó propiedades superconductoras, isoestructural al compuesto $\text{BaTb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$.

Por MEB, EDX y refinamiento Rietveld, se correlacionaron cinco diferentes microestructuras con su composición química y se asoció a la morfología cúbica como responsable de las propiedades superconductoras. Ésta conservó una proporción del 43.58 %, respecto al resto de las fases identificadas.

En toda la serie de muestras que se prepararon, la etiquetada 5A3, alcanzó un máximo de $T_c = 85$ K, aplicando una corriente de 1.5 mA, la cual, fue la temperatura crítica más alta.

Los estudios de las propiedades magnéticas ZFC y FC, confirmaron que la temperatura de transición del estado SC (diamagnetismo perfecto) se manifestó a $T = \sim 88$ K. Por otro lado, el comportamiento magnético es asociado a los materiales SC tipo II, presentando distorsiones ocasionadas por la presencia de las fases paramagnéticas y antiferromagnética de los compuestos $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ e $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ respectivamente.

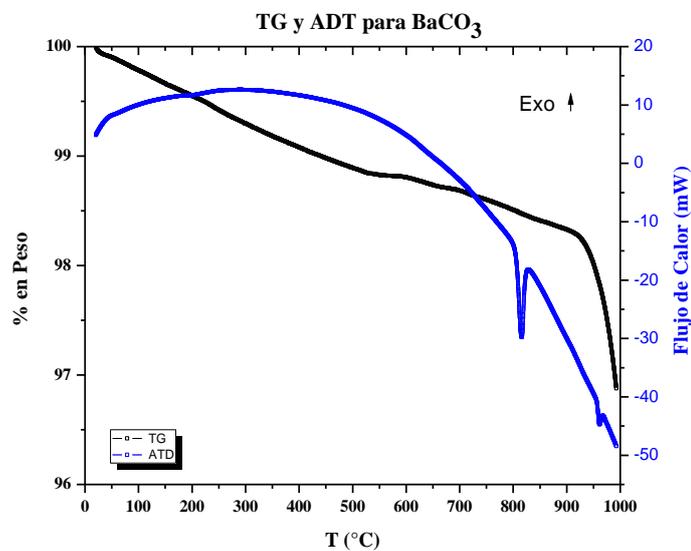
Finalmente cuando la temperatura alcanzó 1000 °C, se observó una descomposición de la fase $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, y se formaron nuevas fases conservando el comportamiento SC.

| | |
|---|-----------|
| APÉNDICE | 85 |
| I) TERMOGRAMAS | 85 |
| II) MICROGRAFÍAS..... | 85 |
| III) MICROANÁLISIS CUANTITATIVO..... | 86 |
| IV) CURVAS DE RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (R vs. T) | 87 |
| V) CURVAS DE MOMENTO MAGNÉTICO, M, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, T, Y EL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, H: (M vs T) Y (M vs H). | 89 |
| VI) EXPOSICIONES EN CONGRESOS..... | 91 |
| REFERENCIAS | 92 |

Apéndice

I) Termogramas

En la gráfica AI, se muestra el termograma acoplado con el análisis térmico diferencial, para el reactivo BaCO_3 ; Se observó un proceso endotérmico entre 804 y 830 °C, presentando pérdidas no mayores al 2 %, en peso, en los 920 °C. A los 950 °C, se presenta otro pico endotérmico de menor intensidad, posiblemente ocasionado por cambios de fase cristalina.

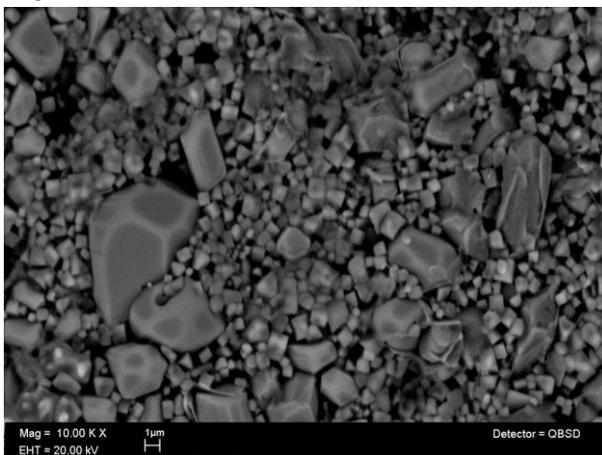


Gráfica AI: Análisis TG y ATD.

