



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“NUEVA ESTRUCTURA CÚBICA

$\text{Ba}(\text{Sn}_{0.36}\text{Yb}_{0.30}\text{In}_{0.20}\text{Pb}_{0.13}\text{Cu}_{0.13})\text{O}_{2.73 \pm \delta}$ , SU SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN”

T E S I S

Que para optar el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

Q. JOEL  
MARTÍNEZ ESTRADA

TUTOR PRINCIPAL:

Dra. Elizabeth Chavira Martínez  
Instituto de Investigaciones en Materiales-IIM-UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dr. José Ocotlán Flores Flores  
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico-CECADET-UNAM

Prof. Ernesto E. Marinero  
School of Materials and Electrical and Computer Engineering, Purdue University,  
USA.

MÉXICO, D. F. ENERO 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Jurado Asignado

Presidente: Dr. Raúl Escamilla Guerrero  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Primera Vocal: Dra. Elizabeth Chavira Martínez  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Segunda Vocal: Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán  
Instituto de Ciencias Nucleares

Tercer Vocal: Dr. José Jesús Carlos Quintanar  
Facultad de Ciencias

Secretario: Dr. Giovanni Alberto Carabalí Sandoval  
Instituto de Geofísica

## Xenizas

Soñando toda la vida, con los placeres mundanos, describiendo las páginas de mi diario, de mis sufrimientos y cansancios, la conversación conmigo mismo ha terminado.

En un lapso, totalmente demacrado, somnoliento regrese al pasado, mirándome entre recuerdos y descripciones de un desahuciado, hoy encontré la verdad, que siempre había buscado, he dado un paso más allá de mi conocimiento, probablemente he descubierto la esencia de la antigüedad de mi cuerpo. Y el diluvio de una fuerza que se llama pensamiento, se concentra nuevamente en un punto de este universo.

Nunca más contemplare un firmamento, nunca más envolveré mis sueños, ni obtendré de mí remordimientos, solamente sé que lo he logrado, construirme en otro espacio, en este día muchos renegarán de mí, muchos otros me dirán no te conocí, solamente les podré decir; que ahora me he olvidado de mí, ya no sufro como antes lo hacía, todo lo que yo busqué en los hombres únicamente lo encontré en las cenizas.

Carlos Pascual

Poeta de la Resignación

(Coloquio de la Consternación)

## **AGRADECIMIENTOS**

### **INSTITUCIONALES**

A la Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM

Al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales -PCeIM

Al Instituto de Investigaciones en Materiales- IIM-UNAM

Al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)

A Hitachi, San José Research Laboratory, 3403 Yerba Buena Road, San José, CA 95135, USA

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada de nivel maestría, durante el semestre 2012-II

Al Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP-2012) dentro del rubro de apoyo para estancias de investigación, por el apoyo otorgado para la realización de la estancia de investigación en el Instituto “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP, durante el periodo 9 de abril al 4 de mayo del 2012.

A los integrantes del comité tutor: tutor principal Dra. Elizabeth Chavira Martínez y comité tutor: Dr. Ocotlán Flores Flores y Prof. Ernesto E. Marinero; por sus aportaciones al proyecto y a mi formación profesional.

Al técnico Dr. Omar Novelo Peralta, por realizar las tomas de imagen mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

A la técnico Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino, por realizar la caracterización térmica de los materiales mediante Análisis Termogravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

A la técnico M. en C. Adriana Tejeda Cruz, por sus consejos en la operación del equipo de difracción de rayos X.

### **PERSONALES**

Al Dr. Valentín García Vázquez, por haberme dado la oportunidad de colaborar en las mediciones de propiedades eléctricas, realizadas a las muestras que se sintetizaron para el estudio en esta tesis, dentro de su laboratorio de Superconductividad y Magnetismo en el Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP. Del mismo modo a su equipo de trabajo: Abel Garzón-Román, Eder Esteban-Reyes y Diego Cuate-Gómez; quienes colaboraron en el proceso de medición y discusión de los resultados.

Al Prof. Ernesto E. Marinero, por las gestiones realizadas, para poder caracterizar las propiedades magnéticas, dentro del centro de investigación y desarrollo de Hitachi, San José Research Laboratory, 3403 Yerba Buena Road, San José, CA 95135, USA. Y sobre todo por sus

innumerables consejos y aportaciones objetivas para que este proyecto se concretara. Y que actualmente se encuentra adscrito en School of Materials and Electrical and Computer Engineering, Purdue University, USA.

A la Dra. Ivonne Rosales, por sus aportaciones al proyecto, en el tema de cristalografía. Adscrita a la facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## DEDICATORIA

POR NO OLVIDAR LA ESCENCIA DEL SENTIDO HUMANO, RAZÓN POR LA CUAL HE LLEGADO A DONDE ESTOY, LE DEDICO ESTE LOGRO A MI TÍA EUGENIA ESTRADA GARCÍA A MI MADRE JUANA ESTRADA GARCÍA Y A MIS HERMANOS MARTÍN, ALBERTO, MARISOL, NATALIA Y JORGE.

TAMBIÉN A UNA MARAVILLOSA COMPAÑERA Y AMIGA, LILIANA MARGARITA GARCÍA ROJAS, SIN OLVIDAR A MIS MÁS GRANDES AMIGOS Y COMPAÑEROS DE INNUMERABLES AVENTURAS DAVID GÓMEZ VALENCIA, BENJAMÍN A. RONQUILLO.

## RESUMEN

El estudio de los materiales superconductores, a más de 100 años de su descubrimiento, sigue planteando nuevos retos. El principal de ellos y más anhelado desde los inicios, es disponer de un material que sea superconductor a temperatura ambiente “La superconductividad se define como un estado termodinámico de la materia, en el que no existe la disipación de la energía por el movimiento de los electrones”.

En este trabajo se sintetizaron 6 composiciones mediante una reacción por estado sólido, a 925 °C, mezclando los óxidos de  $Sn(4+)$ ,  $Yb(3+)$ ,  $In(3+)$ ,  $Pb(2+)$ ,  $Cu(2+)$  y  $BaCO_3$ . Por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido se identificó y determinó que: la muestra 1) presentó la fase más abundante isoestructural al compuesto  $Yb_2O_3$  con parámetro de red  $a=10.43$  y tamaño promedio de cristal de 55.19 nm, y la fase isoestructural al compuesto  $BaSnO_3$  con parámetro de red  $a= 4.13$  y tamaño de 0.3  $\mu m$ . Las muestra 2-5) presentaron en común la fase más abundante, isoestructural al compuesto  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  con parámetro de red  $a= 4.22$ , morfología cúbica y tamaño de cristal entre 0.5-1.5  $\mu m$ , y los compuestos de  $Yb_2BaCuO_5$  y  $Cu_2Yb_2O_5$ , adicionalmente se identificaron en las muestra 4 y 5, a los compuestos de  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  y  $CuO$ . La muestra 6, se identificó como un nuevo compuesto isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  con morfología poliédrica irregular. Las propiedades eléctricas y magnéticas confirmaron una transición al estado superconductor en las muestras 4 y 5, a una  $T_c \sim 85$  K, misma que se destruye por debajo de los 10 K, por efecto de una transición antiferromagnéticas de las impurezas identificadas en las muestras 2-5, el resto de las muestras no presentaron superconductividad, manifestando un comportamiento paramagnético por debajo de los 30 K. La superconductividad se asoció a una fase minoritaria del compuesto  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ . En la muestra 6, se identificó una transición antiferromagnética debida al ordenamiento magnético del ión  $Yb(3+)$  a una  $T_N = 13.5$  K.

## ABSTRACT

The researches of superconductors' materials, to over 100 years of its discovery, still contribute news changes day to day. One of them and the most important since beginning, is provide a superconductor material in ambient conditions. "Superconductivity is defined like a thermodynamic state of matter, in which not exists energy dissipation due to electron moves".

In this work, it presents the synthesis of compositions  $Ba_4(SnYb_3In_{0.6}Pb_{0.4})O_{20\pm\delta}$  (sample 1),  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$  with  $0 \leq m \leq 0.82$  (samples 2-5) and  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$  compositions (sample 6) trough of solid state reaction method, to 925 °C, in air and atmospheric pressure conditions, mixing the  $Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  oxides and barium carbonate  $BaCO_3$ . By X ray diffraction and scanning electron microscope, it identify and determine: sample 1) its present the more abundant phase isostructural to  $Yb_2O_3$  compound (PDF 41-1106, E. G. Ia-3 (No. 206)) with a lattice parameter  $a=10.4338 \pm 4E-4$  and size average of crystal  $55.19 \pm 1.59$  nm, and the isostructural phase to  $BaSnO_3$  compound (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)) with a lattice parameter  $a= 4.13 \pm 1E-2$  and size of 0.3  $\mu$ m.

The samples (2-5) presents the more abundant phase in common, that is isostructural to  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  compound (PDF 78-1753, E. G. Pm3m (No. 221) with a lattice parameter  $a= 4.2223 \pm 5E-4$ , cubic morphology and crystal size between 0.5-1.5  $\mu$ m, and the  $Yb_2BaCuO_5$  (PDF 41-0127, E. G. *Pbnm* (No. 62)) and  $Cu_2Yb_2O_5$  compounds (PDF 33-0507, G.E. *Pna21* (No. 33)), also identify in samples 4 and 5, to compounds of  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (PDF 76-0127, E.G. Pmmm (No. 47)) and  $CuO$  (PDF 45-0939, E.G. *C2/c* (No.15)) (reactive). The sample 6, identify like a new monophasic compound isostructural to  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  compound (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221) with irregular polyhedral morphology. The electrical and magnetics properties confirm the superconductor transition in 4 y 5 samples, in a  $T_c \sim 85$  K, that is destroyed down to 10 K, due to antiferromagnetic transition in impurities identifies on 2-5 samples, the rest of samples was not present superconductivity, showing paramagnetic environment down to 30 K. Superconductivity is associated in the minority phase in  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  compound. In sample 6 monophasic, was identified an antiferromagnetic transition due to the magnetic ordering in  $Yb^{3+}$  ion in a  $T_N = 13.5$  K.

# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	I
ABSTRACT.....	II
ÍNDICE GENERAL .....	III
NOMENCLATURA .....	V
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	4
1. MARCO TEÓRICO.....	5
1.1. HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD .....	5
1.2. PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES.....	7
1.2.1. Teoría del Comportamiento Eléctrico y Magnético de Materiales Superconductores.....	8
1.2.2. Los Últimos Avances .....	13
1.3. COMPORTAMIENTO ANTIFERROMAGNÉTICO EN SISTEMAS SUPERCONDUCTORES .....	13
2. MÉTODO DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	16
2.1. MÉTODO DE SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO .....	16
2.2. TÉCNICA DE ANÁLISIS TÉRMICO.....	16
2.2.1. Método de Análisis Termogravimétrico .....	17
2.2.2. Método de Calorimetría Diferencial de Barrido .....	18
2.3. TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	18
2.4. TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON MICROANÁLISIS .....	20
2.5. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS SUPERCONDUCTORES MEDIANTE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA .....	21
2.6. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS SUPERCONDUCTORES MEDIANTE MAGNETOMETRÍA.....	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO .....	25
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POR: .....	32
- Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido .....	32
-Difracción de Rayos X por el Método de Polvos.....	33
-Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Rayos X .....	33
-Método de las Cuatro Puntas; Resistencia en Función de la Temperatura.....	34
-Magnetometría por Vibración de Muestra en DC .....	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN GRUPOS 1 Y 2 .....	36
4.1. SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO .....	36
-Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido .....	36
4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X .....	45
4.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS: MÉTODO DE LAS CUATRO PUNTAS .....	54
-Resistencia en Función de la Temperatura: Muestras 16Cu y 20Cu comparadas con Yb:123 .....	55
4.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS: MAGNETOMETRÍA POR VIBRACIÓN DE MUESTRA EN DC .....	57
-Magnetización en Función de la Temperatura: Referencia Yb:123 .....	57
-Momento Magnético en Función de la Temperatura: Grupos 1 y 2 vs Yb:123 .....	59
-Magnetización en Función de la Temperatura: Muestras 16Cu y 20Cu Comparadas con Yb:123 .....	60
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN GRUPO 3 .....	64
5.1. SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO Y CARACTERIZACIÓN.....	64
-Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido.....	64

5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X .....	66
5.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS: MAGNETOMETRÍA POR VIBRACIÓN DE MUESTRA EN DC .....	69
-Magnetización en Función de la Temperatura: HCu.....	70
CONCLUSIONES .....	73
APÉNDICE.....	81
I. Elementos Químicos Superconductores.....	81
II. Cálculo Estequiométrico para Determinar el Peso de cada Reactivo en las Composiciones .....	82
III. Cálculo de la Presión Ejercida para la Formación de las Pastillas con Prensa Hidráulica .....	85
IV. Ley de Bragg.....	87
V. Caracterización y Propiedades Magnéticas .....	89
V.I. Difracción de Rayos X.....	89
V.II. Cálculo de Parámetro de Red: Fases Cristalinas Cúbicas Isoestructurales .....	98
V.III. Cálculo de Diámetro y Longitud de Cristales: Muestras S07 y 13Cu .....	101
Datos de muestra S07 (Esferas) 1-100 mediciones:.....	102
Datos de muestra HCu (Cubos) 1-100 mediciones: .....	102
V.IV. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....	103
V.V. Mediciones de Propiedades Magnéticas; Magnetometría por Vibración de Muestra en DC para los Grupos 1-3 .....	106
VI. Radios de R. D. Shannon .....	109
VII. Tabla de Factor de Tolerancia de la Estructura tipo Perovskita ( $ABO_3$ ) .....	110
VIII. Participaciones en Congresos .....	111

## NOMENCLATURA

Alfabeto	Símbolo o Abreviación	Interpretación o Nombre Completo
A	Å	Un Ångström es una unidad de longitud $1\text{Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
	A	Amperio; unidad de flujo eléctrico (C/s)
	a, b y c	Parámetro de celda unidad, sistemas cristalinos
	ATG	Análisis térmico gravimétrico
C	C	Culombio; unidad derivada del SI, para la medida de carga eléctrica
	°C	Escala de temperatura en grados Celcius
	CDB	Calorimetría diferencial de barrido
	$C_p$ o $C_v$	Capacidad calorífica a presión o volumen constante
	CGS	Siglas en inglés de centímetro, gramo y segundo
D	DRX	Difracción de rayos X
	dc	Siglas en inglés de <i>direct current</i>
	DRX-AR	Difracción de rayos X de alta resolución
	$\Delta G$	Diferencia de la Energía libre de Gibbs
	$\Delta S$	Diferencia de Entropía
	$\Delta H$	Diferencia de Entalpía
	$\Delta T$	Diferencia de temperatura
E	$e^-$	Electrón
	EDX	Energía de dispersión de rayos X
	E	Potencial eléctrico
	$E_F$	Energía de fermi
	$\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$	Es un indicador de que se usan unidades electromagnéticas en CGS
	ES	Electrones secundarios
	$\epsilon_A$ y $\epsilon_B$	Representan los potenciales eléctricos de contacto en cada unión eléctrica
F	FC	Enfriamiento en presencia de un campo magnético: FC, por sus siglas en inglés
G	G.E.	Grupo Espacial
	GPa	Giga Pascales
H	$H$	Entalpía
	H	Campo Magnético Aplicado
	$H_{c1}$ y $H_{c2}$	Campo crítico 1 y Campo crítico 2 en SC tipo II
	Hz	El hertz, es la unidad de frecuencia en el SI
I	I	Intensidad de corriente eléctrica, que se da en Amperios (A)
	$I_c$	Corriente crítica
	$I_c$	Intensidad de corriente crítica
	ICDD	Siglas en inglés de <i>International Centre for Diffraction Data</i>
K	Kg	Kilogramo, unidad básica de masa del SI
	$K\alpha$	Radiación K-alpha, de longitud de onda de los rayos X
	$K\beta$	Radiación K-beta, de longitud de onda de los rayos X

Alfabeto	Símbolo o Abreviación	Interpretación o Nombre Completo
	KeV	Kilo electrón Volt, voltaje de aceleración
	KX	Magnificación de una imagen de tamaño X en múltiplos de 1000
	K	Escala absoluta de temperatura
	KΩ	Kilo Ohm
L	$\lambda_L(0)$	longitud de penetración de London a temperatura cero
	$\lambda_{e-f}$	Acoplamiento electrón fonón
M	M	Momento magnético
	M vs T	Momento magnético en función de la temperatura
	m	Masa (Kg)
	$\mu\text{m}$	Micrómetros; $1 \times 10^{-6}$ m
	mA	Mili Amper
	MEB	Microscopía electrónica de barrido
N	nm	Nanómetros; $1 \times 10^{-9}$ m
O	Ω	El Ohm, es la unidad de resistencia eléctrica en el SI
	Oe	Oersted; unidad de medida de campo magnético en CGS
P	PPMS	Sistema de medición de propiedades físicas
	PM	Peso molecular
	Pa	Pascales; unidad de presión en el SI
	PDF	Siglas del inglés, <i>powder diffraction file</i> ; base de datos de patrones de difracción y propiedades básicas de elementos y compuestos respaldado por la ICDD
R	RES	Reacción en estado sólido
	R vs T	Resistencia en función de la temperatura
	R	Resistencia eléctrica de un material
	RC	Radio covalente
	RI	Radio iónico
	rpm	Revoluciones por minuto
S	s	segundo
	SC	Superconductor
	SI	Sistema Internacional de Unidades
	SATEC	Superconductores de alta temperatura crítica
T	T	Temperatura
	T	Tesla; unidad de inducción magnética en el SI
	Tc	Temperatura crítica
	t.t.	Tratamiento térmico
u	u.a.	Unidades arbitrarias
V	V	Voltaje; diferencia de potencial entre dos puntos
	$\Delta V$	Diferencia de voltaje
	VSM	Siglas en inglés de <i>vibrating sample magnetometer</i>
W	WD	Siglas en inglés de <i>work distance</i>

Alfabeto	Símbolo o Abreviación	Interpretación o Nombre Completo
X	$\xi_0$	Longitud de coherencia a temperatura cero
Y	Yb:123 / R:123	$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / R= La o Y
Z	ZFC	Enfriamiento sin presencia de campo magnético

## Introducción

En el mes de Julio del 2008, se dio a conocer una posible transición al estado superconductor (SC) del sistema  $Ba_4Tm_5((SnPb_{0.4}In_{0.6})Cu_7O_{20+})$  con estructura cristalina tipo perovskita (1:2:5:6/1:2:1:2) a una temperatura crítica ( $T_c$ ) de aproximadamente 185 K [1]. Para el mes de agosto del mismo año, empleando el método de síntesis por reacción en estado sólido en aire y presión atmosférica, partiendo de la composición  $Ba_4Tm_5((SnPb_{0.4}In_{0.6})Cu_7O_{20+})$  se sustituyó al ión  $Tm^{3+}$  (RI= 0.88 Å) por el ión  $Yb^{3+}$  (RI= 0.86 Å) el cual pertenece a la misma familia periódica, esperando que el nuevo ión ocupara los sitios atómicos del ión  $Tm^{3+}$ , dada la similitud de radios iónicos ( $\Delta_{r_{Tm^{3+}}-r_{Yb^{3+}}} = 0.02 \text{ \AA}$ ) [2]; considerando además que el  $Tm^{3+}$  presenta un comportamiento no magnético en su estado base “singlete” [3] mientras que el ion  $Yb^{3+}$ , presenta un ordenamiento antiferromagnético a bajas temperaturas, que se preserva en el estado superconductor y no superconductor del sistema  $Yb_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  [4] y en sistemas no superconductores de tipo  $R_2BaCuO_5$  (R=  $Yb^{3+}$ ) [3].

Como resultado de la reacción en estado sólido al cambiar el ion  $Tm^{3+}$  por  $Yb^{3+}$  en la composición  $Ba_4Tm_5(SnPb_{0.4}In_{0.6})Cu_7O_{20+\delta}$  [5] se obtuvo una mezcla de cinco fases cristalinas; la mezcla presentó el fenómeno de superconducción, con una  $T_c$  de 85 K — confirmada con mediciones de resistencia eléctrica (R vs T) y momento magnético (M vs T) —, muy por debajo de la  $T_c = 185$  K, publicada en Julio del 2008. En las muestras estudiadas, además, se identificó una ligera transición magnética que pudiera estar relacionada con un comportamiento antiferromagnético de la subcelda del ion  $Yb^{3+}$ , que se preservó en el estado superconductor.