II) Micrografías

Micrografías de las muestras 7b y 7x amplificadas 10. 000 KX

7b.



7x

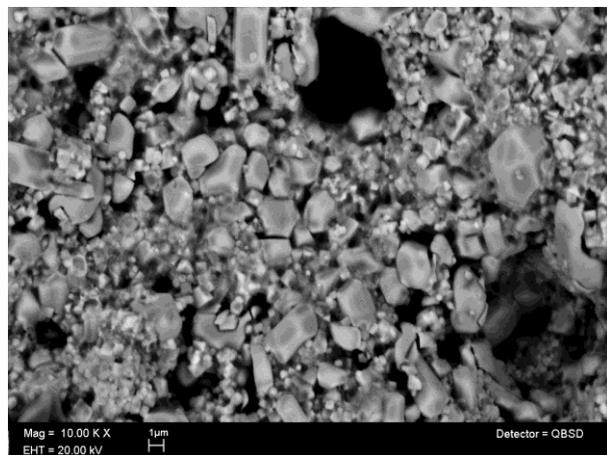


Figura AI: Micrografías de muestras a) 7b y b) 7x

III) Microanálisis Cuantitativo

Análisis Estadístico

–Promedio o Media Aritmética (\bar{q}):

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k$$

–Varianza (S^2):

$$S^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2$$

–Desviación Típica o Estándar (S):

$$S(q_k) = + \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}$$

–Varianza Experimental de la Media (S_m):

$$S_m^2(\bar{q}) = \frac{S^2(q_k)}{n}$$

–Incertidumbre Típica o Desviación Estándar de la Media (S_m):

$$\sigma_m = S_m = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}{n(n-1)}}$$

–Incertidumbre Relativa Experimental (%)

$$S_{\text{exp.}} = U_m * n / X_m$$

–Incertidumbre Combinada:

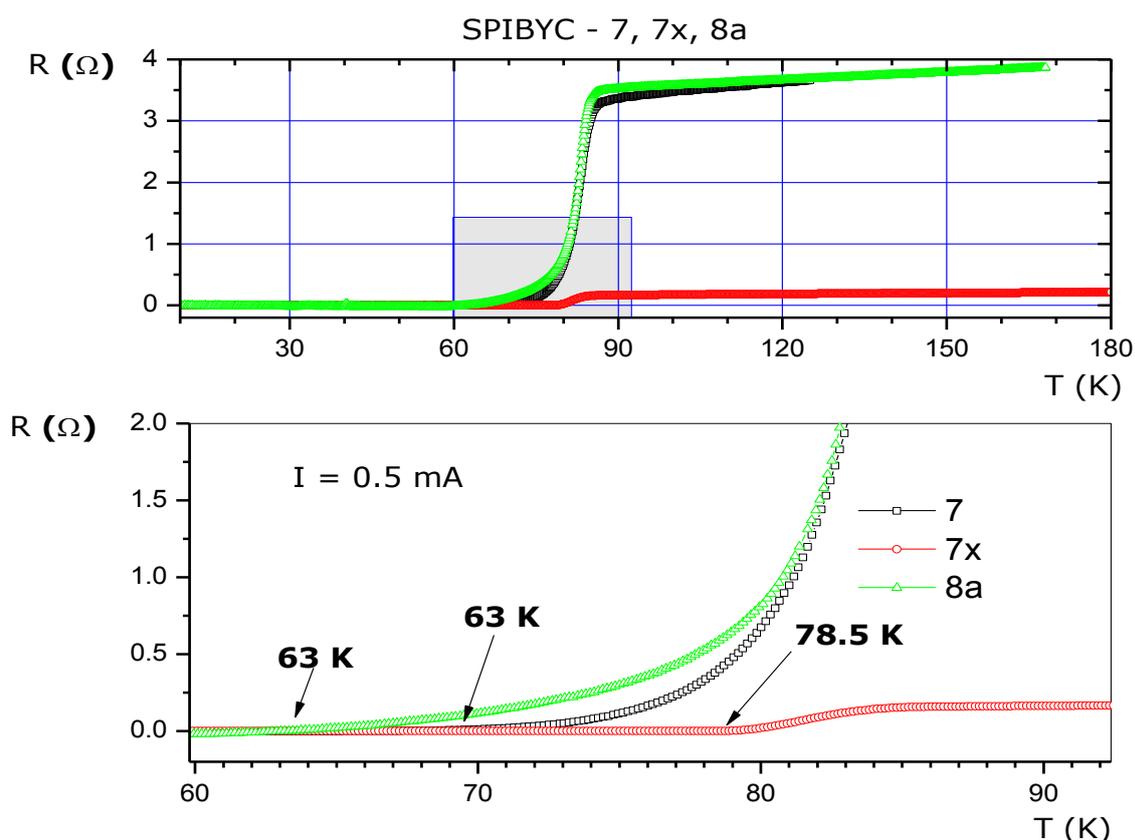
$$\sigma_c = U_c = \sqrt{\sigma_{\text{experimental}}^2 + \sigma_{\text{equipo}}^2}$$

–Incertidumbre Expandida

$$U = K * U_c \text{ donde } K=2$$

IV) Curvas de Resistencia en Función de la Temperatura (R vs. T)

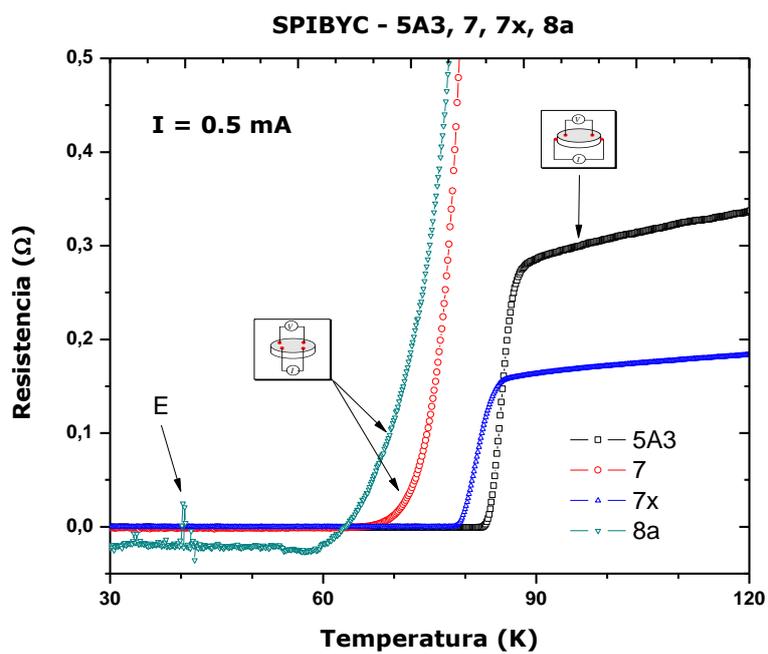
En la gráfica AIV-1, hace un comparativo de las diferentes temperaturas críticas a las que las muestras 7, 7x y 8a, presentan un cambio hacia el estado superconductor. Estas pruebas se efectuaron aplicando una corriente de 0.5 mA, con una configuración en cuadro.



Gráfica AIV-1: Resistencia en función de la temperatura (R vs T).

En la gráfica AIV-2, se comparan la muestra 5A3 con el comportamiento observado para las muestras 7, 7x y 8a; pudo observarse que éstas presentan un comportamiento metálico.

En las muestras 7 y 8a se presentan mayores valores de resistencia y ΔT , para llegar a $R = 0$, a diferencia de las muestras 5A3 y 7x, que muestran valores de resistencia mucho más bajos y aumentos en la temperatura crítica.



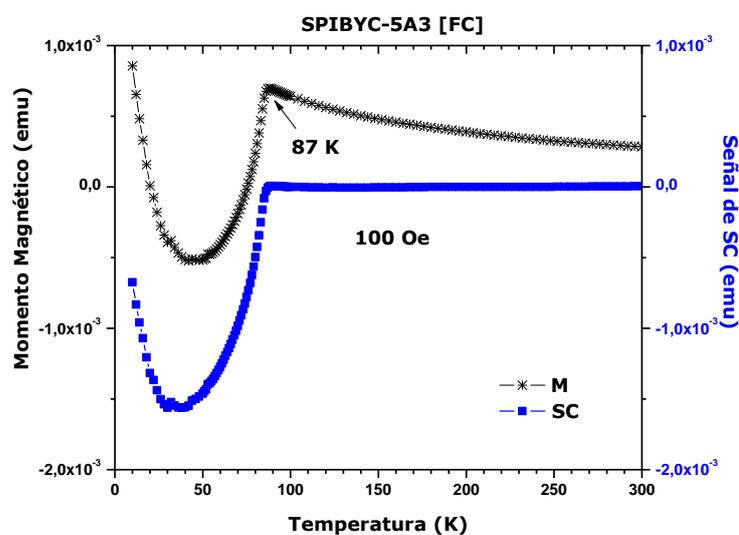
Gráfica AIV-2: Resistencia en función de la temperatura (R vs T)

V) Curvas de momento magnético, M , en Función de la temperatura, T , y el campo magnético aplicado, H : (M vs T) y (M vs H).