Mediante un refinamiento por el método de Rietveld, al patrón de difracción de rayos X, obtenido por radiación de luz sincrotrón ( $\lambda = 0.412245 \text{ \AA}$ ) se logró identificar las siguientes fases cristalinas:

- 1)  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta}$  (41.26  $\pm$  11.17 %) isoestructural al compuesto  $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  [PDF: 76-0127];
- 2)  $Yb_2BaCuO_5$  (26.11 %) [PDF: 38-1400]
- 3)  $CuO$  (22.55 %) [PDF: 89-5895]
- 4)  $Yb_2Cu_2O_5$  (4.44 %) [PDF: 83-0344]
- 5)  $YbBa_2Cu_3O_7$  (5.62 %) [PDF: 40-0212]

En donde los compuestos  $Yb_2BaCuO_5$  y  $Yb_2Cu_2O_5$ , se sabe no son superconductores [3 y 6] y suelen presentarse como impurezas en los procesos de reacción por estado sólido para obtener superconductores tipo R:123 (R= Lantánidos o Itrio) por lo que se descartó su aportación en el fenómeno de superconductividad. Así mismo, el compuesto  $CuO$ , ya que correspondió a un remanente del reactivo  $CuO$  no superconductor. El análisis composicional en % atómico, mediante energía de dispersión de rayos X (EDX) fue congruente con cada uno de los compuestos anteriores. Así mismo se sabe que el compuesto  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ , con  $x \geq 0.5$ , no presenta superconductividad o se abate la temperatura de transición [7], por lo que el trabajo hasta aquí expuesto, planteó la posibilidad de que el fenómeno de superconductividad, lo pudiera estar generando la fase con estructura cristalina Pm3m (No. 221) de composición química  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta}$  “sin cobre” y morfología cúbica, <<inusual tanto en composición como en arreglo cristalino en los sistemas superconductores de alta temperatura crítica>> considerando que los sistemas cerámicos superconductores de mayor temperatura crítica ( $T_c$ ) cristalizan en estructuras cristalinas ortorrómbica tipo perovskita (dobles o triples) [5] por lo tanto, el hecho de que se pueda encontrar superconductividad a alta  $T_c$ , en un compuesto cerámico con estructura cristalina cúbica representa gran interés en este campo.

Todo lo anteriormente expuesto, se presentó en la tesis de licenciatura en el año 2011 [5]. Con el propósito de dar continuidad a dichos estudios, se retomaron las ideas principales, para enfocar el presente trabajo en: *desarrollar una metodología adecuada, basada en el método de reacción en estado sólido, para obtener la mayor proporción de la composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$ , la cual es justamente, la composición no reportada, y que se obtuvo a partir de un análisis estadístico de los datos de energía de dispersión de rayos X (EDX) [5].*

Para tal fin, a partir de las composiciones  $Ba_4(SnYb_5In_{0.6}Pb_{0.4}Cu_m)O_{20\pm\delta}$  con  $m= 0$  y  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$  con  $0 \leq m \leq 0.82$  se pretende obtener una fase cristalina

pura, con arreglo estructural cristalino cúbico tipo Pm3m (No. 221) tomando en cuenta el intervalo de la incertidumbre relativa experimental ( $U_{rel. Exp.} = 11.17\%$ ) para cada ion [5] misma que considera el error del 6 % asociado a los análisis por energía de dispersión de rayos X (EDX).

## Objetivos

- Sintetizar por reacción en estado sólido en aire y presión atmosférica, una nueva composición de  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ , que se espera cristalice en una estructura con celda unitaria cúbica.
- Sintetizar por reacción en estado sólido las composiciones  $Ba_4(SnYb_5In_{0.6}Pb_{0.4})O_{20\pm\delta}$  y  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$  con  $0 \leq m \leq 0.82$  de tal manera que se propicie una sustitución catiónica del ión  $Cu^{2+}$ , en los sitios que ocupen los iones de  $Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $In^{3+}$  y  $Pb^{2+}$ .
- Analizar el comportamiento termodinámico de la mezcla de los reactivos en las composiciones propuestas, utilizando la técnica de ATG/CDB en el intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C.
- Identificar mediante la técnica de difracción de rayos X [DRX] en polvos, los cambios estructurales de compuestos cristalinos que se presenten por efecto del exceso de  $CuO$  en la reacción.
- Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) observar la morfología y tamaño de los granos formados durante los tratamientos térmicos, en cada una de las muestras y estimar la composición de las fases cristalinas por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).
- Medir las propiedades físicas de cada una de las muestras entre 5 y 300 K: resistencia en función de la temperatura [R vs T] y magnetización en función de la temperatura [M vs T] para identificar posibles transiciones al estado superconductor.

# CAPÍTULO 1

## Marco Teórico

### 1.1. Historia de la Superconductividad

La superconductividad fue descubierta en el año de 1911 por el físico holandés Heike Kamerling Onnes y su asistente Gilles Holst. Ellos encontraron, que la resistencia eléctrica ( $R$ ) del mercurio ( $Hg$ ) cae abruptamente cuando se aplica una corriente ( $i$ ) al alcanzar una temperatura muy cercana a 4.2 K, figura 1 [8].

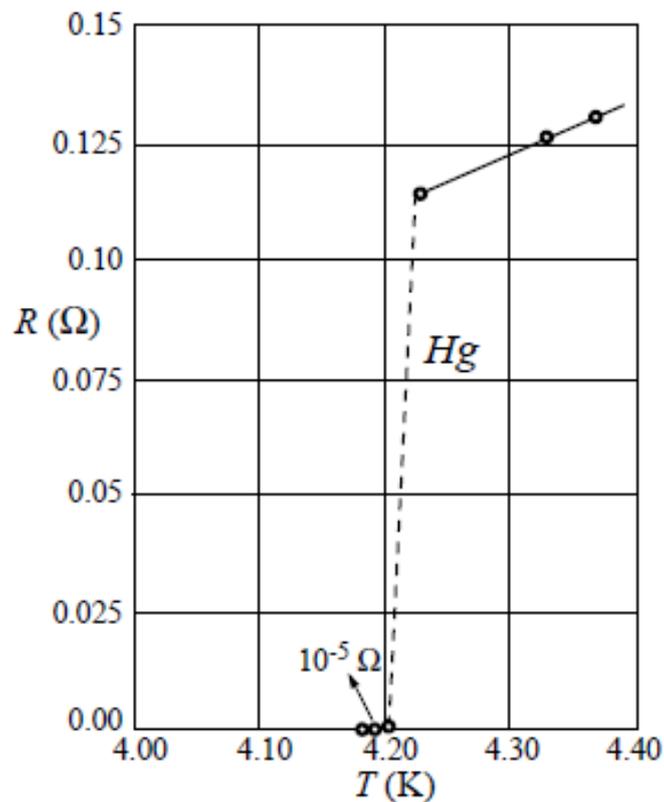


Figura 1: Datos experimentales obtenidos en la resistencia eléctrica del mercurio por Gilles Holst y H. Kamerlingh Onnes en 1911 [8]

El equipo de K. Onnes, investigó también otros elementos metálicos como el estaño, cadmio, talio y plomo; con este último, se construyó una bobina superconductora de plomo en la cual, estableció una corriente permanente, a lo que él llamó “super-corriente persistente” [8]. Fue decepcionante para Onnes, percatarse que con la menor cantidad de

campo magnético, se perdía el comportamiento superconductor, así como también por el incremento en la intensidad de la corriente eléctrica aplicada.

Acto seguido, los investigadores se dieron a la tarea de determinar el comportamiento termodinámico de estos nuevos materiales, para lo cual, mediante la aplicación de campos magnéticos externos en 1933, W. Meissner y R. Oschenfel encontraron que un superconductor se comporta de manera tal, que nunca permite que exista un campo de inducción magnética en su interior (diferencia entre un conductor perfecto y un superconductor (SC)) [9]. Esto quiere decir, que el campo magnético en el interior de un SC, no sólo está congelado, sino que vale siempre cero, a esto se le denomina como diamagnetismo perfecto [9] fenómeno conocido hasta nuestros días como efecto Meissner-Oschenfel. Por lo tanto, se concluyó que la superconductividad no es un fenómeno metaestable, pudiendo así, ser descrito por las leyes de la termodinámica.

Múltiples investigaciones a partir de 1911, han demostrado que el fenómeno de la superconductividad, se presenta en un número considerable de metales, aleaciones y óxidos metálicos (ver apéndice I) la temperatura crítica más elevada hasta 1953, correspondía a un compuesto de Vanadio y Silicio ( $V_3Si$ ) con una  $T_c = 17.1$  K [10] la cual, fue superada para 1973 en aleaciones de Niobio-Germanio ( $Nb_3Ge$ ) con una  $T_c = 22.3$  K [11]. El siguiente gran paso en la historia de los sistemas superconductores, corresponde al descubrimiento de los sistemas cupratos en abril de 1986[12] alcanzando por primera vez una  $T_c = 30$  K — en un tipo de cerámica a base de *La-Ba-Cu-O*— iniciando la era de los superconductores de alta temperatura crítica (SATC).

Unos meses después, en marzo de 1987, se publicó una  $T_c = 93$  K en una mezcla de *Y-Ba-Cu-O* [13] el más grande avance en la escala de las temperaturas críticas conocidas hasta esos días, por arriba del punto de ebullición del nitrógeno líquido de 77 K. A esta nueva familia de superconductores se le llamó “*Cupratos*” dado que la característica principal de estos materiales es formar planos de Cu-O, a los cuales, se les atribuye el fenómeno de la superconductividad (las características estructurales serán abordadas en páginas siguientes).

A la fecha, la máxima  $T_c$  en los sistemas *cupratos* se ha logrado en un sistema del tipo  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-x}F_x$  (Hg-1223F) ( $T_c = 166$  K  $\pm$  1.5 K) bajo una presión mecánica de 23 Giga Pascales (GPa) [14]. En el 2006 una nueva familia de óxidos cerámicos conocidos de forma general como *pnictidos* con la composición específica de *LaOFeP*, registró una  $T_c =$

~5 K [15] “*hierro pnictidos*”—Lo cual significó una nueva sorpresa para los investigadores en el tema, ya que, de acuerdo a las características magnéticas propias del hierro, no se esperaba que en su presencia, se pudiera alcanzar un estado diamagnético perfecto—. Para enero del 2008, el mismo grupo logró una  $T_c = 26$  K [16] sustituyendo arsénico por fósforo, y para diciembre del año 2014, se habían alcanzado los 52 K, bajo una presión de 15 GPa [17]. Además de estas dos grandes familias de superconductores, no se puede dejar de mencionar al compuesto sulfuro de hidrógeno ( $SH_2$ ) en el que se ha logrado una transición al estado superconductor a una temperatura crítica de 203 K, aplicando una presión de 160 GPa [66].

Así que, a la fecha la principal característica con la que se clasifican los sistemas superconductores es de acuerdo a su comportamiento magnético, en tipo I y II, sin dejar de lado la composición química. De ésta manera, los superconductores tipo I, son por lo general metales con alta pureza química, como el plomo, estaño e indio (Apéndice I). Por el contrario, los superconductores tipo II, suelen ser aleaciones metálicas, compuestos cerámicos, organometálicos, hidruros e incluso óxidos con presencia de metales fuertemente paramagnéticos como el hierro.

## 1.2. Principales Propiedades de los Superconductores.

Se pueden resaltar tres variables que se relacionan de forma directa para permitir el estado superconductor (SC) las cuales son: resistividad eléctrica ( $\rho$ ), campo magnético (H) y temperatura (T); la T, no es en sí, una propiedad en estos materiales, pero sí el límite de lo posible hasta el momento, ahora bien, si empleamos a la  $\rho$ , como herramienta de estudio de un material SC, podremos aplicar un máximo de corriente (I) al SC, antes de romper el estado, y a esto se le llama corriente crítica ( $I_c$ ). Por su parte el máximo en la intensidad de campo magnético (H) capaz de soportar un SC, sin dejar de serlo, se lo conoce como campo magnético crítico ( $H_c$ ). Y la T, relaciona a estas dos variables con una temperatura crítica ( $T_c$ ), que es la temperatura máxima en la que el material deja el estado SC [18].

### 1.2.1. Teoría del Comportamiento Eléctrico y Magnético de Materiales Superconductores

El estudio más detallado de los superconductores, se da a raíz de la identificación del efecto Meissner-Oschenfel en 1933, ya que con esto se demuestra que no es un fenómeno metaestable, y por tanto podrá ser descrito mediante las leyes de la termodinámica [19]. En la figura 2, se presenta un diagrama (diagrama del estado superconductor) de las variaciones del campo magnético y de la temperatura. A medida que descende la temperatura y aplicando un  $H > 0$ , podemos ver que el material es penetrado por las líneas de campo, y cuando se llega a  $T = T_c$ , el campo es parcialmente expulsado “el estado intermedio o vórtice, puede variar dependiendo del tipo de material superconductor (SC) o su pureza”. Una vez que  $T < T_c$  se presenta el efecto Meissner. De lado derecho de la figura 2, vemos el ejemplo real del efecto Meissner, en un SC tipo R:123 (R= Y o La), enfriado con nitrógeno líquido.

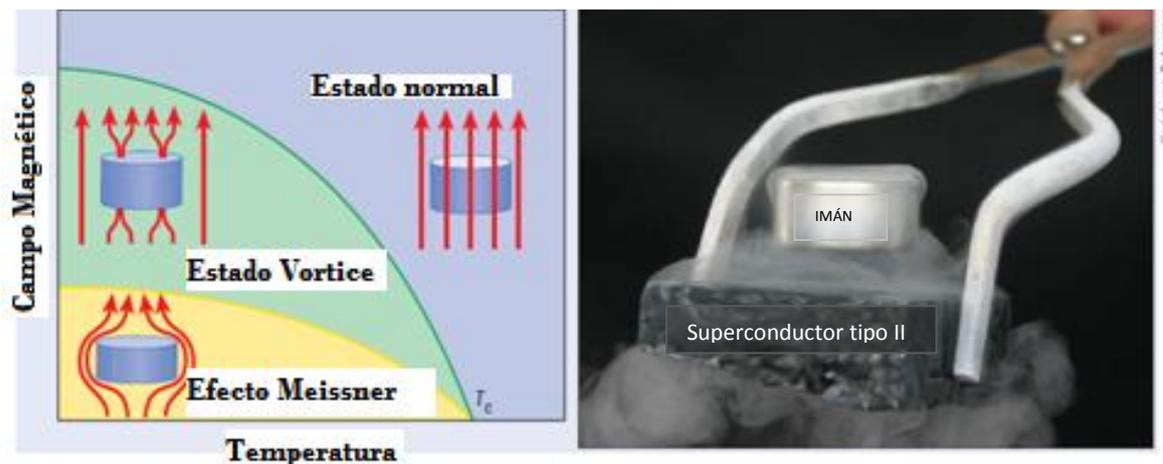


Figura 2: Efecto Meissner [19]: de lado izquierdo se presenta un diagrama de fases del estado superconductor (SC); campo magnético ( $H$ ) en función de la temperatura ( $T$ ). De lado derecho se muestra el efecto de levitación magnética (efecto Meissner), generado por la expulsión de un campo magnético estático (Imán) en un superconductor cerámico (tipo II)

El efecto Meissner, sólo es posible observarlo o medirlo mediante la aplicación de un campo magnético estático ( $H$ ), que se induce por una corriente directa (dc) o con imanes permanentes [20]. Lo anterior se debe a que el fenómeno requiere de un flujo magnético que se mueva libremente del interior de la muestra a su superficie [20]. Consecuentemente, una expulsión completa del campo, sólo se obtiene en materiales con una baja densidad de defectos, mismos que inhiben el movimiento del flujo magnético. Esto último sólo se cumple con materiales superconductores tipo I, y con gran dificultad con el tipo II [20, 21] así como se verá más adelante.

Las muestras superconductoras son frecuentemente caracterizadas por su magnetización (M), la cual equivale al momento magnético (m) de la muestra entre su volumen (V) [20].

$$M = \frac{m}{V} \quad (1.2.1)$$

Para el caso de un superconductor ideal, las unidades de M, se dan en  $emu/cm^3$  (del inglés, electromagnetic units, emu) además pueden ser expresada únicamente dividiendo el momento magnético, entre los gramos de muestra medida ( $M=m/g$ ); asumiendo que se trata de un material superconductor no homogéneo [22].

Fueron los hermanos London en 1934, quienes construyeron la primera teoría sobre la electrodinámica de los superconductores (SC), modificando la ley de Ohm (modelo de los dos fluidos; de donde de un total de  $n$  electrones hay una fracción  $n_s$ , que corresponde a los electrones superconductores) y aplicando las ecuaciones de Maxwell, pudieron concluir que “*no existen campos eléctricos en un superconductor, pero no implica que no exista corriente eléctrica*” [18] planteando una ecuación que tiene la forma de:

$$\nabla^2 u = \frac{4\pi}{\Delta c^2} u \quad (1.2.2)$$

Y cuya solución es del tipo:

$$e^{-\sqrt{\frac{4\pi}{\Delta c^2}} x} \quad (1.2.3)$$

De la solución, se analizó en particular, la ecuación para el campo magnético, donde pudieron ver que  $\lambda_L$  (definida como la longitud de penetración de un campo magnético en los materiales) viene dada por:

$$\lambda_L = c \sqrt{\frac{\Delta}{4\pi}} \sim 10^{-5} cm \quad (1.2.4)$$

De esta forma se definen que la ecuación 1.3, contiene el *efecto Meissner*, es decir  $B=0$ , pero con la restricción de que el campo B, desaparece continuamente en la superficie del superconductor [18].

Para el año de 1947, Laurman y Shoenberg encontraron experimentalmente una relación entre la  $\lambda_L$ , y la T, para determinar el número de superelectrones  $n_s$  [18].

Los estudios teóricos propuestos hasta estas fechas, tratan a los electrones como partículas clásicas, y no consideran las variaciones del campo magnético en el número de superelectrones  $n_s$ . Bajo las anteriores consideraciones A. B. Pippard [23] demostró experimentalmente que la  $\lambda_L$ , aumenta con el campo magnético aplicado y propuso un nuevo modelo teórico, aplicado en las fronteras de la temperatura crítica ( $T_c$ ) de donde se define una nueva variable  $\xi_0$ , que es la longitud característica de la función de onda superconductor y juega el papel análogo a la trayectoria libre media de los electrones en un metal [18]. Con lo anterior se inicia el estudio de los materiales superconductores bajo una óptica de la mecánica cuántica, lo cual, ya venía siendo aplicada a los sistemas SC, sin tener éxito.

Con todo lo anterior, se pueden clasificar a los superconductores de acuerdo a la capacidad con que repelen los campos magnéticos (H) siendo característico que los superconductores puros, expulsan de forma súbita los campos magnéticos, recibiendo el nombre de superconductores tipo I.

En la figura 3, los superconductores tipo I, se ubican en el triángulo de área mayor, que se limita por  $H_{cth}$ . Por otro lado, los superconductores tipo II, presentan un intervalo de penetración de las líneas del campo externo ( $\lambda_L$ ) de tal manera que se genera una curva suave en la expulsión del campo que corresponde al área entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  en la misma figura.

Para continuar, se retomo el trabajo realizado por Landau en 1937 [18], quien propuso el concepto de una *transición de fase de segundo orden*, el cual, se puede interpretar como transiciones de fase en las cuales el estado de la sustancia varía continuamente pero la simetría cambia completamente [18].

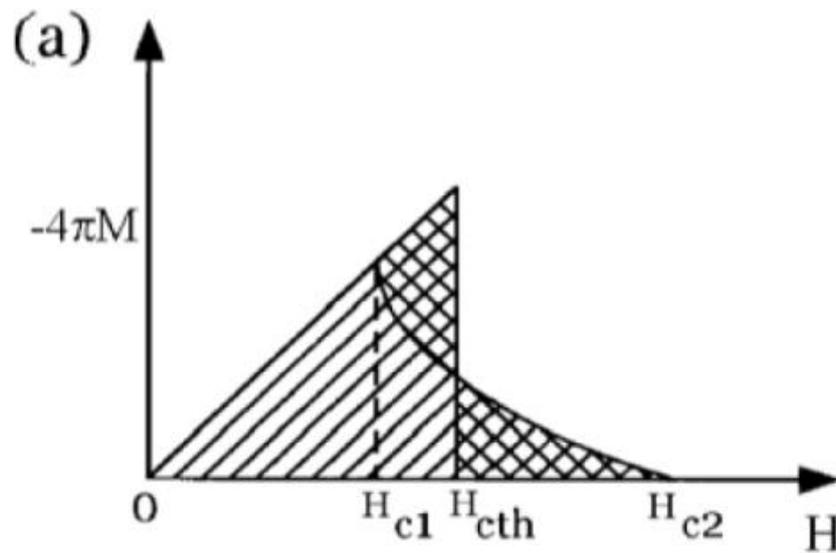


Figura 3: Esquema de clasificación de superconductores (SC) tipo I y II. Magnetización normalizada ( $-4\pi M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) [19]

El fenómeno puede ser caracterizado por discontinuidades o singularidades en la capacidad calorífica de los materiales. Éste fenómeno lo podremos observar en superconductores, superfluidos, tipos especiales de transiciones estructurales y transformaciones de orden-desorden (magnéticas o ferroeléctricas) [18].