En las siguientes gráficas, AV-1 a AV-8, puede observarse el comportamiento magnético de las muestras 5A3 y 8a, a FC y ZFC.

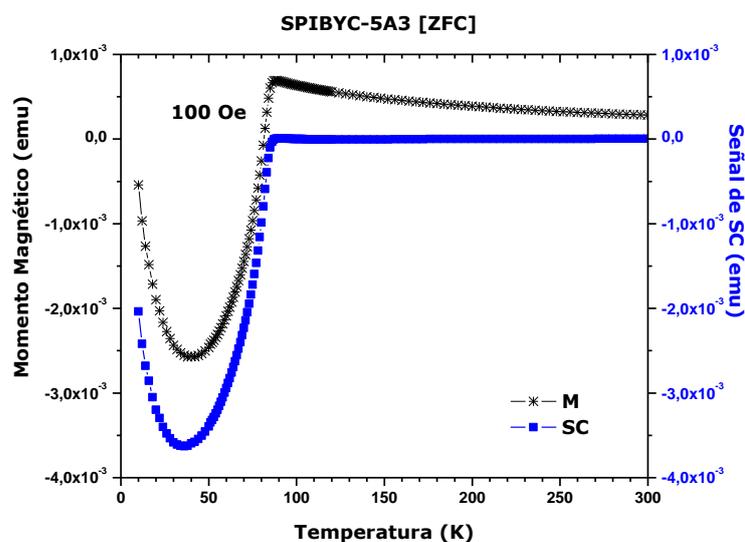
SPIBYC-5A3

-FC



Gráfica AV-1: Momento magnético en función de la temperatura (M vs T)

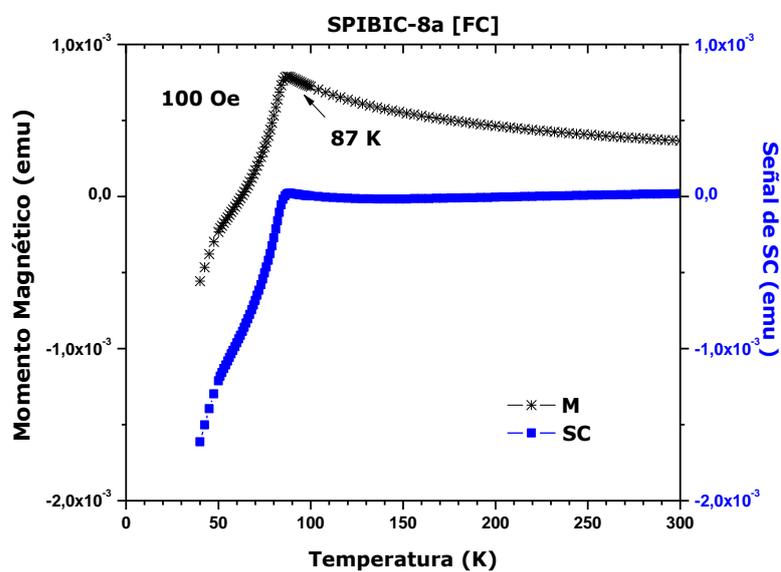
-ZFC



Gráfica AV-2: Momento magnético en función de la temperatura (M vs T)

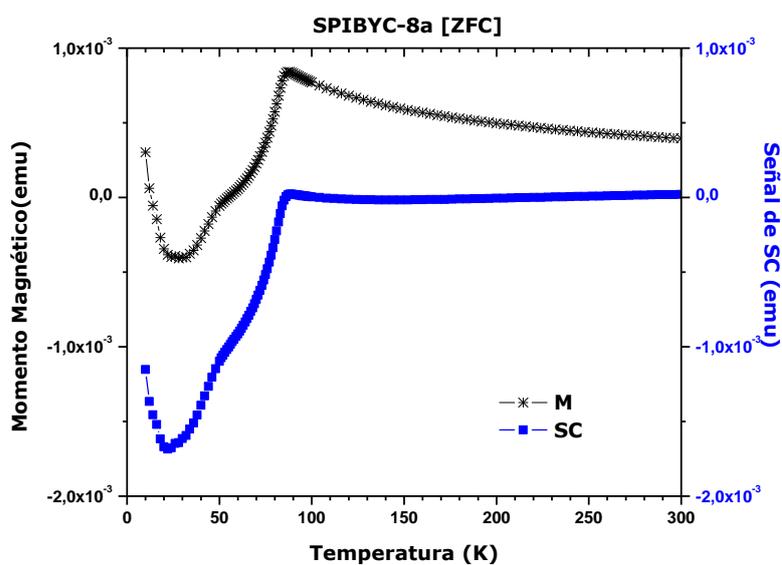
SPIBYC-8a

-FC



Gráfica AV-3: Momento magnético en función de la temperatura (M vs T)

-ZFC



Gráfica AV-4: Momento magnético en función de la temperatura (M vs T)

VI) Exposiciones en Congresos

- Síntesis Por Reacción en Estado Sólido del Superconductor $(Sn_{1.0}Pb_{0.4}In_{0.6})Ba_4Tm_5Cu_7O_{20+}$ sustituyendo el catión Tm por Yb . J. Martínez^{a, b}, E. Chavira^b, V. García-Vázquez^c, L. Baños^b, O. Novelo^b, E. Fragoso-Israel^b. ^aFacultad de Química, Cd. Universitaria, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D. F. MÉXICO. ^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 30-760, 04510 México, D. F. MÉXICO. ^c IF-LRT, BUAP, AP J-48,72570 Puebla, Pue., MÉXICO. VI encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia, León, Guanajuato, México. 19 – 21 de Agosto del 2009.
- Síntesis en Estado Sólido del Cerámico Superconductor de $(Sn,Pb,In):Ba:Yb:Cu:$ y su Caracterización. J. Martínez^{1, 2}, E. Chavira², V. García³, L. Baños², E. Marinero⁴, M. Nishioka⁴, O. Novelo², E. Fregoso-Israel², M. Suchomel⁵. ¹Facultad de Química, UNAM, México D. F. MÉXICO, ²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, 04510 México, D. F. MÉXICO, ³IF-LRT, BUAP, AP J-48,72570 Puebla, Pue., MÉXICO. ⁴Hitachi Global Storage Technologies 3404 Yerba Buena Road San José. CA 95135. ⁵Advanced Photon Source Argonne National Laboratory 9700 S. Cass Ave. Bldg. 433/D006. VII encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia, León, Guanajuato, México. 26 - 28 de Mayo del 2010.
- New Superconductor With Cubic Structure, $T_c = 88$ K. J. Martínez^{1, 2}, E. Chavira², E. E. Marinero³, M. Nishioka³, V. García-Vázquez⁴, I. Rosales², O. Novelo², E. Fregoso-Israel², M. Suchomel⁵. ¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F. MÉXICO, ²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, 04510 México, D. F. MÉXICO, ³Hitachi Global Storage Technologies 3404 Yerba Buena Road San José. CA 95135, USA. ⁴IF-LRT, BUAP, AP J-48,72570 Puebla, Pue., MÉXICO. ⁵Advanced Photon Source Argonne National Laboratory 9700 S. Cass Ave. Bldg. 433/D006,USA. Symposium No. 19, Solid State Chemistry of Inorganic Materials of the XIX International Materials Research Congress held in Cancún, Quintanarro, México. August 15 – 19, 2010.
- Non-Cuprate Superconductor with Cubic Structure and $T_c = 85$ K. J.M. ESTRADA, E. CHAVIRA, I. ROSALES, O. NOVELO, E. FREGOSO, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México, E.E. MARINERO, M. NISHIOKA, Hitachi GST San Jose Research Center, 3404 Yerba Buena Rd, San Jose, CA 95135, USA. , V. GARCIAVAZQUEZ, Instituto de Física, Benemerita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México., M. SUCHOMEL, Argonne National Laboratory, 9700 Cass Ave., Argonne, IL 60439-4856, USA. Session Z25 DCMP: Novel Superconductors II D166 APS March Meeting 2011 , held in Dallas, Texas, EU, March 20 – 25, 2011.