Para 1950, Ginzburg y Landau [18] proponen un nuevo enfoque a la teoría de los superconductores (SC) basado en una transición de fase de segundo orden, propuesta por Landau, visualizado también en la frontera de transición entre el estado SC y el no superconductor, con lo cual se logra relacionar la longitud de penetración de London a temperatura cero  $\lambda_L(0)$ , con la longitud de coherencia a temperatura cero  $\xi_0$ . Consolidando así, el estudio de la superconductividad desde un punto de vista fenomenológico [18].

Faltaba ahora entender el fenómeno desde un punto de vista microscópico, para lo cual Cooper [24] en 1956, hizo su aportación, demostrando que “si se tienen dos electrones que interactúan atractivamente sobre un mar de Fermi (electrones de conducción de un metal) aunque esta interacción sea muy pequeña, el mar de Fermi de los electrones de conducción se vuelve inestable y se produce un estado ligado llamado par de Cooper, figura 4”. Los dos electrones apareados tienen menor energía que sus constituyentes no-apareados [18].

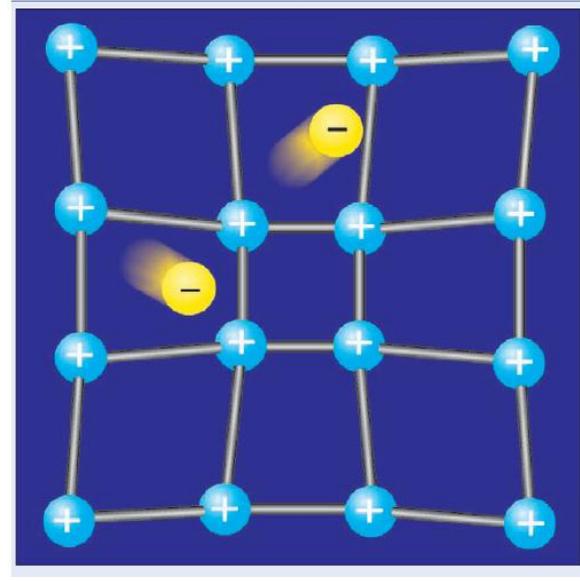


Figura 4: Acoplamiento de electrones en el estado superconductor (SC) mediado por fonones (vibraciones de la red) [19]

Para 1957, se retomaron los estudios de Cooper, A. B. Pippard y Ginzburg–Landau, por Bardeen, Cooper y Schrieffer, para dar salida a la teoría de carácter microscópico, basados en la mecánica cuántica. La nueva teoría llevará el nombre de sus creadores y se define como BCS [25]. En esta nueva teoría los autores se basan en las interacciones electrón-electrón mediada por fonones, descrita por Cooper (fonón= vibraciones de la red) [24]. La nueva teoría da excelentes resultados para los superconductores (SC) clasificados como convencionales, los cuales son aquellos que mantienen un acoplamiento electrón fonón menor a uno, cuantificado mediante un parámetro  $\lambda$  ( $\lambda_{e-f} < 1$ ), los SC que cumplen la restricción, son todos los metales puros, excepto el niobio, mercurio y plomo (*Nb*, *Hg*, *Pb*, respectivamente). Las aleaciones metálicas SC, y los nuevos superconductores cerámicos tienen en su mayoría  $\lambda_{e-f} \gg 1$ , demostrando también que no hay una relación directa entre la  $\lambda_{e-f}$  y el incremento en la  $T_c$  [18].

Para mejorar el estudio teórico y poder explicar las diferencias entre un acoplamiento débil y fuerte, se formuló la teoría de Eliashberg (1960), de lo que resultan “Las Ecuaciones de Eliashberg”, las cuales son un tratamiento cuántico en teoría de muchos cuerpos del problema de la superconductividad, incluyendo muchos más detalles que los que incluyó BCS [18] y aun así, no se logra una descripción al 100%, ni tampoco se ha deducido el mecanismo por el cual se llega al estado Superconductor. Permaneciendo el objetivo que nos mantiene alerta en la búsqueda de un nuevo material superconductor (SC) que tenga su

temperatura crítica ( $T_c$ ) a temperatura ambiente o más cercana a estas. Hoy en día el desarrollo experimental no se detienen y las aplicaciones teóricas se diversifican aún más.

### 1.2.2. Los Últimos Avances

Los avances tecnológicos de la mitad del siglo XX hasta nuestros días, nos han permitido ver y por tanto comprobar mediante métodos experimentales el estado base superconductor (acoplamiento electrón fonón) y una de las técnicas más poderosas es conocida como *espectroscopía de fotoemisión de electrones resuelta en ángulo* “*Angle resolved photoemission electron spectroscopy*” (ARPES, por sus siglas en inglés) [26]. Mediante esta técnica, se ha podido observar la distribución electrónica en muestras superconductoras [27] y por tanto el desdoblamiento de la superficie de Fermi; basada en el modelo de la mecánica cuántica *tight-binding model* (TB model, por sus siglas en inglés); que describe las propiedades de los electrones fuertemente enlazados en un sólido [28].

Mediante estos últimos logros se espera avanzar en el entendimiento de los materiales superconductores y poder potencializar sus aplicaciones en nuestra vida cotidiana.

En el apéndice I, de éste documento, se presenta una tabla periódica en la que se resaltan los elementos químicos que presentan superconductividad, como elementos puros.

### 1.3. Comportamiento Antiferromagnético en Sistemas Superconductores

Las interacciones magnéticas en los materiales requieren de la presencia de dipolos magnéticos que puedan interactuar con campos magnéticos externos. A escala atómica los dipolos magnéticos provienen de electrones ( $e^-$ ) que se mueven en órbitas o del propio *spin* ( $\pm 1/2$ ) del electrón, siendo éste el más importante. Si el electrón ( $e^-$ ) se encuentra en órbita o en una banda energética definida, formando un par con otro electrón ( $\downarrow\uparrow$ ) el *spin* se cancela y no hay momento magnético ( $m$ ). Los átomos con *spin* desapareado, son aquellos que llenan parcialmente las capas *d* o *f* [29].

El momento magnético de un solo electrón se conoce como magnetón de Bohr, y corresponde, numéricamente a:

$$\mu_{\beta} = \frac{e^{-}h}{4\pi m_{e^{-}}} = 9.274 \times 10^{-24} J/T \quad (1.3.1)$$

Donde  $e^{-}$  y  $m_{e^{-}}$ , equivalen a la carga y masa del electrón respectivamente y  $h$  a la constante de Planck [29].

Al aplicar un campo magnético a un material se genera una magnetización inducida ( $I \equiv M$ ) la cual será proporcional al campo magnético aplicado [29]:

$$M \equiv I = \chi H_{efc.} \quad (1.3.2)$$

La constante de proporcionalidad  $\chi$ , corresponde a una propiedad del material [29] que se conoce como susceptibilidad específica.

$$\chi = \frac{M}{H_{efc.}} \quad (1.3.3)$$

$$H_{efc.} = H_{apl.} - 4\pi DM \quad (1.3.4)$$

En donde  $H_{efc.}$  y  $H_{apl.}$ , corresponden a los campos magnético efectivo y aplicado respectivamente,  $D=1/3$  equivale al factor de desmagnetización de una esfera [20].

En el caso específico o ideal de un material cien por ciento diamagnético (superconductor) en cual la densidad de flujo magnético a través del material sea igual a cero ( $B=0$ ) la susceptibilidad se expresa como:

$$\chi = -\frac{1}{4\pi} \quad (1.3.5)$$

Consecuentemente es más conveniente referirse a la susceptibilidad de un superconductor que se aproxima a este comportamiento ideal, con la magnitud  $4\pi\chi$ , la cual presenta un valor límite en -1 [20].

Por otra parte, si los *spines* se cancelan exactamente, pero permanecen ordenados en dominios, el material se dice que llega a ser antiferromagnético [29]. Este tipo de anomalías son detectadas por mediciones de capacidad calorífica (anomalía tipo- $\lambda$ ), y magnetización; donde para el caso específico del antiferromagnetismo se observa un pico en la curva de susceptibilidad ( $\chi$ ), en donde la temperatura en que es máximo el pico, se le conoce como  $T_M$  (temperatura de Néel) [30].

El estudio de los materiales superconductores que presentan un orden magnético de largo alcance (ferromagnetismo o antiferromagnetismo) no es nuevo, los primeros antecedentes vienen desde 1959 [30] cuando se sugirió que la superconductividad y el ferromagnetismo pudiera coexistir, si éste se confinaba a dominios con dimensiones de 50 Å. Avances posteriores se enfocaron a compuestos superconductores que presentaran tierras raras (RE), en sus composiciones, por presentar niveles d o f semillenos [30]. Los primeros ejemplos de coexistencia de superconductividad y antiferromagnetismo ocasionado por tierras raras (RE) son de 1975, en los compuestos de  $RE_xMo_6Se_8$  (RE=La) [30]. Una década después surgieron los superconductores cupratos, de alta temperatura crítica, los cuales se relacionaron directamente con las tierras raras (RE:123), identificándose una posible relación de los planos de cobre-oxígeno (Cu-O) con los iones  $R^{3+}$ , de tierras raras [4]. Principalmente, el estudio de las interacciones magnéticas en los sistemas cupratos se enfocó en los compuestos generados como impurezas ( $R_2BaCuO_5$ ,  $R_2Cu_2O_5$ ) al obtener los superconductores RE:123 (Serie de La) [3, 4, 6, 31-34], debido a que la temperatura en que se genera el orden magnético en las tierras raras, es relativamente más baja, que la temperatura de transición al estado de superconductor [30].

Las investigaciones más recientes de éste tipo de interacciones magnéticas, ya son catalogadas en un nuevo tema, conocido como spin-trónica [35], el cual profundiza en las interacciones de *spin*, generadas por el par de Cooper (Par superconductor) en los materiales cerámicos tipo cupratos [35]. Este nuevo tema ofrece nuevas y múltiples aplicaciones de los sistemas superconductores ya conocidos, abriendo aún más el abanico de posibilidades para la creación de nuevos materiales en los que coexistan o se induzcan fuerzas magnéticas de largo alcance.

## CAPÍTULO 2

### Método de Síntesis y Técnicas de Caracterización

#### 2.1. Método de Síntesis por Reacción en Estado Sólido

Muchos de los avances en ciencias de los materiales, están basados en la aplicación del método de síntesis por reacción en estado sólido (RES) y algunos ejemplos pueden ser: los sólidos electrolíticos, ferroeléctricos, electrocerámicos y los mismos cerámicos superconductores de alta temperatura crítica [36]. Así la química del estado sólido, está relacionada con la síntesis química, arreglo estructural atómico, propiedades y las aplicaciones de los materiales sólidos. Dentro de la química de estado sólido, se pueden aplicar diversos procesos para la obtención de nuevos materiales o mejorar las propiedades de los ya existentes [37]. Usualmente los procesos de reacción entre los materiales sólidos no ocurren de forma espontánea a temperatura ambiente o si así pasara, su proceso es muy lento, así que es necesario modificar las condiciones de reacción elevando la temperatura, disminuyendo el tamaño de grano o induciendo a cambios de estado físico. Dependiendo del tipo de material a obtener y la técnica empleada podemos mencionar algunos de los procesos más empleados como son: métodos electroquímicos, métodos de transporte por fase vapor, crecimiento de cristales mediante soluciones sobresaturadas etc. [37]. En este trabajo se empleó el método de síntesis por RES, mediante una mezcla de óxidos cristalinos comprimidos en pastillas y expuestos a altas temperaturas, de tal manera que se promueva una reacción en estado sólido mediante difusión de iones.

#### 2.2. Técnica de Análisis Térmico

En un análisis térmico, se encuentra relacionadas las propiedades físicas y químicas de los materiales en estudio con la temperatura (T). Algunas de las principales propiedades son: la entalpía (H), capacidad calorífica ( $C_p$ ), masa (m) y el coeficiente de expansión térmica [38]. En los estudios de la materia en estado sólido, resulta de significativa importancia ya que se puede estudiar el comportamiento de las reacciones, mediante procesos de descom-

posiciones térmicas de los reactivos o mezclas y, posibles cambios como las transiciones de fase; que en su conjunto ayudan a la construcción de los diagramas de fase en estado sólido [38].

El método de análisis térmico, más difundida es la que se conoce como termogravimetría (TG) el cual mide las variaciones de masa respecto al tiempo o temperatura, de éste mismo se desprende el análisis térmico diferencial (ATD) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB) que respectivamente determinan las variaciones de calor y cambios en la entalpía (H) de las muestras [37].

Las variables termodinámicas de capacidad calorífica a presión constante y a volumen constante son expresadas de la siguiente manera:

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_P \text{ y } C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (2.2.1 \text{ y } 2.2.2)$$

En estas ecuaciones se ve, que la capacidad calorífica se encuentra estrechamente relacionada con la temperatura y  $C_p \rightarrow C_v$  cuando  $T \rightarrow 0_v$ . Por tanto, para muchos sólidos,  $C_p$  se aproxima al valor de  $\sim 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  o  $3R$ , al estar cerca de la temperatura ambiente ( $\sim 300 \text{ K}$ ) donde  $R$  es igual a la constante de los gases. Por tanto para conocer la naturaleza de cualquier sustancia en detalle, se debe de conocer su  $C_p$  y su  $C_v$  [38] que se calcula a partir de valores experimentales de la entalpía  $H$ .

### 2.2.1. Método de Análisis Termogravimétrico

Mediante el método de análisis termogravimétrico (ATG) como se mencionó, se registran las variaciones de masa en función de los incrementos de temperatura (T) o si es necesario mediante descensos de temperatura, regulados por el tiempo. Los procesos que pueden dar cabida a las variaciones de la masa pueden ser por adsorción-desorción (de moléculas  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  u otro tipo de moléculas del medio ambiente) cambios de fase sólido-líquido-vapor, combustión, descomposición molecular y reacción química intermolecular con el tipo de atmosfera que se emplee y la muestra (medio ambiente o atmosferas controladas) [38]. Los resultados obtenidos, se grafican, obteniendo curvas en las que se observa mediante cambios de pendiente el peso que se perdió o ganó durante el calentamiento.

### 2.2.2. Método de Calorimetría Diferencial de Barrido

En el método de calorimetría diferencial de barrido (CDB) a diferencia del análisis termogravimétrico (ATG) la muestra por analizar, se compara con un material de referencia inerte, mientras se le incrementa la temperatura (T) de manera programada ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) manteniendo un registro constante de las dos masas (referencia y muestra) de inicio a término del proceso [39]. Además ambas sustancias son monitoreadas mediante dos termopares, de tal manera que se puedan medir las diferencias en la cantidad de calor aportado a la muestra y la referencia en función de la temperatura, y mientras no se presente alguna, el resultado de la diferencias entre la muestra y la referencia será de cero. Al momento de presentarse algún cambio, éste se reflejara mediante un variación de voltaje ( $\Delta V$ ) entre los termopares de las muestras, y mediante el empleo de un tercer termopar colocado en la base de calentamiento de las muestras, se podrá graficar, la diferencia de temperaturas ( $\Delta T$ ) entre los termopares dirigidos a las muestras, que estará en función de la temperatura (T) del tercer termopar, así los cambios que se presenten, corresponderán a picos y estos a su vez se interpretaran como variaciones en la entalpía ( $\Delta H$ ) que podrá ser calculada mediante la integración del área del pico [39]. Existen diferentes configuraciones en los equipos de CDB, que permiten obtener diferencias más precisas en las variaciones de temperatura y por tanto poder calcular con mayor precisión el  $\Delta H$ .

Los procesos que se pueden estudiar mediante éste tipo de análisis, están relacionados con las transformaciones físicas y químicas que se presentan en la síntesis de materiales sólidos; ejemplos de algunos procesos comunes son: Descomposición, combinación, descomposición-combinación, adición (sólido, líquido o gas) e intercambio atómico entre diferentes sustancias (reacción química) [40].

### 2.3. Técnica de Difracción de Rayos X

Las estructura cristalina de los sistemas superconductores (SC) no se altera durante un cambio de fase al estado SC, ni mientras permanece en él [9, 18] y debido a esto, es posible estudiar la estructura cristalina de prácticamente todos los sistemas SC, identificados hasta el momento, empleando la técnica de difracción de rayos X, a temperatura ambiente, en sus diferentes modos (polvos, películas, mono-cristales o

crisales texturizados) haciendo cumplir en todo momento la Ley de Bragg (Consultar Apéndice V) [41 y 42]. El arreglo de rayos X, más empleado para el estudio de estructuras cristalinas se describe a continuación:

La radiación emanada del tubo de rayos X, basados en el dispositivo de la figura 5, pasa a través de la línea de enfoque para ser difractada por la muestra y colectada por el detector. La muestra se hace rotar a una velocidad angular constante (0 - 40 rpm) de tal manera que el ángulo de incidencia del haz primario cambia mientras que el detector rota al doble de la velocidad angular alrededor de la muestra; éste tipo de geometría es comúnmente llamada geometría Bragg-Bretano [41]. El ángulo de difracción ( $2\theta$ ) es por lo tanto siempre igual a dos veces el ángulo de entrada, de tal forma que, en cada momento la condición de Bragg, se está cumpliendo. El detector conectado a un sistema electrónico de interpretación de datos proporciona la intensidad de la radiación difractada; la posición angular de las reflexiones es colocada por el controlador. El resultado es un patrón de difracción constituido de pulsos o cuentas.

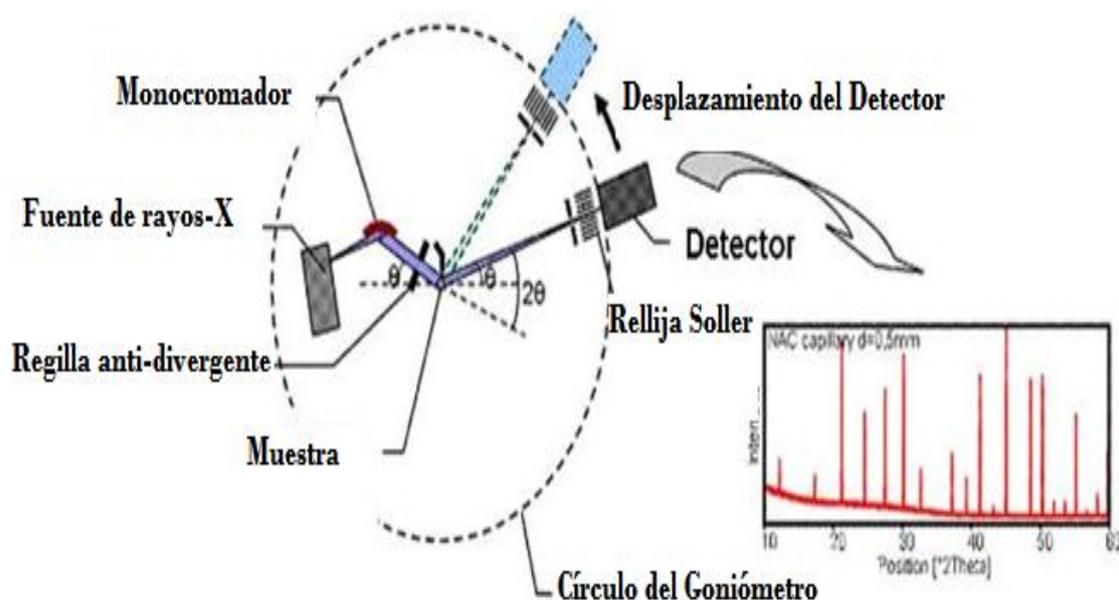


Figura 5: Arreglo del equipo de difracción de rayos X (DRX) en polvo [39]

Para obtener un patrón de difracción más limpio, con menos reflexiones  $K\beta$ , se empleó un monocromador o filtro de níquel (Ni) antes de que el haz primario incida sobre la muestra.

## 2.4. Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis

En general la técnica de microscopía electrónica de barrido con microanálisis, está basada en los efectos de dispersiones elásticas e inelásticas de un haz de electrones acelerados, después de la interacción con átomos y electrones del material que se está estudiando [43].

En la figura 6, se muestra una micrografía de un material cristalino, con un espectro característico de energía de dispersión de rayos X (EDX) realizado en un cristal de la misma muestra.