Referencias

1. Type 2 Superconductors, (14 de marzo, 2008) Recuperado el 17 de octubre de 2010, de http://www.superconductors.org/185k_pat.htm
2. Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica A*. 32 (1976) 751.
3. Resnick, R., Halliday, D., y Kennet S. K., Física, Continental, S. A. de C.V., 4^{ta} Ed., sexta reimpresión (1999).
4. Gavalier J.R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K. *Appl. Phys. Lett.*, 23 (1973).
5. Bednorz, J.G. y Müller, K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Physics. B-Condensed Matter*, 64 (1986) 189-193.
6. Ching-Wu C. P. The discovery and physics of superconductivity above 100 K. *AIP Conf. Proc.* 169 (1988) 220-240.
7. Ihara, H., Hirabayashi, M., Tanino, H., Tokiwa, K., Ozawa, H., Akahama Y. y Kawamura, H. "The Resistivity measurements of *Hg-Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+x}* and *Hg-Ba₂Ca₃Cu₄O_{10+x}* Superconductors under high pressure". *Japaneses Journal of Appiel Physics*, 32 (1993) L1732 – L1734.
8. Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. y Hosono, H. Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05-0.12) with T_c = 26 K, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3296-3297.
9. Type 2 superconductor (Recuperado el 19 de octubre de 2010) De <http://www.superconductors.org/Type2.htm>
10. Hanzen M. R., Perovskitas, Universidad de Medellin, Investigación en ciencias, 143 años (1988) 46-54.
11. Bennemann, K. H. y Ketterson, J. B. Superconductivity conventional and unconventional superconductors, Edit. Springer, (2008). pp 850
12. Kim, D. C., Baranov, A. N., Kim, J. S., Kang, H. R., Kim, B. J., Kim, Y. C., Pshirkov, J. S., Antipov, E. V., Superconductivity of Ba_{1-x}K_xBiO₃ (0.35 < x < 1) Synthesized by the High Pressure and High Temperature Technique, *Journal of Superconductivity*, 15 (2002) 331-334.
13. Shiyou, Pei, Jorgensen, J. D., Dabrowski, B., Hinks, D.G., Richards, D. R., y Mitchell, A. W., Structural phase diagram of the Ba_{1-x}K_xBiO₃ system, *Physical Review B*, 41 (1990) 4126-4141.
14. Hong, J., Kumada, N., Yonesaki, Y., Takei, T., Kinomura, N., Yashima, M., Azuma, M., Oka, K. y Shimakawa, Y. Hydrothermal Sythesis of a New Double Perovskite Type Bismuthate (Ba_{0.75}K_{0.14}H_{0.11})BiO₃.nH₂O, *Japaneses Journal of Appiel Physics*, 48 (2009) 010216-1-3.
15. Ekimov, E. A., Sidorov, V. A., Bauer E. D., Mel'nik, N. N., Curro, N. J., Thompson, J. D. y Stishov, S. M. Superconductivity in diamond. *Nature*, 428 (2004) 542-546.
16. Ganin, A. Y., Takabayashi, Y., Khimyak, Y., Margadonna, Z., Tamai, S. A., Rosseinsky, M. J. y Prassides, K. Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system. *Nature Materials*, 7 (2008) 367-371.
17. Hawley. Diccionario de química y de productos químicos, Omega S.A. (1993).
18. West, A., Solid State Chemistry and its applications, Ed. John Wiley y Sons, New York (1984).
19. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Principios de análisis instrumental, Mc. Graw Hill, 5^{ta} Ed. (2001) pp. 864 – 872.
20. Bosch-Giral, P., Lara Corona, V. H. Difracción y fluorescencia de rayos-x para químicos, materiales policristalinos. IIM, unam. México D.F.
21. Costa, J. y López, F. Interacción electromagnética: teoría clásica, Reverté S.A. España (2007) p.p. 424, 429.
22. Technical description (Recuperado 20 de octubre de 2010) De <http://11bm.xor.aps.anl.gov/description.html#perform>
23. Rietvel, H. M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.*, 22 (1967) 151-152
24. Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF versión 2006 Laboratotio Leon Brrillouin (CEACNRS), France.
25. Lozano G. A. D., Estudio estructural y magnético de Perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio, tesis de doctorado en ciencias químicas. Universidad de la Laguna (septiembre, 2003).
26. Pomés H. R., Análisis cuantitativo de fases usando difracción de rayos X, Ed. Spectramex, S.A. de C.V., Edo. México, Mayo (1997).

-
27. Mancera G., Amaya, E. Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos, UNAM, (2009).
 28. Tipler, P. A., Física para la Ciencia y la Tecnología, Ed. Reverte, S.A, Vol. 2, 4^{ta} Ed., (1999) pp. 847-850.
 29. Krabbes G., Fuchs, G., Canders, W. R., May, H. y Palka, R. High Temperature Superconductor Bulk Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA, (2006), 3.
 30. Smart, L. y Moore, E., Química del estado sólido una introducción, Addison-Wesley Iberoamericana (1985) pp. 243-245.
 31. Kini A.M., Shueter, J.A., Word, B. H., Geiser, U. y Wang, H. H., Synth. Mat. 120 (2001) 713.
 32. Kittel C., Introducción a la física del estado sólido, Reverté, S.A. (1995), pp. 384-386, 411.
 33. TA Instruments TGA. (Recuperado 17 de octubre de 2010). De <http://www.mapageweb.umontreal.ca/zhuj/instruments/index.htm>
 34. Image gallery (Recuperado 19 de octubre de 2010). De <http://11bm.xor.aps.anl.gov/photos.html>
 35. Gacia-Vazquez V., Pérez-Amaro, N., Canizo-Cabrera, A., Cumplido-Espíndola, B., Martínez-Hernández, R. y Abarca-Ramirez, M.A. Selected error sources in resistance measurements on superconductors. Rev. Sci. Instrum, 72 (2001) 3332-3339.
 36. Vibrating simple magnetometer. (Recuperado 17 de octubre de 2010). De http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/vsmappnote_5-09.pdf
 37. Speakman, S. A., Richardson, J. W., Mitchell, B. J. y Misture, S. T., In-situ diffraction study of Ba₂In₂O₅, Solid State Ionics, 149 (2002) 247-459.
 38. Goodenough J. B., Oxide-ion conductors by design, Nature, 404 (2000).
 39. Le Bail, A., Duroy, H. y Fourquet, J.L. Whole pattern decomposition. *Materials Reserch Bulletin*, 23 (1988) 447 – 452.
 40. Thompson, P., Cox, D.E. y Hastings, J.B., Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃, *J. Appl. Cryst*, 20 (1987) 79-83.
 41. Wittmann U., Rauser, G. y Kemmler-Sack, S., *Z.Anorganische und Allgemeine Chemie*, 482 (1981) 143-153.
 42. Goodenough, J. B., Ruiz-Díaz, J. E. y Zhen, Y. S. Oxide-ion conduction in Ba₂In₂O₅ and Ba₃In₂MO₈ (M = Ce, Hf, or Zr). *Solid State ionics*, 44 (1990) 21-31
 43. Ozturk K., Celik, S. y Cansiz, A. Determination of levitation force and pinning properties of (Sm₁₂₃)_{1-x}(Yb₂₁₁)_x bulk superconductor depending on Yb₂₁₁ doping ratio, *Physica Status Solidi A*, 1-7 (2009).
 44. Tagaya, K, Yokoo, T. Magnetic properties of R₂BaCuO₅ (R = Y, Gd, Yb), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 210 (2000) 203 – 207.
 45. Óxido de cobre (II). (Recuperado 17 de octubre de 2010). De http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobre_%28II%29
 46. Murasik, A., Fischer, P., Tro, R. y Bukowski, Z. Crystal structure refinement and magnetic ordering in R₂Cu₂O₅(R=Ho, Tm, Yb) compounds. *Solid State Communications*, 75 (1990), 785 – 788.
 47. Zmorayova K., Dikoa, P., SefWikova, M., Granadosb, X., Sandiumengeb, F. y Obradors, X., Oscillation of Y₂BaCuO₅ particle concentration in the melt-grown YBaCuO bulk superconductors, *Journal of Crystal Growth*, 270 (2004) 685 – 690.
 48. Nagashio, K., Kuribayashi, K. y Shiohara, Y. Direct Growth of REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE = Yb, Er, Y, Dy, Eu, Sm, Nd, and Pr) from undercooled melt using aero-acoustic levitator), *Acta Metallurgica et Materialia*, 49 (2001) 2557-2565.