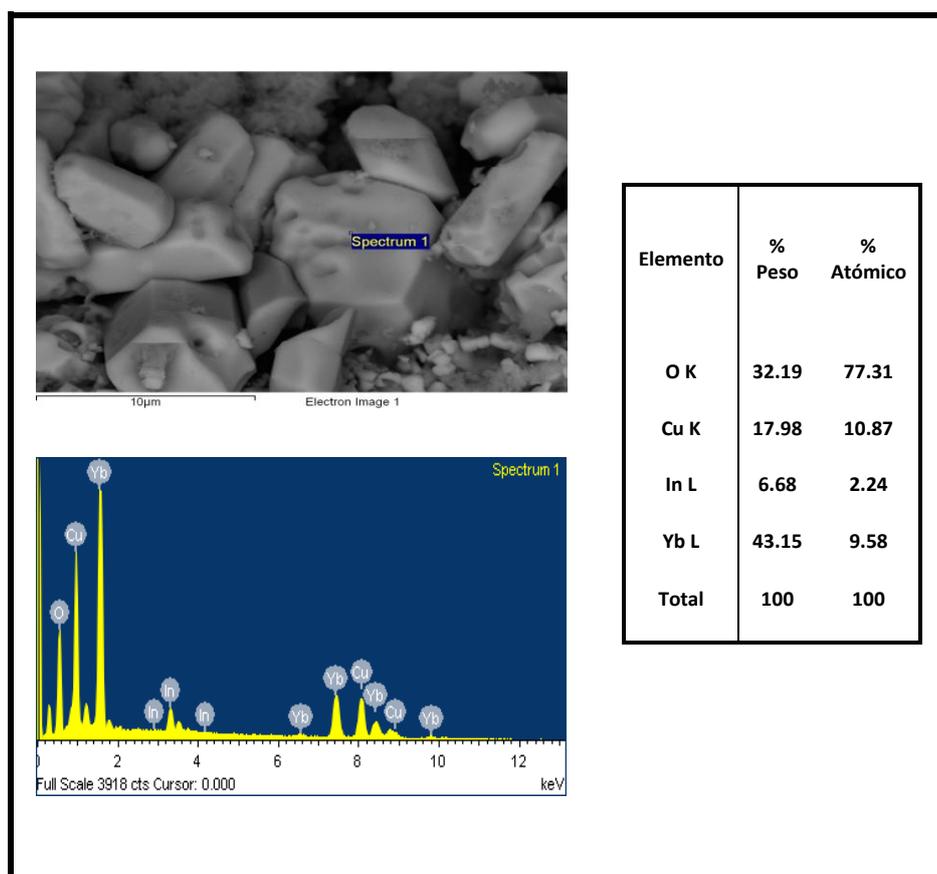


Figura 6: Ejemplo del espectro de emisión de rayos X característico (EDX), obtenido a partir de un análisis por energía de dispersión de rayos X (EDX), para una muestra  $\text{Yb}_{2-x}\text{In}_x\text{CuO}_3$  [5]. La micrografía y el espectro característico se tomó con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Cambridge Leica Stereoscan 400, con detector Oxford Pentafet, a temperatura ambiente, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

El haz de rayos X, emitido por la interacción de los electrones con algún elemento de la muestra, es comparado con un estándar de composición conocida. Manteniendo las mismas condiciones en un análisis, es posible que la intensidad de los rayos X, emitidos por la muestra, se pueda relacionar cuantitativamente con la concentración en masa de los elementos. Los rayos X característicos, son detectados y medidos por su particular longitud

de onda ( $\lambda$ ) y sus intensidades, y así, determinar la concentración de los átomos excitados. Todos los elementos pueden ser detectados (excepto  $H$ ,  $He$  y  $Li$ ).

Mediante este tipo de estudios es posible obtener imágenes por electrones secundarios o retrodispersados. Las imágenes en cada uno de estos modos pueden ser adquiridas, procesadas y almacenadas digitalmente. Las imágenes se pueden proporcionar en escalas de grises o falsos colores, imagen superior izquierda de la figura 6.

Un espectro de energía de dispersión de rayos X (EDX) es usado regularmente como una prueba cualitativa en relación a la abundancia relativa de los elementos. El espectrómetro, mediante un detector de estado sólido, colecta y cuenta, a la vez, todos los rayos X emitidos y mediante un espectro de energía son divididos en diferentes intervalos, empleando una escala en relación a la energía del haz emitido (KeV) y su intensidad, así como se muestra en la imagen inferior izquierda de la figura 6.

## 2.5. Método de Caracterización de Sistemas Superconductores Mediante Resistividad Eléctrica

La base para estudiar las propiedades eléctricas de los materiales es la ley de Ohm, que relaciona mediante una proporcionalidad directa, la diferencia de potencial ( $E$ ) en los extremos del conductor y la intensidad de la corriente ( $I$ ) que por éste fluye. Las magnitudes  $E$  e  $I$ , las liga el coeficiente de proporcionalidad que es la resistencia eléctrica del conductor ( $R$ ). Los métodos de medición de la resistencia eléctrica son varios, y dependen del tipo de material en estudio y las condiciones en que sea necesario realizar la medición [44 y 45]. El presente trabajo se enfoca en un estudio de materiales sólidos cerámicos con baja resistencia eléctrica ( $R < 1 \text{ K}\Omega$ , comportamiento metálico) y por tanto el método más adecuado es el de cuatro puntas, figura 7-a. El método de las cuatro puntas, hace uso de dos circuitos *vinculados*. Por un circuito se hace circular una corriente de magnitud igual a  $I$  (circuito exterior) y por el otro se mide la tensión, que en este caso será:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+R - \varepsilon_B \quad (2.5.1)$$

Donde  $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$  representan los potenciales de contacto en cada unión. El superíndice (+) indica la primera dirección en la que circula la corriente; así como se indica la figura 10. Usamos el superíndice (-) cuando cambia la dirección de la corriente de la polaridad de la fuente de tensión, pero sin alterar el resto del circuito. La resistencia limitadora  $R_{\text{ext}}$ , se

elige de modo tal, que la corriente  $I$ , en el circuito, no dañe la fuente, o los otros elementos del mismo [46].

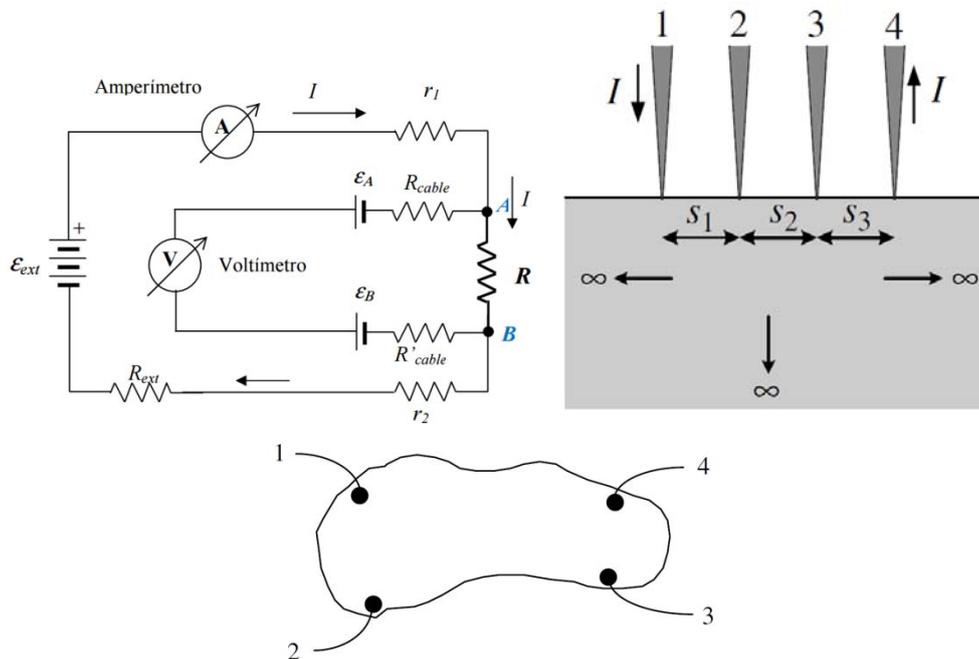


Figura 7: a) Esquema del método de las cuatro puntas b) esquema en línea sobre una superficie plana c) esquema de una muestra irregular con una superficie plana [45]

Si se invierte la polaridad de la fuente de tensión, la tensión medida por el voltímetro será:

$$-V^- = \varepsilon_A - I^- R - \varepsilon_B \quad (2.5.2)$$

Los valores de tensión y corriente indicados en la anterior ecuación son los valores absolutos de lo que indican los instrumentos. Restando estas dos últimas ecuaciones entre sí, tenemos:

$$V^+ + V^- = (I^+ + I^-) R \quad (2.5.3)$$

Por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia de los potenciales medios, podemos anular el efecto de los potenciales de contacto, y nos queda la ecuación:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{(I^+ + I^-)} = \frac{|V^+| + |V^-|}{|I^+| + |I^-|} \quad (2.5.4)$$

A partir de esta ecuación, es que se demuestra que se puede calcular la resistencia eléctrica de materiales que presentan un comportamiento metálico desde 0 - 300 K [46] por el método de las cuatro puntas.

## 2.6. Método de Caracterización de Sistemas Superconductores Mediante Magnetometría

El estudio magnético, aquí planteado, considera un sistema superconductor de tipo II <capaces de soportar campos magnéticos extremadamente altos, 0-25 Teslas (T) en donde 1T= 10 000 Oe en el sistema CGS> en el que se midió el grado de magnetización a “Zero Field Cooling” (ZFC) y “Field Cooling (FC) en un intervalo de temperatura de 5 a 150 K; de acuerdo al proceso de medición estandarizado para identificar transiciones al estado superconductor [47]. Con los datos de magnetización ( $m$ ) es posible calcular la susceptibilidad específica ( $\chi$ ) usando la relación:

$$\chi = \frac{M}{H_{efc.}} \dots\dots\dots (2.5.5)$$

Donde  $M$ , es la magnetización y  $H_{efc.}$  el campo efectivo [20].

Es importante mencionar que la magnitud de la magnetización ( $M$ ) observada en un sistema superconductor, es extremadamente dependiente de: la magnitud del campo externo aplicado ( $H_{apl.}$ ), el tamaño de la muestra, interconexión granular, geometría de la muestra y defectos estructurales. Teniendo poca relación la proporción de superconductor presente [20 y 22]. Sin embargo, se pueden minimizar las variables que afectan la correcta determinación de la magnetización: a) aplicando un campo magnético  $H \ll H_{c1}$  ( $H = 1-100$  Oe en superconductores tipo II), b) fragmentando la muestra; simultáneamente se logra controlar el tamaño de grano y la interconexión granular —El tamaño de grano debe de ser mayor a la profundidad de penetración del campo  $\lambda_L$  ( $\lambda_L = 0.25-1.2 \mu m$ , para un superconductor tipo II como el  $YBa_2Cu_3O_{6-\delta}$ ) [20-22]) e inferior a  $10 \mu m$ , para evitar una sobrestimación del momento magnético—; para reducir el tamaño, las muestras se muelen, hasta obtener un polvo fino con tamaño de grano homogéneo ( $\sim 10 \mu m$ ) en mortero de ágata y d) la forma se modela, vertiendo una cantidad conocida (mg) de la muestra molida, en un recipiente cilíndrico (cápsula plástica, no magnética,  $8 \times 3$  mm). Los anteriores arreglos garantizan, de acuerdo a mediciones de momento magnético con muestras estándar que el error no sea mayor al 1 % [47].

De esta manera, en base a los resultados de cada uno de los métodos y técnicas de caracterización, antes descritos, se pudo llegar a una caracterización detallada tanto del tipo de reacciones que se presentaron, así como del tipo de comportamiento eléctrico y magnético, que las muestras sintetizadas manifestaron. Los resultados de los anteriores planteamientos se presentaran en la siguiente sección de manera detallada.

## CAPÍTULO 3

### Desarrollo Experimental

#### 3.1. Síntesis por Reacción en Estado Sólido

Para sintetizar por la técnica de reacción en estado sólido, se partió de los óxidos y carbonatos correspondientes, considerando el radio iónico y la carga de cada catión, apéndice VI [2]. En la figura 8, se presentan las características de los óxidos y carbonatos empleados en la síntesis, de acuerdo con los datos del proveedor.

No.	Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza %
1	óxido de estaño (IV)	$SnO_2$	Strem Chemicals	99.998
2	óxido de iterbio (III)	$Yb_2O_3$	Sigma Aldrich	99.99
3	óxido de indio (III)	$In_2O_3$	Sigma Aldrich	99.99
4	carbonato de bario	$BaCO_3$	CERAC S. I.	99.999
5	óxido de plomo (II)	$PbO$	CERAC S. I.	99.99
6	óxido de cobre (II)	$CuO$	CERAC S. I.	99.99

Figura 8: Tabla de lista de reactivos

Con estos reactivos, se procedió a sintetizar 6 diferentes muestras, con variaciones en su relación molar como se presenta en el apéndice II. El cálculo estequiométrico de cada formulación, para sintetizar 2 gramos de cada muestra, también se describe con detalle en el mismo apéndice II. Las mezclas de los reactivos calculados y preparados, se molieron a temperatura ambiente en un mortero de ágata, hasta obtener una mezcla policristalina homogenizada, la cual, presentó una coloración gris.

En la figura 9, se presenta la lista de las 6 composiciones preparadas, con la estequiometría teórica propuesta, considerando en todos los casos una base de 2 gramos y resaltando los porcentajes de  $CuO$ , para cada una, así como, una nomenclatura de seguimiento en la columna 5 (Las muestras se etiquetaron utilizando la nomenclatura N-yyy-zzz; donde N= nombre de la muestra, yyy= la temperatura del último de los t.t., y zzz= el tiempo de exposición en el último t.t.).

No. Muestras	Relación Molar de las Composiciones	Mezcla (g)	% de CuO en Mezcla	Nomenclatura N-yyy-zzz	
referencia	$YbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	2	28.76	Yb:123	
1	$Ba_4(SnYb_5Pb_{0.4}In_{0.6})O_{20+\delta}$	2	0	S07-925-142	
2	$Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.9+\delta}$	m=0.24	2	7	P7Cu-925-6
3		m=0.53	2	13	13Cu-925-6
4		m=0.65	2	16	16Cu-925-6
5		m=0.82	2	20	20Cu-925-6
6	$Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73+\delta}$	2	2.86	HCu-04-195	

Figura 9: Tabla de relación molar teórica de las muestras y su nomenclatura

Por otro lado, en la figura 10, se presentan los materiales y equipos básicos del laboratorio para realizar el proceso de síntesis.

No.	Nombre	Marca
1	Mortero y pistilo de ágata	-----
2	Crisol de alta alúmina con tapa (20 ml)	Sigma Aldrich
3	Balanza digital pioneer	OHAUS ( $\pm 0.001$ )
4	Mufla	Thermolyne FURNACE/F600 ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )
5	Multimeter modelo CMM-15	EXTECH Instruments.
6	Microscopio óptico	Ken-A- Vision
7	Prensa hidráulica con pistón	Osyma
8	Pastilladora de acero inoxidable de alta dureza	-----

Figura 10: Equipo y materiales para la realización de la síntesis

Antes de pesar la cantidad necesaria de cada compuesto de acuerdo a lo calculado, para cada composición (apéndice II) se aplicó un tratamiento térmico (t.t.) a tres de los reactivos ( $Yb_2O_3$ ,  $SnO_2$  y  $BaCO_3$ ) calentando a  $100^\circ\text{C}$ , durante 15 minutos, lo cual, promovió la eliminación de moléculas de agua —adsorbidas en la superficie de los reactivos, provenientes del medio ambiente— [48, 49 y 50] disminuyendo el error en el momento de pesar.

Estos reactivos se sacaron de la estufa, y se colocaron dentro de un desecador herméticamente sellado, para mantenerlos secos y fríos. Éste último paso no llevó más que algunos segundos, para evitar la rehidratación. Con esta mezcla, después de ser homogenizada, se preparan pastillas a temperatura ambiente fabricadas en una pastilladora, aplicando una presión de  $3150\text{ Kg/cm}^2$  mediante una prensa hidráulica. Así, se prepararon

pastillas de 10 mm de diámetro con un espesor aproximado de 2 mm (En el apéndice III, se describe el cálculo de la presión para la formación de las pastillas).

Muestras representativas de las mezclas de óxidos y carbonatos (tabuladas en el apéndice II) se sometieron a un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido simultáneo (ATG/CDB) en aire y presión atmosférica, con el propósito de que la interpretación de estos análisis diera la pauta para identificar la(s) temperatura(s) que optimiza(n) la reacción deseada. Y así poder aplicarlo a la mezcla de reactivos.

En la figura 11, se muestra el primer termograma, correspondiente a la muestra 1 (**S07-925-142**) de composición  $Ba_4(SnYb_5In_{0.6}Pb_{0.4})O_{20\pm\delta}$ , el cual servirá como primera aproximación, para la planeación de los diferentes ciclos de tratamientos térmicos (t.t.) el resto de los análisis se discutirán en el apartado de resultados y discusión. Como parte de un estudio complementario se realizó un análisis térmico (ATG/CDB) a los reactivos empleados, cuyos resultados se presentan en el apéndice V.IV.

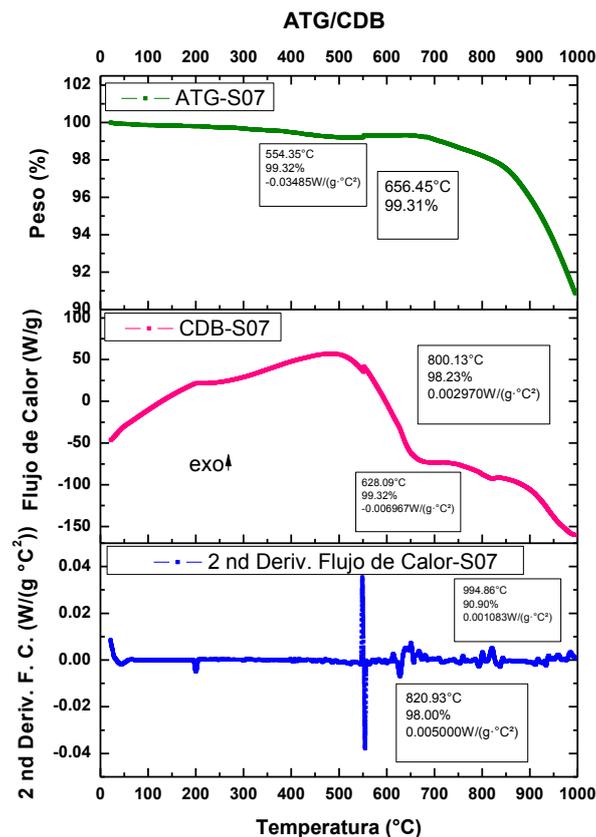
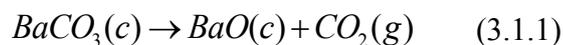


Figura 11: Gráfica de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) para la mezcla de óxidos, en la muestra **S07** ( $Ba_4(SnYb_5In_{0.6}Pb_{0.4})O_{20\pm\delta}$ )

El análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB) se presenta en este apartado, como una referencia y guía calorimétrica para la planeación de los diagramas de tratamientos térmicos, que se presentaran más adelante. En la gráfica, la curva de análisis termogravimétrico (ATG-curva verde) muestra las pérdidas de peso en una relación porcentual (%) y los procesos endotérmicos y exotérmicos del análisis calorimétrico de barrido (CDB-curva rosa) con unidades de Watts por gramo (W/g). Para definir con mayor precisión el intervalo de transformación de estos procesos térmicos (relacionados con la estabilidad química y física de los reactivos) se deriva dos veces la curva CDB.

También se observa que en la curva de análisis termogravimétrico (ATG) en el intervalo de temperatura de 25 a 554 °C, el máximo porcentaje de peso perdido fue de 0.68 %, lo que se asoció a la deshidratación superficial de los compuestos hidrofílicos ( $BaCO_3$  [48],  $SnO_2$  [49] y  $Yb_2O_3$  [50]) así como al inicio de la desorción de  $CO_2$  y  $CO$ , lo cual, pudo influir químicamente en la activación de las superficies y favorecer las reacciones de los reactivos [49].

De la misma forma en el intervalo de temperatura de 554 a 656 °C, no hubo variación en peso, pero una vez que se superó esa temperatura, el porcentaje de peso perdido incrementó, siendo más rápida la pérdida de peso después de los 820 °C y hasta llegar a los 1000 °C. En estos dos últimos intervalos de temperatura, se calculó un 8.41 % de pérdida en peso, el cual, correspondió al porcentaje estimado por descarbonatación del  $BaCO_3$  [48] calculado en la tabla del apéndice II, de acuerdo a la siguiente reacción:



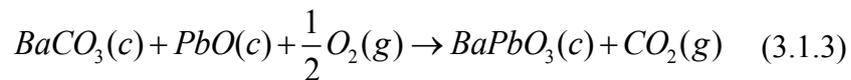
Se consideró que el gas  $CO_2$  “*in situ*” ayudó a la movilidad de los policristales de tal manera que se vio favorecida la reacción de estado sólido.

Por su parte la curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB-curva rosa) mostró sólo dos comportamientos endotérmicos destacados, el primero en el intervalo de 554 a 656 °C, asociado al inicio de la reacción entre los compuestos ( $BaCO_3$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$ ) más susceptibles a formar enlaces de acuerdo a la literatura [51 y 55] y el segundo, que se presentó a la temperatura de 820 °C, asociado a las transformaciones polimórficas del  $BaCO_3$  [51]:

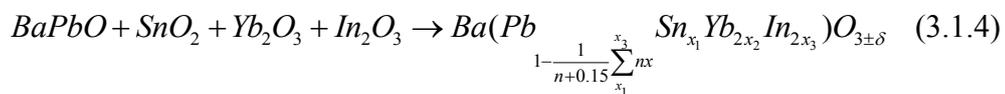


Y el inicio de la descomposición como carbonato; proceso que se mantiene hasta aproximadamente 1000 °C [51].

En base a lo anterior, se propuso el siguiente mecanismo de reacción relacionado con el *BaO* “in situ” que se generó de la descarbonatación del *BaCO<sub>3</sub>*, siendo probable que este óxido reaccione con el *PbO*, más el oxígeno del aire, formando la siguiente reacción en estado sólido de acuerdo a la literatura [54]:



También se consideró viable, que se pueda presentar la difusión de los iones de  $Sn^{4+}$ ,  $In^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , provenientes de los óxidos correspondientes, hacia la nueva composición de *BaPbO<sub>3</sub>*, que se sabe cristaliza con una estructura cristalina tipo perovskita *ABO<sub>3</sub>* con grupo espacial *Pm3m* (No. 221), susceptible de presentar sustituciones catiónicas en los sitios B [54] y por lo tanto, es factible que ocurra una sustitución iónica aliovalente (compleja) de la siguiente manera:



A partir de las señales de transformación; del análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB) antes discutido, y de los respectivos análisis (ATG/CDB) a las composiciones propuestas, se planeó la metodología de síntesis, la cual, dio seguimiento a los diagramas de tratamientos térmicos (**t.t.**) de las figuras 12-14.

Para evitar pérdidas de masa por evaporación del óxido de plomo (*PbO*, ver apéndice V.IV) durante los incrementos de temperatura, seleccionados por los análisis termogravimétricos (ATG) y a lo largo del primer ciclo de **t.t.**, las muestras homogenizadas y comprimidas en pastillas, se colocaron dentro de un crisol de alta alúmina con capacidad de 20 mL, y se les cubrió con una tapa del mismo material que no selló de forma hermética; lo que favoreció el reflujo de posibles vapores del óxido de plomo, simultáneamente los gases y vapores más ligeros (*H<sub>2</sub>O* (v), *CO<sub>2</sub>* (g), *CO* (g)) liberados o generados durante las transiciones térmicas, se expulsaron a la atmósfera,

permitiendo también la entrada de aire. Similar procedimiento, se replicó en cada uno de los tratamientos térmicos (**t.t.**).

De ésta manera, en los siguientes diagramas, enumerados del 1 al 3, se presentan los diferentes tratamientos térmicos (**t.t.**) aplicados a las muestras que se sintetizaron en este trabajo, bajo las condiciones no estequiométricas especificadas en la tabla 2, antes mencionada.

En estos diagramas, se puede observar que el eje de las “x”, corresponde al tiempo (t) medido en horas (h) y el eje de las “y” se tiene la temperatura en grados centígrados (°C). En los diagramas, podemos identificar a los diferentes tratamientos térmicos (**t.t.**) como mesetas, en las cuales, el ancho de cada una, corresponde a las horas a las que estuvo expuesta la muestra a un tratamiento isotérmico. La velocidad de calentamiento de las muestras fue siempre de 10 °C/min., ya que corresponde al incremento con que se realizaron los análisis termogravimétricos y calorimetría diferencia de barrido (ATG/CDB) hasta llegar a la temperatura asignada, y al finalizar el **t.t.**, el descenso de la temperatura fue de manera normalizada hasta alcanzar las condiciones de temperatura al interior del laboratorio (~ 24.0 °C).

En la figura 12, se presenta el diagrama de tratamiento térmico (**t.t.**) correspondiente al grupo 1, que está constituido por la muestra 1 (S07) de composición  $Ba_4(SnYb_5Pb_{0.4}In_{0.6})O_{20\pm\delta}$ , y la muestra de referencia (**Yb:123**) de composición  $YbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

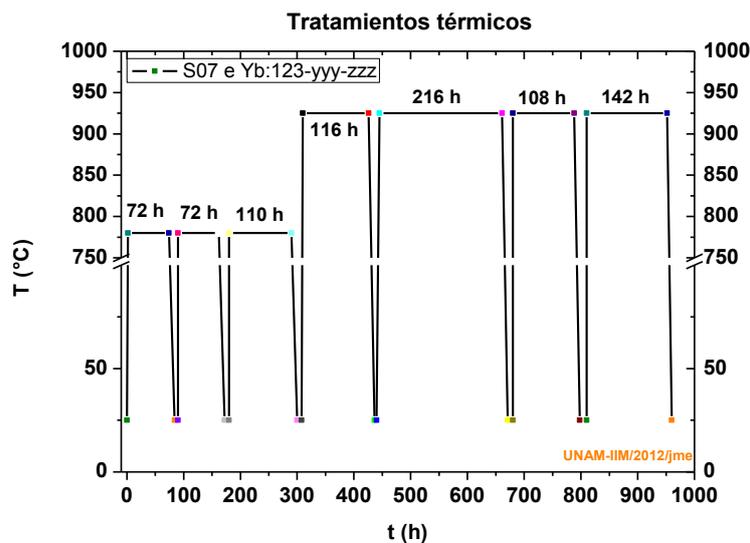


Figura 12: Diagrama 1, rampas de tratamientos térmicos aplicados a al grupo 1 de muestras (**S07e Yb:123**)

La figura 13, corresponde a los tratamientos térmicos (**t.t.**) aplicados al grupo 2, representado por las muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, las cuales presentaron la composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$ , con variaciones en su coeficiente estequiométrico del cobre ( $m=0.24, 0.53, 0.65$  y  $0.82$ ) respectivamente.

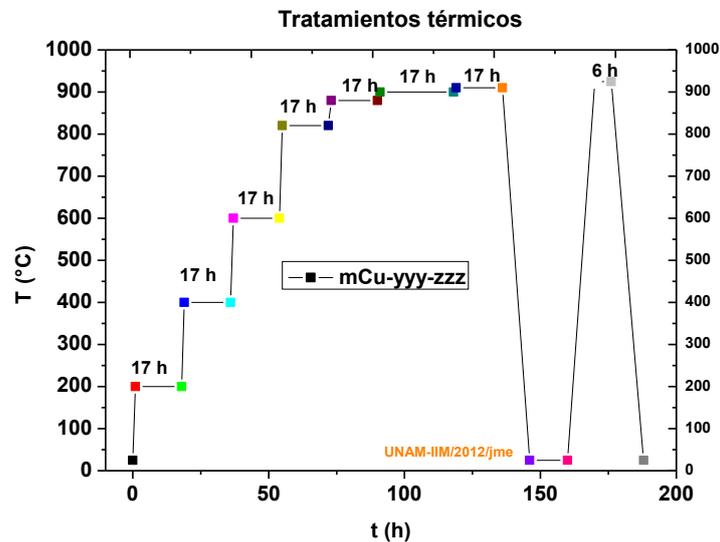


Figura 13: Diagrama 2, rampas de tratamientos térmicos aplicados a las muestras 2-5 (**P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**)

Y por último en la figura 14, se muestran los tratamientos térmicos (**t.t.**) aplicado al grupo 3, el cual, sólo se constituyó por la muestra 6 (**HCu**) de composición  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ .

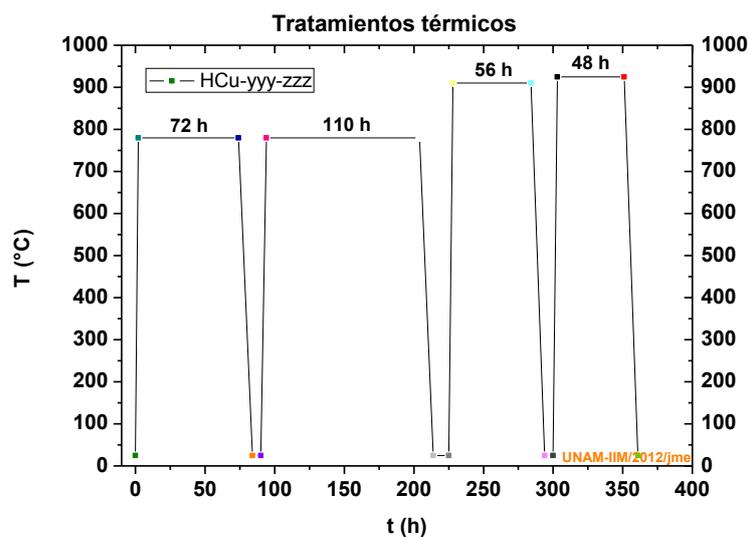


Figura 14: Diagrama 3, rampas de tratamientos térmicos aplicados a la muestra 6 (**HCu**)

Para fines prácticos, de aquí en adelante las muestras serán referidas únicamente por el nombre de la muestra; por ejemplo **S07**, que corresponde a **SO7-925-142**, en el último de los tratamientos térmicos (**t.t.**) de acuerdo a los anteriores diagramas. Sólo en el caso de que en las discusiones se necesite especificar la temperatura y el tiempo del **t.t.**, se hará referencia a toda la nomenclatura.

En la figura 15, se relacionan las muestras propuestas para la síntesis por reacción en estado sólido, con las técnicas empleadas para la caracterización por ATG/CDB, DRX, MEB/EDX, R vs T y M vs T, considerando que las muestras pueden ser dispuestas ya sea como policristales o estos comprimidos en pastilla sinterizadas, lo cual dependió del tipo de técnica y el objetivo del análisis.

No.	Relación Molar /Nomenclatura		ATG/CDB g	DRX	MEB/EDX	R vs T	M vs T g
Ref.	$YbBa_2Cu_3O_{7-x}$	Yb:123	Referencia (47)	~1	pastilla	pastilla	0.077
1	$Ba_4(SnYb_5Pb_{0.4}In_{0.6})O_{20+\delta}$	S07-925-142	0.003059	~1	Pastilla	Pastilla	0.076
2	$Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66+\delta}$	P7Cu-925-6	0.005596	~1	Pastilla	Pastilla	0.088
3		13Cu-925-6	0.004657	~1	Pastilla	Pastilla	0.077
4		16Cu-925-6	Sin análisis	~1	pastilla	pastilla	0.100
5		20Cu-925-6	Sin análisis	~1	pastilla	pastilla	0.096
6		$Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73+\delta}$	HCu-925-42	0.0013398	~1	pastilla	pastilla

Figura 15: Tabla de proporciones de las diferentes muestras que se destinaron para su caracterización

Cabe recordar que la muestra de referencia (**Yb:123**) se sintetizó bajo el esquema de tratamientos térmicos (**t.t.**) del diagrama 1, y por tanto, esto constituyó una modificación al método publicado por R. Redac y M. Zaharescu [56].

### 3.2. Caracterización de los Materiales por:

- Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido

El equipo empleado para los análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG/CDB) fue un SDT Q600 V8.3 Build 101 (DSC-TGA Standard). Las muestras se analizaron en forma policristalina, con cantidades en el orden de los miligramos (mg). Las condiciones de operación fueron: aumento de temperatura de 25 °C a

1000 °C, velocidad de calentamiento de 10 °C/min y atmosfera de aire. Para el análisis, de cada muestra, se emplearon crisoles de alta alúmina; por ser un material estable en el intervalo de temperatura considerado, y debido a que no se tienen antecedentes de que alguno de los reactivos reaccione con ese material [57].

#### -Difracción de Rayos X por el Método de Polvos

El equipo empleado para analizar los policristales por el método de difracción de rayos X (DRX) en polvos, fue un difractómetro de rayos X D8 Advance, de la marca *Brucker Advanced X-Ray Solution*, en el que se usó un ánodo de cobre ( $Cu^0$ ) para la emisión de rayos X característicos con una  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

En la figura 16, se presentan las condiciones de medición que se programaron en el equipo D8 Advance, las cuales fueron aplicadas a cada una de las muestras, sin variación, para obtener patrones de difracción que se pudieran comparar entre sí.

Condiciones de Medición	
Intervalos en grados ( $2\theta$ )	20-90° en 2 Theta
Modo de barrido del goniómetro	barrido continuo
Incremento en 2 Theta	0.0083499° en 2 Theta
Tiempo de medición (en segundos) por punto	3.5 seg
Tiempo total de la medición por muestra	~10 h
Intensidad	unidades arbitrarias (u.a.)
Rotación de la muestra	15 rpm
Portamuestras	vidrio
Archivo .raw, y .uxd generados por DIFFRAC Plus	.raw

Figura 16: Óptica del Difractómetro de rayos X

#### -Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Dispersión de Rayos X

El equipo que se uso para realizar las microscopías y el análisis semicuantitativo en las muestras, fue un microscopio electrónico de barrido de la marca Cambridge Leica Stereoscan 400, con detector *Oxford Pentafet*, a temperatura ambiente. Las muestras se analizaron en forma de pastillas y sin ningún recubrimiento.

Las imágenes fueron adquiridas mediante la captación de electrones ( $e^-$ ) secundarios (ES) los cuales, proporcionaron información de la topografía, relieve y morfología, en una imagen a escala de grises, donde los diferentes tonos que se lograron se relacionaron con la energía característica del orbital atómico, correspondiente al átomo del cual fue expulsado el  $e^-$ , siendo posible con esto, diferenciar fases cristalinas, de diferente composición y morfología, relacionando un tono en la escala de grises a cada fase (a mayor número atómico mayor luminosidad) [43].

Para determinar el tamaño de los cristales, se analizaron las micrografías correspondientes a cada tratamiento térmico, empleando el software Image-J Launcher versión 6.0 desarrollado por *Research Services Branch (RSB)* del *National Institutes of Health* [58].

#### -Método de las Cuatro Puntas; Resistencia en Función de la Temperatura

En este trabajo se empleó el método de las cuatro puntas, en las muestras (pastilladas y sinterizadas) que presentaron un comportamiento metálico a temperatura ambiente ( $R < 10 \Omega$ ); este método, ha sido ampliamente probado en mediciones de materiales cerámicos superconductores como el  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , de cuyos estudios se han podido identificar diversas fuentes de error, relacionadas con las mediciones de resistencia eléctrica ( $R$ ) en corriente directa (dc) en función de la temperatura. Por razones de simplificar el contenido en éste documento se pedirá al lector que desee profundizar en los detalles de el método y de los equipos empleados, consultar el artículo escrito por Valentín García-Vázquez y colaboradores [46] donde se describe de forma detallada; los equipos, tipos mediciones y fuentes de error asociados al método de las cuatro puntas, aplicado en sistemas superconductores cerámicos.

#### -Magnetometría por Vibración de Muestra en DC

Las mediciones magnéticas se realizaron en un sistema de mediciones de propiedades físicas (PPMS, por sus siglas en inglés) mediante un magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*, VSM) [47]. Este dispositivo opera mediante corriente directa (dc) llegando a ser un método rápido y muy sensible. Las muestras se disponen en forma de policristales, logrados después de moler las pastillas sinterizadas.

En forma general, las mediciones se realizaron por oscilaciones de la muestra (previamente encapsulada en un recipiente cilíndrico no magnético, registrando el peso exacto de cada una de las muestras dentro del recipiente) la cual, se coloca cerca de una bobina de detección (cargada) que a su vez, se conecta a un detector de voltaje inducido. Mediante la configuración de un pequeño gradiómetro a una bobina cargada que se hace oscilar a una amplitud entre 1-3 mm, con una frecuencia de 40 Hz. El sistema tiene la sensibilidad de detectar cambios de magnetización de hasta  $10^{-6}$  emu, en un intervalo de 1 Hz [47]. Al sistema se le puede enfriar a temperaturas menores a 5 K.

## CAPÍTULO 4

### Resultados y Discusión Grupos 1 y 2

#### 4.1. Síntesis por Reacción en Estado Sólido

La discusión de resultados que a continuación se presenta, conserva el orden de agrupación propuesto para la síntesis: el grupo 1, lo forma la muestra **S07** y el grupo 2, las muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**. En el caso del grupo 2, se compara estructuralmente con la muestra de referencia **Yb:123**.

En primer lugar, se examinan los análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG/CDB) y seguido de esto se presentan los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX) a la vez, se muestran imágenes con las morfologías identificadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y se habla de la información semi-cuantitativa proveniente de los análisis de energía de dispersión de rayos X (EDX).

#### -Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido.

A partir de los análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG/CDB) que se realizaron a las distintas mezclas de reactivos de las composiciones propuestas en la figura 15, se pudieron identificar transiciones térmicas entre 25 y 1000 °C; asociadas a fenómenos de evaporación de agua adsorbida en la superficie de algunos reactivos, desorción de gases como el  $CO_2$  y descarbonatación (pérdida de  $CO_2$ ) que en conjunto inducen a un estado de desequilibrio químico, de tal manera que se ve favorecida una reacción en estado sólido, en las muestras 1 (**S07**) y 2 a 5 (**P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**).

Habiendo analizado ya, los equilibrios termodinámicos que presentó la composición de la muestra **S07**, en la sección anterior; en las figuras 17-20, se presenta el estudio del análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB) simultáneo, para el grupo 2 (**P7Cu**, **13Cu**, **16Cu**, **20Cu**). En las siguientes gráficas, la curva en color verde

corresponde al análisis termogravimétrico (ATG) expresada en porcentaje (%) en peso; la de color rosa representa la calorimetría diferencial de barrido (CDB) con unidades de Watts por gramo (W/g) y la curva en color azul, se obtuvo de aplicar la 2<sup>da</sup> derivada a la curva CDB, lo cual, ayudó a definir con mayor precisión la temperatura en la que los procesos termodinámicos se llevan a cabo.

En la figura 17, se observa el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG/CDB) simultáneo, realizado a la muestra de composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta}$  (P0, cero de porcentaje de cobre) cuyo producto de reacción se utilizó para obtener las muestras P7Cu, 13Cu, 16Cu y 20Cu (ver tabla del apéndice II).

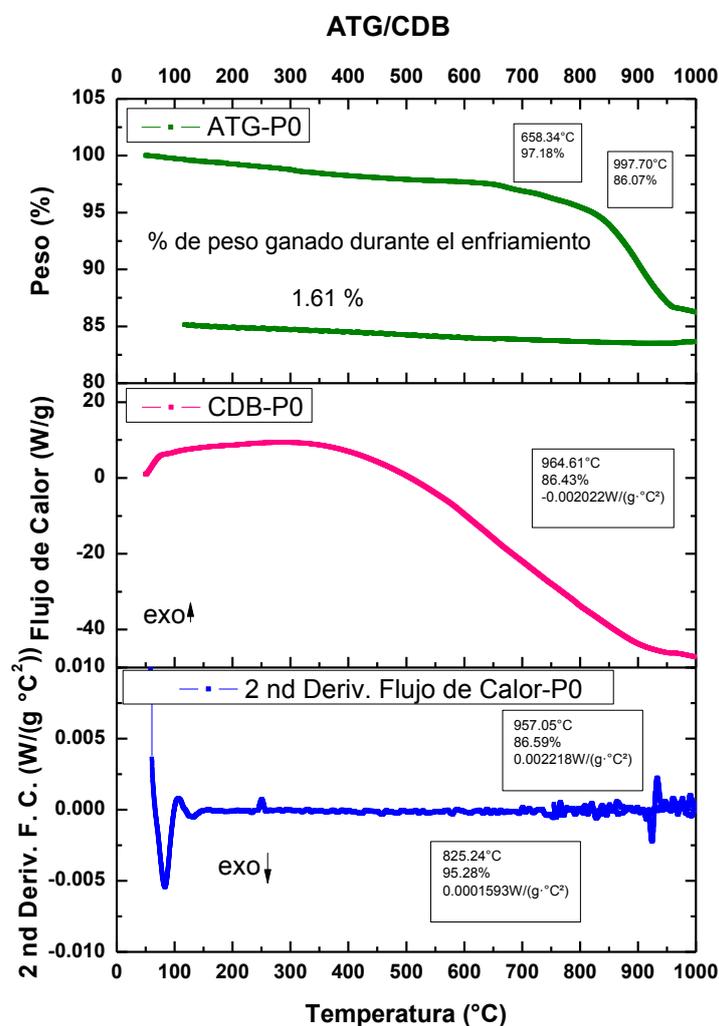


Figura 17: Termogramas de análisis simultáneo ATG/CDB, para la mezcla de óxidos de composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta}$  (P0) base para obtener P7Cu, 13Cu, 16Cu y 20Cu

En esta figura, la curva ATG, mostró dos procesos significativos: el primero en el intervalo de temperatura de 25-658 °C; donde se determinó una pérdida peso del 2.82 %, asociado al proceso de desorción de moléculas de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y trazas de  $CO$ , en los óxidos de  $Yb_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$  [48-53]. El segundo proceso se presentó, en el intervalo de temperatura de 658 a 1000 °C, en donde se produjo una pérdida de peso de 11.11 %, que se asoció al  $CO_2$  (g) generado durante la descomposición del  $BaCO_3$  [48 y 51]. Este último porcentaje, se correlacionó con el porcentaje de  $CO_2$  (g) calculado a partir de la estequiometría propuesta en el apéndice II.

En la misma curva ATG, de forma particular, se muestra la curva de enfriamiento de la muestra **P0**. En esta curva, se pudo comprobar una ganancia en peso del 1.61 %, a medida de que alcanzaba la temperatura ambiente, posiblemente ocasionado por un proceso de adsorción de gases como  $CO_2$  (entre 900 °C y 25 °C). Para comprobar la gasificación o una posible hidratación de las fases isoestructurales ( $Yb_2O_3$  y  $BaSnO_3$ ) se monitoreó el peso de la muestra a temperatura ambiente durante 24 h y se realizaron análisis por difracción de rayos X (DRX) antes y después de las 24 h. Mediante el control de peso se comprobó que la muestra **P0** incrementó 5.9 % de su peso, adicional al adquirido durante el enfriamiento en la mufla. Mientras que por difracción de rayos X (DRX) no se observaron cambios estructurales después de las 24 h, identificándose dos fases cristalinas isoestructurales a  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) reactivo de partida y  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)). Este último análisis coincidió con las fases cristalinas identificadas en la muestra **S07** ( $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta}$ ) (apéndice V.I.).

Por otro lado, la curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB-curva rosa) presentó una tendencia en la que no se definen con claridad los procesos *endo* o *exo* térmicos, debido a que en ese intervalo de temperatura (por efectos de la cinética de reacción) los procesos son lentos y poco intensos [38]. Para rescatar la información de dichos procesos, se recurrió a la herramienta matemática de la 2<sup>da</sup> Derivada (curva azul) aplicada a la curva CDB. A través de este análisis, se observó un pico endotérmico en aproximadamente 825 °C, relacionado al proceso de transformación polimórfica del  $BaCO_3$  ( $BaCO_{3(Orto.)} \rightarrow BaCO_{3(Hex.)}$ ) [48] así como, un proceso de descarbonatación, confirmado por el porcentaje de peso que se perdió en la curva ATG. Además, se observó que en el intervalo de temperatura de 925 a 965 °C, se presentó una transformación exotérmica, que pudiera estar relacionada con la energía generada por la reacción entre los reactivos ( $SnO_2$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $PbO$

e  $In_2O_3$ ) presentes, y los recién formados cristales del óxido de bario ( $BaO$ ) [48 y 59] para formar las fases cristalinas cúbicas identificadas por difracción de rayos X, isoestructurales a  $Yb_2O_3$  y  $BaSnO_3$ , de las que ya se habló en el párrafo anterior. Por tanto se pudo comprobar mediante este estudio, que el ajuste en la relación de composición entre las muestras **S07** y **P0** (muestras sin  $Cu^{2+}$ ) no favoreció la formación de una sola fase cristalina, sin embargo es importante resaltar que las dos fases inidentificadas presentaron estructura cristalina cúbica, y una de ellas correspondió al grupo espacial que se buscó favorecer ( $Pm3m$ , 221).

En la figura 18, se analiza el comportamiento térmico de la muestra **P7Cu** —primera muestra a la que se le agregó un 7% de  $CuO$  en peso, tomando como base 2 g, de la muestra **P0** de composición  $(Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta})$  “sin tratamiento térmico (t.t.) previo”—.

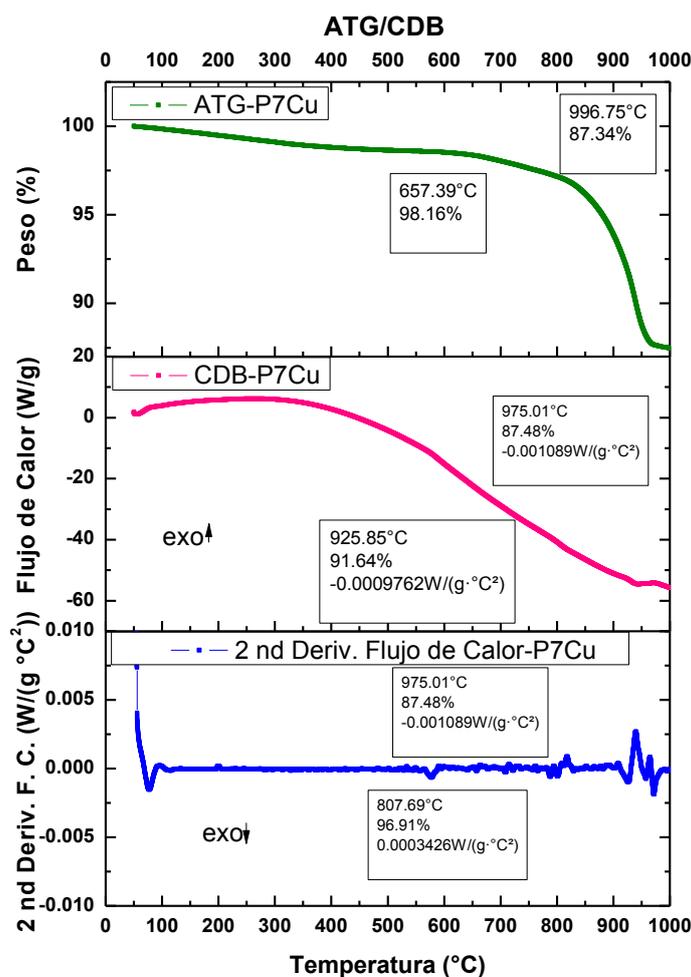


Figura 18: Termograma de análisis simultáneo ATG/CDB, para la mezcla de óxidos de composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_{0.24})O_{2.9\pm\delta}$  con  $m=0.24$  (**P7Cu**)

Mediante la curva de análisis termogravimétrico (ATG) en el intervalo de temperatura de 25 a 657 °C, se comprobó una pérdida en peso del 1.9 %. Este proceso, como se explicó anteriormente, se asoció a la desorción de moléculas de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y trazas de  $CO$ , en los óxidos de  $Yb_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$  [48-53]. La siguiente pérdida de peso fue de 10.87 % y se presentó en el intervalo de temperatura de 657 a 1000 °C; también se atribuyó a la descomposición del  $BaCO_3$  siendo ligeramente menor el porcentaje de peso, al % de  $CO_2$  (g) calculado según la tabla del apéndice II.

Por otra parte, la curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB) confirmó dos procesos endotérmicos en el intervalo de temperatura 657 a 1000 °C, definidos a través de la segunda derivada en CDB. El primero a una temperatura de 807 °C, que se asoció al proceso de transformación polimórfica del carbonato de bario ( $(BaCO_{3(Orto.)} \rightarrow BaCO_{3(Hex.)})$  [48] e inicio de la descarbonatación del mismo, ambos procesos simultáneos y por tanto se presentó superposición de picos. El segundo, se observó en el intervalo de temperatura de 925 a 939 °C; el cual, se asoció al inicio de la difusión del ión  $Cu^{2+}$ , hacia los posibles primeros productos de reacción ( $BaPb_{1-x}O_{3+\delta}$  con  $x= Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $In^{3+}$ ), lo que a su vez dio inicio a la nucleación y crecimiento de la fase cristalina cúbica, con grupo espacial Pm3m (No. 221), mediante una sustitución catiónica, que posiblemente deba de generar vacancias aniónicas para estabilizarse.

En la figura 19, se observa el comportamiento termodinámico que presentó la muestra **P0**. En esta muestra se agregó un 13 % de  $CuO$  en peso, tomando como base 2 g, de la muestra **P0**. En la curva de análisis termogravimétrico (ATG-línea azul) se presentó una variación significativa en el número de procesos de pérdida de peso, respecto a las muestras **P0** y **P7Cu**.

El primer y segundo proceso, ocurrieron en los intervalos de temperatura de 25 a 188 °C (1.64 % en pérdida) y de 188 y 234 °C (1.35 % en pérdida); estas pérdidas se asociaron a moléculas de  $H_2O$  absorbidas superficialmente por los cristales isoestructurales a los compuestos  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) y  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)) identificados por DRX.

El tercer y cuarto proceso en los intervalos de temperatura de 234 a 526 °C (1.14 % en pérdida) y 526 a 779 °C (1.12 % en pérdida) se asociaron a la eliminación de  $CO_2$  que se

absorbó durante el proceso de enfriamiento y durante el tiempo que permaneció a temperatura ambiente.

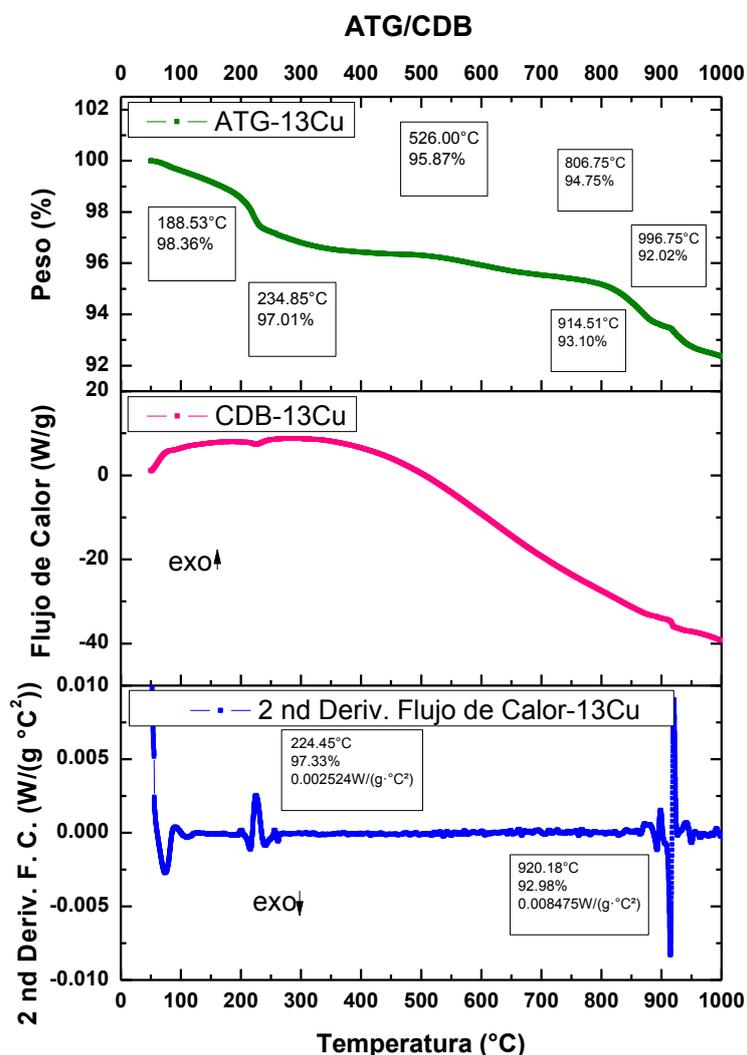
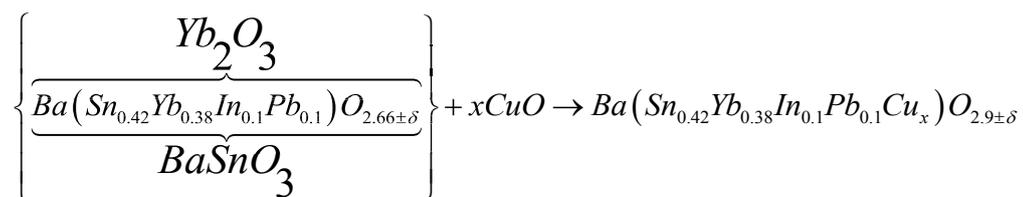


Figura 19: Termograma de análisis simultáneo ATG/CDB, para la mezcla de óxidos de composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{3.19\pm\delta}$  con  $m = 0.53$  (13Cu)

Adicionalmente, el quinto y sexto proceso de cambio de peso, que se observaron en los intervalos de temperatura de 806 a 914 °C (1.65 % en pérdida) y de 914 a 996 °C (1.08 % en pérdida) respectivamente; y se asociaron a un proceso de descarbonatación, también superficial. En total se perdió el 7.98 % en peso de la muestra, relacionado como ya se dijo, a procesos de deshidratación y desgasificación. Con lo anterior se confirmó que las fases cristalinas que se formaron, producto de la reacción por estado sólido de la composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1})O_{2.66\pm\delta}$ , adsorbió moléculas de  $H_2O$  y  $CO_2$ , como se

mencionó al analizar la curva de enfriamiento de la gráfica 2; estas moléculas se desprenden a medida de que la muestra se calienta, generando seis procesos de desorción bien delimitados.

Por su parte la curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB-color rosa) sólo se correlacionó de manera significativa con dos de los procesos de pérdida de peso; ambos procesos endotérmicos: el primero de ellos ocurrió a la temperatura de 224 °C y, se asoció a la energía necesaria para desorber moléculas de la superficie del material ( $H_2O$ ). El segundo proceso; de mayor importancia para nuestros objetivos, se presentó a una temperatura de 920 °C, mismo que puede estar relacionado con la energía necesaria para difundir el ión  $Cu^{2+}$ , en las fases isoestructurales a los compuestos  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) y  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)) ya que se sabe por energía de dispersión de rayos X (EDX) que las isoestructuras están compuestas por los iones de la composición de partida, así como se ejemplifica en la siguiente ecuación:



En la figura 20, se presenta una gráfica comparativa de las muestras **S07**, **P0**, **P7Cu** y **13Cu**, referente al análisis calorimétrico diferencial de barrido (CDB) a través de la interpretación de la segunda derivada. Mediante ésta comparación, se hace evidente que los incrementos del  $CuO$ , ayudan a definir transiciones térmicas, en temperaturas cada vez más específicas a medida de que se incrementó la proporción porcentual.

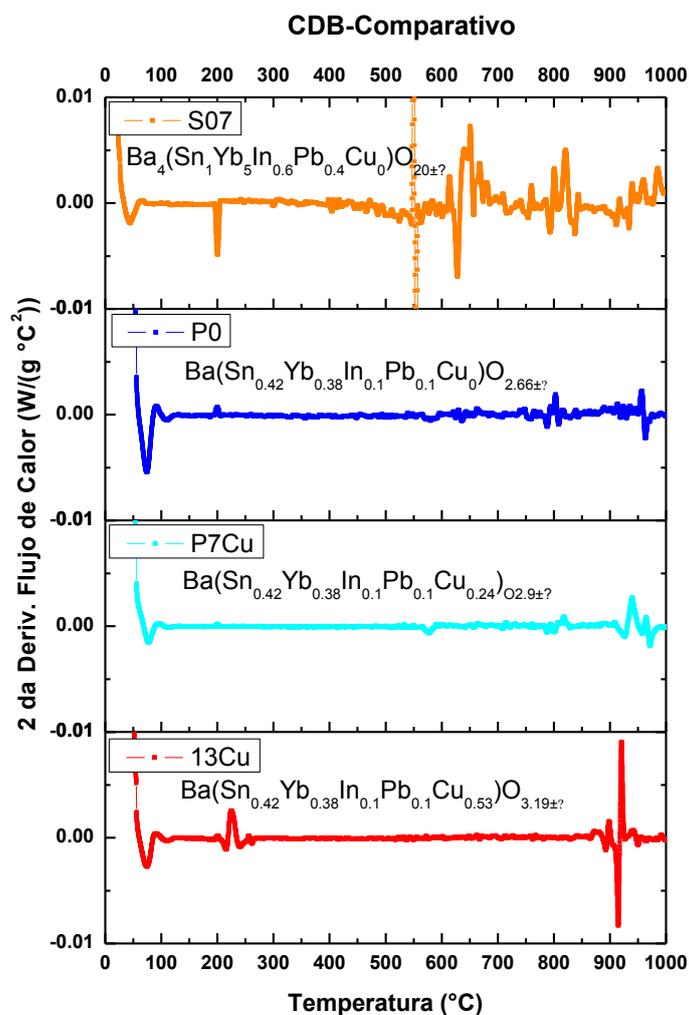


Figura 20: Comparación del comportamiento calorimétrico para las muestras **S07**, **P0**, **P7Cu** y **13Cu**; interpretado por la segunda derivada de la curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB) en función de la temperatura

Por tanto, a través de la interpretación de estos resultados, se concluyó que las mejores temperaturas para optimizar la reacción deseada, se podrían localizar entre 800 y 925 °C. Ya que a partir de 800 °C, se presenta la descarbonatación y en 925 °C, se observó el pico

más exotérmico, que pudiera estar relacionado con la formación de la fase cristalina cúbica (Pm3m, 221) mediante la difusión del ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

En la figura 21, se presenta una simulación de los análisis termogravimétrico (ATG) en base a la muestra **P0** de composición  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.42}\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.1}\text{Pb}_{0.1})\text{O}_{2.66\pm\delta}$ ; con el objetivo de proponer una proyección del comportamiento termogravimétrico que se esperaría para las muestras **16Cu** y **20Cu**, a las cuales, no se les realizaron los análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB).

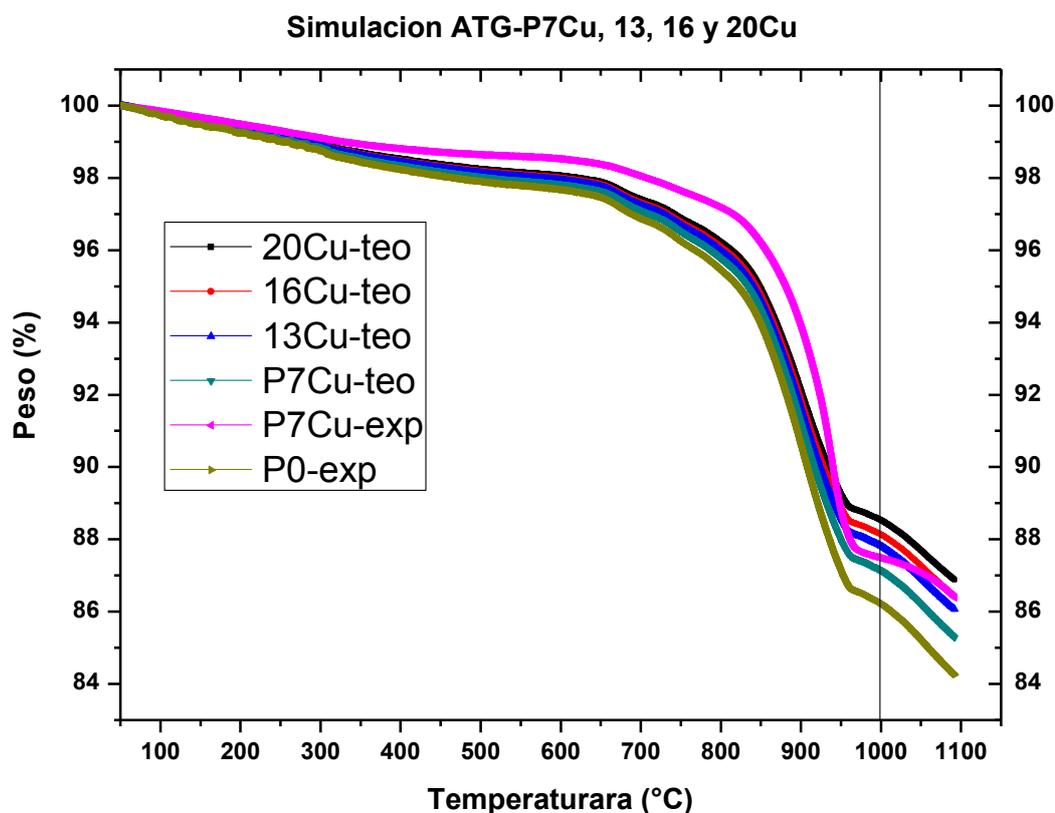


Figura 21: Proyección de la curva de análisis termogravimétrico (ATG) para las muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, en base al porcentaje (%) de  $\text{CO}_2$  desprendido por la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$ , y los incrementos de  $\text{CuO}$ , agregados a la muestra **P0** ( $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.42}\text{Yb}_{0.38}\text{In}_{0.1}\text{Pb}_{0.1})\text{O}_{2.66\pm\delta}$ )

En la figura 22, se presenta una tabla en la que se resumen los porcentajes (%) en peso perdido, que se estimó para las muestras **P0**, **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, de acuerdo al cálculo hecho por la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$  (ver apéndice II) considerando que también se presentaron los procesos de: deshidratación, desorción de gases y las

transformaciones polimórficas descritas en los análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB) de las muestras **S07**, **P0**, **P7Cu** y **13Cu**.

De ésta manera, se comprobó que a medida de que se incrementó el % de  $CuO$  en las diferentes muestras, se incrementó la fracción de muestra residual; relacionado con el ajuste de la fracción porcentual del  $CuO$ .

% en peso perdido por descarbonatación a 1000 °C, en ATG's simulados		
Muestra	% de CO <sub>2</sub> calculado por descarbonatación	% en peso perdido de ATG's simulados
20Cu	09.854	11.44
16Cu	10.194	11.89
13Cu	10.464	12.19
P7Cu	11.051	12.88
P0	11.834	13.76

Figura 22: Tabla de comparación entre los porcentajes de peso perdido por efecto de descarbonatación del  $BaCO_3$  en muestras sin  $CuO$  (**P0**) y con  $CuO$  (**P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**)

Esto último, permitió predecir el comportamiento termogravimétrico (ATG) de las tres últimas muestras, dado que el  $CuO$ , es el único reactivo que varía en el grupo 2, muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**.

#### 4.2. Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido con Energía de Dispersión de Rayos X

A continuación se presenta el análisis de los patrones de difracción de rayos X, que se obtuvieron mediante la difracción de rayos X en polvo (DRX) empleando un ánodo de  $Cu^0$ , que genera una  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  (apéndice V.I). Este análisis, se realizó con el objetivo de identificar fases cristalinas y sus transformaciones estructurales, mediante la asociación de diferentes compuestos de la base de datos *powder diffraction file* (PDF).

En la figura 23, se presenta el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra **S07**, en el intervalo 2 Theta, de 27° a 37°. La razón de considerar este intervalo, se debió a que en éste se generan los planos de difracción ( $hkl$ ) más intensos de las dos fases cristalinas

identificadas, las fases fueron isoestructurales a los compuestos  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) y  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)).

La fase cristalina que presentó la señales de difracción más intensas correspondió isoestructuralmente al compuesto  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) el plano de difracción característico ( $hkl$ ) para esta fase es el (222).

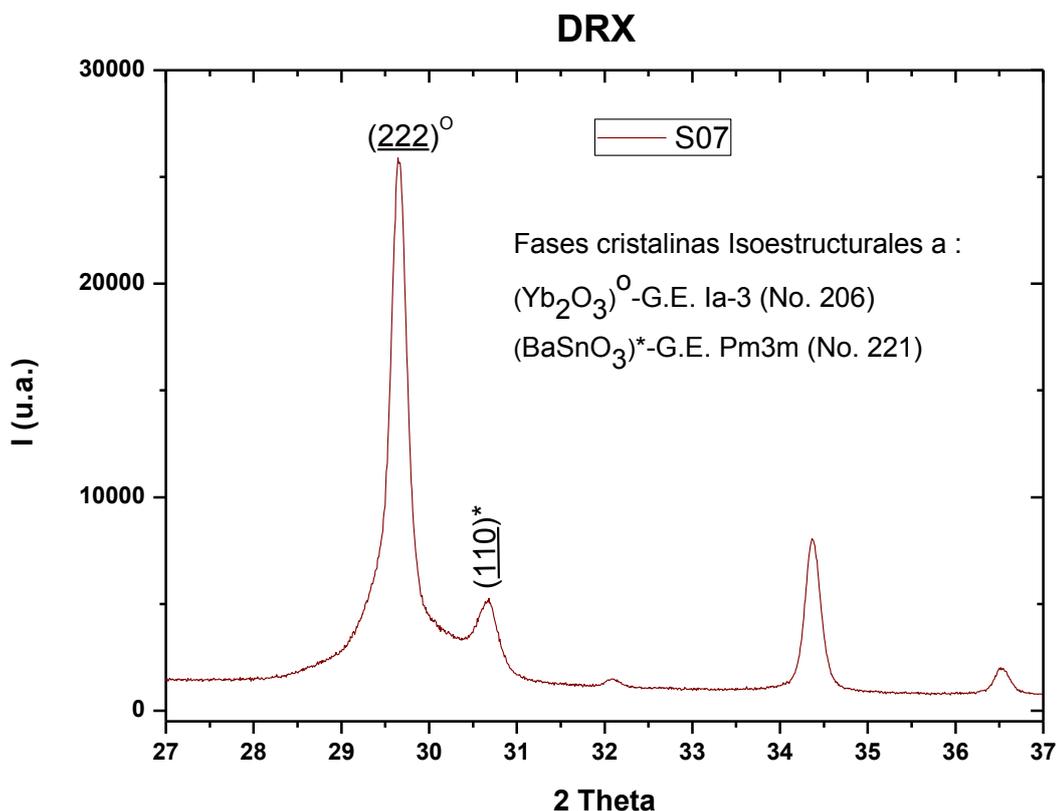


Figura 23: Patrón de difracción de rayos X (DRX) con una amplificación entre  $27^\circ$  y  $37^\circ$  en 2 Theta, correspondiente a la muestra **S07** ( $Ba_4(SnYb_5InO_{0.6}Pb_{0.4})O_{20\pm\delta}$ ) indexado respecto a los planos ( $hkl$ ) de las isoestructuras de los compuestos de:  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) y  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221))

La segunda fase cristalina se asoció al compuesto  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)) con plano principal en (110). Las señales de difracción de ambas fases presentó un ensanchamiento en la base, característica de un tamaño de cristal del orden nanométrico (1-100 nm) confirmado por microscopía electrónica de barrido (MEB, revisar apéndice V.III).

En la figura 24-a, se puede observar una micrografía correspondiente a la muestra **S07**, con aumento de 50 KX, a una distancia de trabajo de 5.4 mm, en la figura 24-b, se presenta un histograma de distribución del tamaño de grano, obtenido a partir de 100 mediciones

aleatorias en los granos de morfología esférica. Las mediciones de tamaño de grano se realizaron mediante el programa image-J 6.0 (ver apéndice V.III).

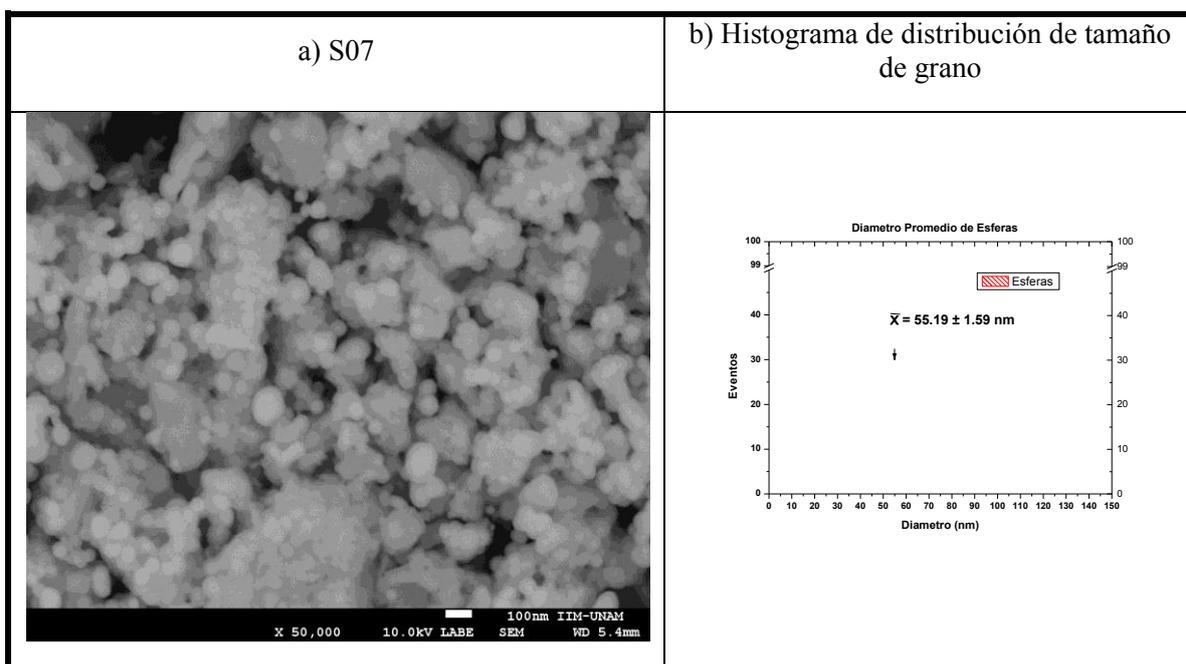


Figura 24: a) Micrografía de la muestra **S07** ( $Ba_4Yb_5(SnIn_{0.6}Pb_{0.4})O_{20\pm 6}$ ) obtenida mediante electrones secundarios (ES) en un microscopio electrónico de barrido. b) Histograma de distribución de tamaño de grano, en base a 100 mediciones aleatorias, considerando la fase cristalina de morfología esférica, medidas mediante el programa Image-J. 6.0 (Apéndice V.III)

En la micrografía de la muestra **S07**, se pudieron diferenciar dos tonos en escala de grises: uno claro, que corresponde a la fase de morfología esférica de tamaño promedio de  $55.19 \pm 1.59$  nm (Image-J 6.0) la cual por el tamaño de grano podría corresponder a la fase isoestructural al compuesto  $Yb_2O_3$  (Ia-3 (No. 206)) identificado por difracción de rayos X (DRX) y entonces la fase más oscura, que presentó una morfología poliédrica irregular, se le atribuyó a la fase isoestructural del compuesto  $BaSnO_3$  (Pmm3 (No. 221)).

Mediante el análisis por energía de dispersión de rayos X (EDX) se comprobó que la muestra presentó la composición de los elementos ( $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $O$ ) en % atómico, constatando que no hubo pérdida de cationes durante los tratamientos térmicos, considerando el estudio ATG/CDB individual de los óxidos (apéndice V.IV).

A continuación, se abordará el estudio comparativo del grupo 2 (**P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**); sintetizadas mediante el diagrama 2, de tratamientos térmicos, establecido a partir de los resultados de los análisis térmicos.

En la figura 25, se comparan los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras **P7Cu** y **13Cu** con la muestra de referencia **Yb:123**.

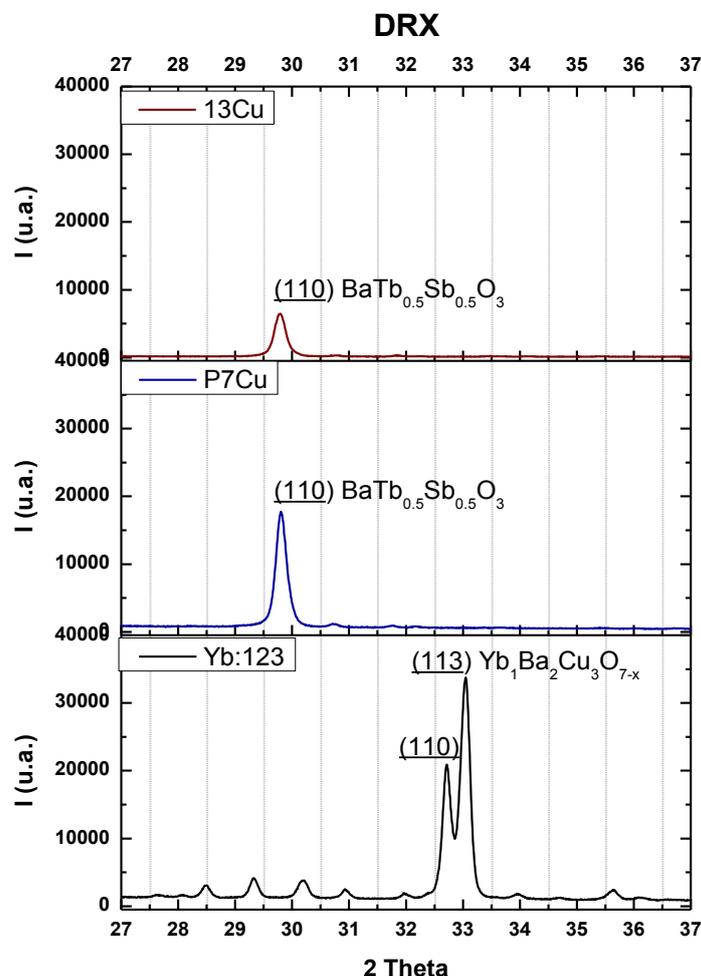


Figura 25: Patrón de difracción de rayos X (DRX) con amplificación entre 27°-37° en 2 Theta, para las muestras **P7Cu** y **13Cu**, indexado en el plano (*hkl*) principal de la fase más abundante, isoestructural al compuesto  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. *Pm3m* (No. 221)), comparados con la muestra Yb:123

En las muestras **P7Cu** y **13Cu** se identificaron por difracción de rayos X (DRX) tres fases cristalinas: la primera y de mayor intensidad (*I*) en las señales de difracción, isoestructural al compuesto  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. *Pm3m* (No. 221)) la segunda y tercera fase correspondieron a los compuestos de  $Yb_2BaCuO_5$  (PDF 41-0127, G.E. *Pbnm* (No. 62)) y  $Cu_2Yb_2O_5$  (PDF 33-0507, G.E. *Pna21* (No. 33)) señaladas por varios autores como las fases verdes en los sistemas superconductores R:123 (R= La ó Y) [3 y 6]. La señales de difracción más intensas correspondientes a estos últimos compuestos, es apenas perceptible entre 30° y 33 ° en 2 Theta, lo que puede estar en relación con una baja proporción de estos

compuestos en la muestra. Al comparar los patrones de DRX, entre sí, se aprecia, una disminución de la intensidad en la señal de DRX, de **P7Cu** a **13Cu**, aproximadamente del 60 %.

En la figura 26, se presenta las micrografías de las muestras **P7Cu** y **13Cu**, mediante las cuales se calculó el tamaño de cristalito formado en la muestra **13Cu**.

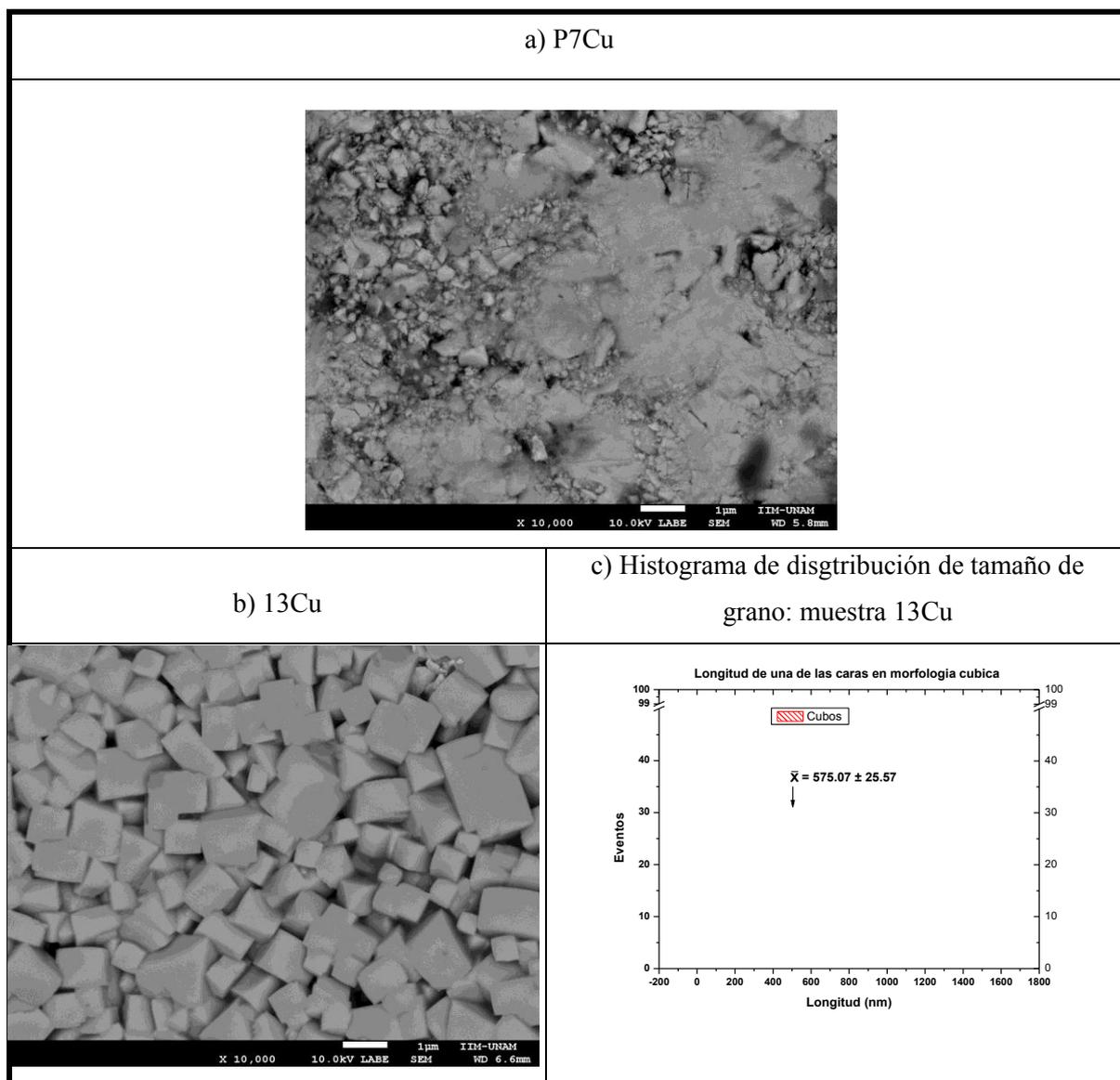


Figura 26: Micrografías obtenidas mediante electrones secundarios (ES) a una distancia de trabajo entre 5.8 y 6.6 mm, en un microscopio electrónico de barrido, para las muestras **P7Cu** y **13Cu**. a) Micrografía de muestra **P7Cu**, b) Micrografía de muestra **13Cu** y c) Histograma de distribución de tamaño de grano, en la muestra **13Cu**, en base a 100 mediciones aleatorias, considerando la fase cristalina de morfología cúbica, medidas mediante el programa Image-J 6.0 (Apéndice V.III)

Se pudo comprobar que los cristales de la muestra **P7Cu**, presentaron morfología irregular y un tamaño aproximado del  $\mu\text{m}$  (Image-J 6.0). Mientras que la muestra **13Cu**, presentó

una morfología cúbica bien definida con un tamaño de cristalito que en promedio fue de  $575.07 \pm 25.57$  nm (ver apéndice V.III). Esto último en ambos casos, generó el ensanchamiento en la base de la señal de difracción, y la disminución de la intensidad de las reflexiones a medida de que disminuyó el tamaño [41]. Además, a partir de la comparación de los patrones, entre las muestras **P7Cu**, **13Cu** e **Yb:123**, no se observó el plano principal (113) del compuesto  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Pmmm (No. 47)) en las muestras **P7Cu** y **13Cu**. Esto último pudo estar relacionado a que las nuevas fases cristalinas, generadas en las muestra **P7Cu** y **13Cu**, aún no se saturaban con el ion  $Cu^{2+}$ , de tal manera que no se perdió el equilibrio químico, y por tanto no se favoreció la formación del compuesto superconductor  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  [56 y 57] con las composiciones y condiciones de reacción que se seleccionaron.

En la figura 27, se puede ver el patrón de difracción de rayos X (DRX) de las muestras **16Cu** y **20Cu** comparadas con la muestra de referencia (**Yb:123**).

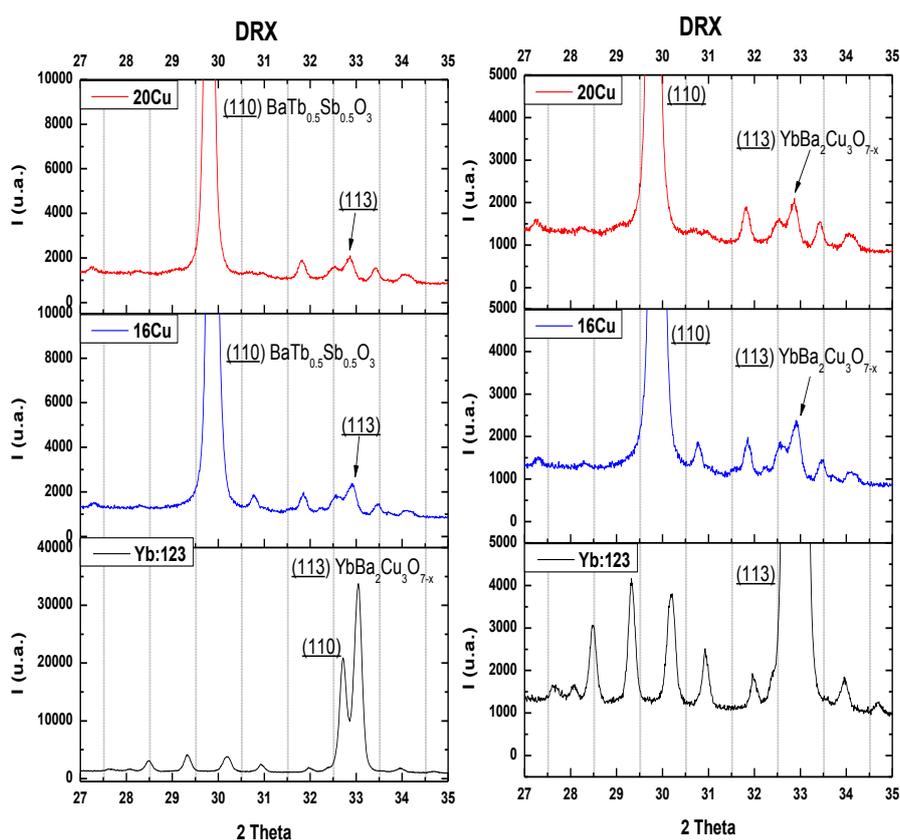


Figura 27: Patrones de difracción de rayos X (DRX) entre  $27^\circ$  y  $35^\circ$  en 2 Theta (lado izquierdo) y amplificación de lado derecho entre  $27^\circ$ - $36^\circ$  en 2 Theta, para las muestras **16Cu** y **20Cu**, indexados en el plano (hkl) principal de la fase con mayor intensidad en las señales (I), isoestructural al compuesto  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E.  $Pm3m$  (No. 221); comparados con el patrón de DRX, de la muestra de referencia **Yb:123**

En las muestras **16Cu** y **20Cu** se identificaron cinco fases cristalinas: de las cuales, las primeras tres se corresponden con las fases identificadas en las muestras **P7Cu** y **13Cu** ( $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221),  $Yb_2BaCuO_5$  (PDF 41-0127, G.E. *Pbnm* (No. 62)) y  $Cu_2Yb_2O_5$  (PDF 33-0507, G.E. *Pna21* (No. 33)); las otras dos correspondieron a los compuestos  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (PDF 76-0127, G.E. Pmmm (No. 47)) y  $CuO$  (PDF 45-0939, G.E. C2/c (15)) (reactivo). Nuevamente la fase isoestructural al compuesto  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  presentó las 3 señales de difracción de mayor intensidad características, el resto de las fases apenas sobresalen de la línea base en el patrón de DRX, lo suficiente como para haber podido asignar el *powder diffraction file* (PDF) correspondiente. Por lo anterior, se concluyó que las composiciones de  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$  con  $0.24 \leq m \leq 0.82$ , se saturaron con el ion  $Cu^{2+}$ , por arriba del 13% en peso de  $CuO$  ( $m= 0.53$ ), predominando la fase isoestructural al compuesto  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$ , con un nuevo equilibrio químico entre el  $CuO$  y las impurezas “fases verdes” (211/225) que favoreció la formación del compuesto superconductor  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  [57].

En la figura 28, se observa la micrografía correspondiente a las muestra **16Cu** y **20Cu**, con aumentos de 1 KX (figuras a y b) y 10 KX (figuras c y d).

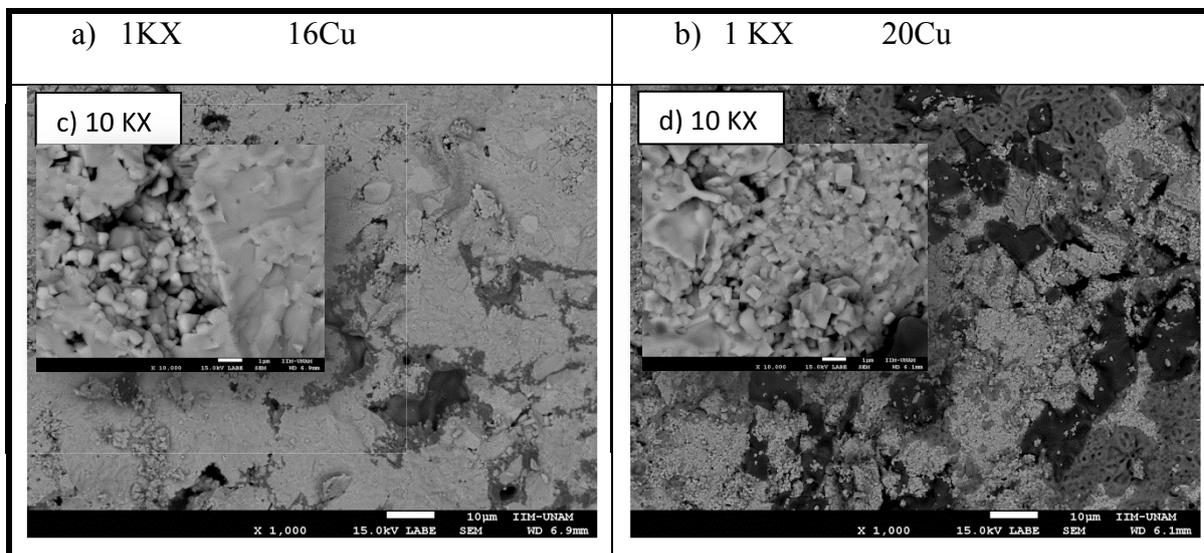


Figura 28: Micrografías obtenidas mediante electrones secundarios (ES) en un microscopio electrónico de barrido a las muestras **16Cu** y **20Cu**

En ambas muestras (**16Cu** y **20Cu**) con el aumento de 1 KX, se observó que la fase de morfología cúbica fue la más abundante y correspondió al tono más claro en escala de grises, pudiéndose comprobar mediante el aumento de 10 KX (c y d, extremo superior

izquierdo en las micrografías) que el cristalito presentó con un tamaño aproximado de 1.13  $\mu\text{m}$  (Image-J 6.0). En la micrografía, el resto de las fases que se observaron, no presentaron una morfología definida y se asociaron por diferencia de tonos de grises al  $\text{CuO}$  (fase oscura) reactivo de partida y a los compuestos:  $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$  (PDF 41-0127, G.E. *Pbnm* (No. 62)),  $\text{Cu}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$  (PDF 33-0507, G.E. *Pna21* (No. 33)) y  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (PDF 76-0127, G.E. *Pmmm* (No. 47)) —con un tono de gris intermedio entre el  $\text{CuO}$  y la fase cúbica—.

En la figura 29, se observa, una comparación de los patrones de difracción de rayos X (DRX) del grupo 2 de muestras, con una amplificación entre  $29^\circ$ - $31^\circ$  en 2 Theta, con el objetivo de mostrar las variaciones en el parámetro de red de las fases cúbicas identificadas.

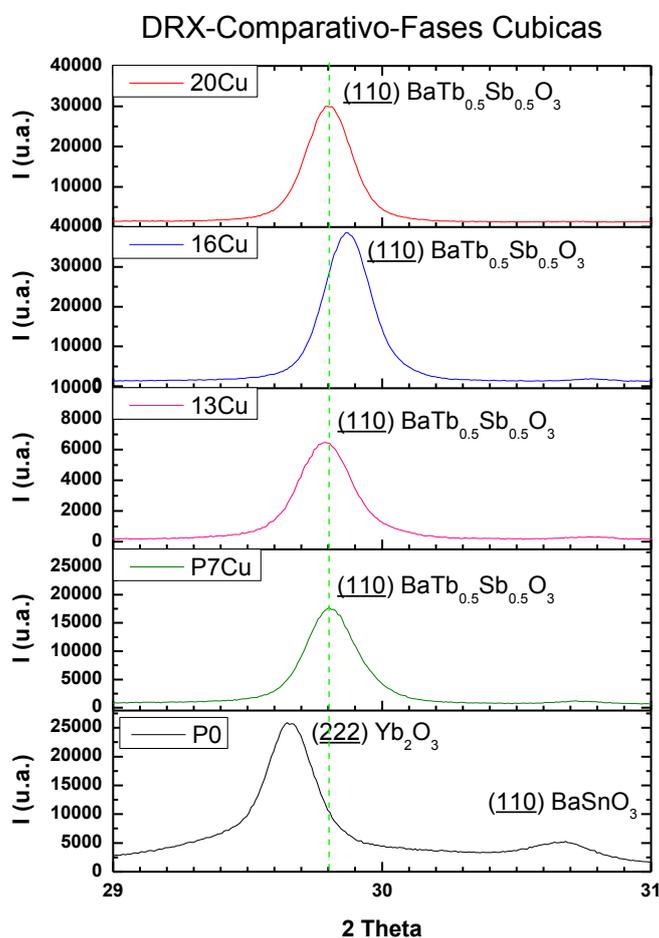


Figura 29: Patrones de difracción de rayos X (DRX) acotados entre  $29^\circ$  y  $31^\circ$  en 2 Theta, para las muestras **P0**, **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, indexados en el plano  $(hkl)$  principal de la fase con mayor intensidad (I) en las señales. Isoestructural a los compuestos  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (PDF 41-1106, G.E. *Ia-3* (No. 206)) y  $\text{BaSnO}_3$  (PDF 89-2488, G.E. *Pmm3* (No. 221)) en **P0**, e isoestructural al compuesto  $\text{Ba}_1\text{Tb}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  (PDF 78-1753, G.E. *Pm3m* (No. 221)) en **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**

En el patrón de DRX de la muestra **P0**, se indexó el plano principal de los compuestos isoestructurales  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) y  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)). Mientras que en las muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, se indexaron en el plano principal de la fase isoestructural de  $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF.78-1753, G.E. Pm3m (No. 221)).

Por tanto, se pudo comprobar esquemáticamente que por el efecto de la difusión del  $CuO$  en la muestra **P0**, la isoestructura Ia-3 ( $Yb_2O_3$ ) se transformó al grupo espacial Pm3m, y el compuesto isoestructural de  $BaSnO_3$ , que ya presentaba grupo espacial Pm3m, creció ligeramente en su parámetro de red. De tal manera que ambas modificaciones estructurales, dieron pie a la formación de la nueva composición con grupo espacial Pm3m, que es isoestructural al compuesto  $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221)) el cual presenta un parámetro de red de  $a= 4.227 \text{ \AA}$ .

En la figura 30, se presenta una gráfica de variación del parámetro de red ( $a$ ) de las fases cúbicas, en función del porcentaje agregado de  $CuO$ , partiendo de la muestra **P0**.

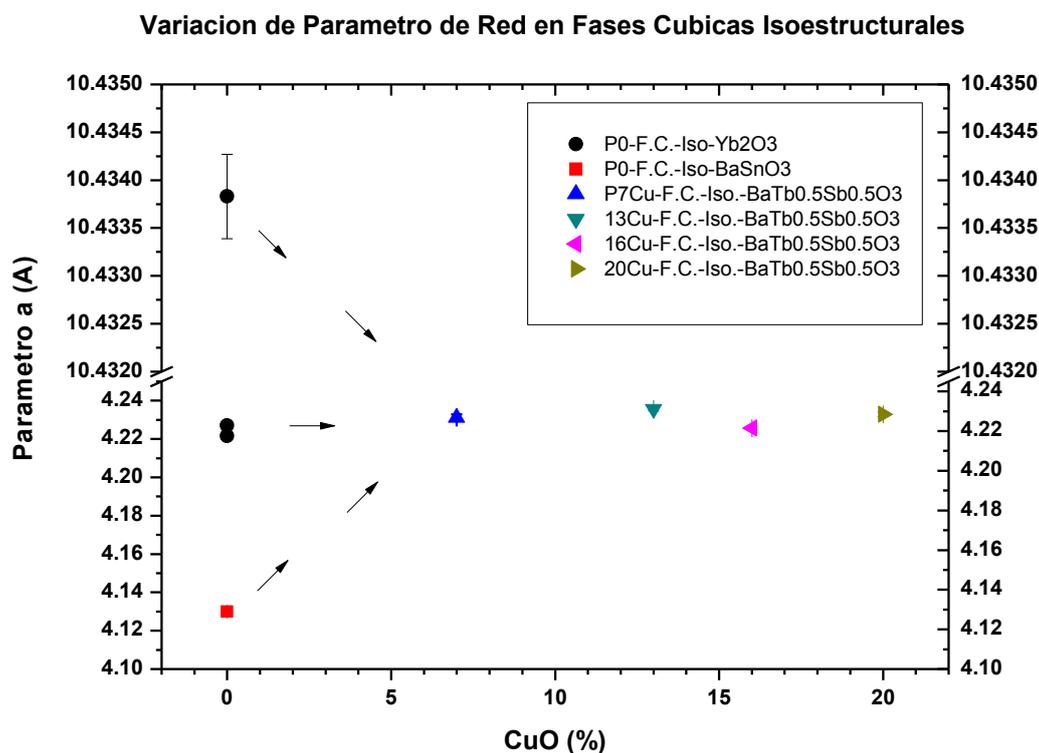


Figura 30: Variación del parámetro de red ( $a$ ) en función del porcentaje de  $CuO$ , en las muestras **P0** y 2-5. El cálculo se realizó a partir de las señales de difracción de rayos X, de cada muestra, en los planos ( $hkl$ ) indexados, a partir del *powder diffraction file* (PDF) de las fases isoestructurales (ver apéndice V.II)

Se pueden comprobar las variaciones en los parámetros de celda  $a$ , en las fases isoestructurales a los compuestos de  $Yb_2O_3$  y  $BaSnO_3$ ; por efecto de la difusión del ion  $Cu^{2+}$ , y la eventual sustitución catiónica. De esta manera el grupo espacial (G.E.) Ia-3 (No. 206) se transforma al G.E. Pm3m (No. 221) cambiando la magnitud del parámetro de celda  $a$  de 10.4347 a 4.22700 Å, así como se muestra en la figura 30, ocasionando que la celda se contraiga 6.2077 Å. Por su parte la fase isoestructural al compuesto  $BaSnO_3$ , sólo presentó cambios en el parámetro de celda  $a$  de 4.1196 a 4.2247 Å, lo que representa un incremento de 0.1051 Å, conservando el G.E..

Tanto la transformación de fase, como el incremento en el parámetro de celda de las fases cúbicas isoestructurales (F.C.-Iso.) son una clara evidencia de que el ion  $Cu^{2+}$ , generó una sustitución iónica en ambas estructuras [36] de tal manera que el arreglo favoreció la estabilidad termodinámica de sólo una estructura cristalina cúbica, la cual presentó el grupo espacial (G.E.) Pm3m (No. 221), esta misma estructura no presentó cambios significativos en el parámetro de red, conforme se incrementó el porcentaje de  $CuO$ , así como se puede comprobar en la gráfica.

Sin embargo, puede ser posible que el exceso de los iones que componen las anteriores muestras, entre ellos el ion  $Cu^{+2}$  [57] pudieron haber provocando la formación de impurezas, que fueron identificadas por DRX y MEB.

En la siguiente sección de síntesis, se abordará una nueva composición, con la que se pretende obtener una fase pura con estructura cristalina cúbica tipo Pm3m (221) modificando la composición base hasta aquí estudiada.

#### 4.3. Propiedades Eléctricas: Método de las Cuatro Puntas

El estudio de las propiedades eléctricas; resistencia en función de la temperatura ( $R$  vs  $T$ ) se realizó únicamente a las muestras que presentaron buena conductividad eléctrica a temperatura ambiente ( $R < 1K\Omega$ ) y las muestras que cumplieron con ésta característica fueron **16Cu** y **20Cu**, así como, la muestra de referencia **Yb:123**.

-Resistencia en Función de la Temperatura: Muestras 16Cu y 20Cu comparadas con Yb:123

En la figura 31, se presenta la comparación entre las curvas de resistencia en función de la temperatura ( $R$  vs  $T$ ) durante el calentamiento, de las muestras **16Cu** y **20Cu** con la muestra **Yb:123**, en el intervalo de temperatura de 10 a 200 K. La corriente que se aplicó a las muestras fue de 1.5 mA para **16Cu** e **Yb:123** y de 0.5 mA para **20Cu** (la reducción de la corriente a 0.5 mA en esta muestra, se debió a que los contactos eléctricos se despegaban frecuentemente al usar corrientes mayores). Los contactos eléctricos se configuraron en forma cuadrada, como lo muestran las imágenes del lado izquierdo de la gráfica.

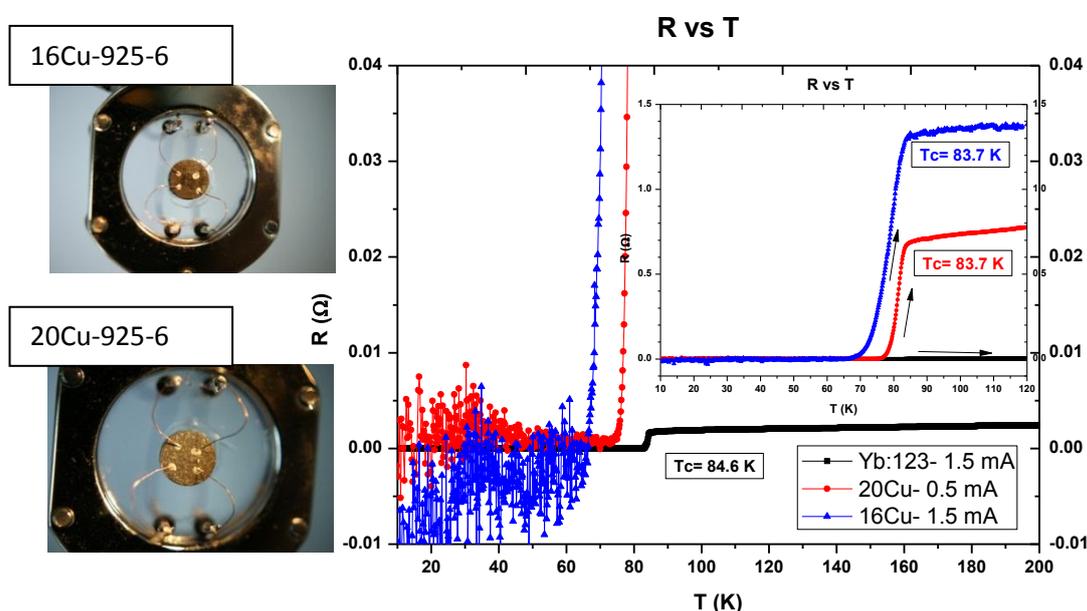


Figura 31: Corresponde a los datos de  $R$  vs  $T$ , recolectados durante el calentamiento de las muestras **16Cu** (línea azul), **20Cu** (línea roja) e **Yb:123** (línea negra). En el lado izquierdo de la gráfica se tienen las imágenes del montaje de las muestras **16Cu** y **20Cu**, en el equipo de medición de  $R$  vs  $T$

Se pueden observar dos diferencias importantes en el comportamiento eléctrico de las muestras **16Cu** y **20Cu** respecto a **Yb:123**: la primera, está en relación a la dispersión de los datos recolectados en el intervalo de temperatura de 10 a 200 K para **16Cu** y **20Cu**. La segunda se presentó a medida de que la muestra se calentó hasta 200 K, observando que la resistencia eléctrica ( $R$ ) incrementó significativamente de  $0.002 \Omega$  para **Yb:123** a  $1.3 \Omega$  para las muestras **16Cu**. Estas dos diferencias se asociaron a un mal contacto de los alambres de cobre con la superficie de las muestras **16Cu** y **20Cu**, lo que indujo a variaciones en las lecturas del voltaje ( $V$ ) que a su vez se reflejaron en un mayor error

sobre el cálculo de R [46]; la mala fijación de los contactos a la muestra, pudo estar relacionada con las impurezas (fases verdes) observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) e identificadas por difracción de rayos X, ya que como se sabe, esas fases “fases verdes” son malos conductores de electricidad [6], las misma impurezas impidieron que la pintura de plata —utilizada para realizar los contactos eléctricos— penetrara adecuadamente a la muestra, contribuyendo con el ruido ya descrito [46]. Al disminuir la corriente en la muestra **20Cu**, se logró reducir el ruido, lo que nos habla de que las muestras fueron sensibles a los incrementos de corriente (I), lo cual pudo llevar a alcanzar la corriente crítica  $I_c$ , de tal manera que se destruye el estado superconductor en las muestras [46].

A pesar de las diferencias antes mencionadas, en las muestras **16Cu** y **20Cu**, se observó la misma temperatura de transición al estado superconductor  $T_c = 83.7$  K (tomada a  $T_c$  en el punto de inflexión de la curva) presentando un ancho de transición hacia  $R = 0$  de 17.7 K para **16Cu** y de 8.7 K para **20Cu**, lo cual se encuentra en relación con la dificultad que se tuvo de inicio, al no poder fijar adecuadamente los contactos en las muestras y con la reducción de la corriente aplicada a la muestra **20Cu**.

En la figura 32, se presenta una tabla en la que se resumen las  $T_c$ , de transición al estado superconductor, las dos primeras columnas corresponden a el número de muestra y el nombre respectivamente, las columnas tres y cuatro son las  $T_c$  para cuando  $R = 0$  y  $T_c$  de transición, la columna cinco corresponde al delta de transición, la columna seis, es la corriente aplicada y por último la columna siete es la configuración empleada para realizar las lecturas.

No.	Muestra	$T_c (R=0)$ K	$T_c(\text{inicio})$ K	Delta $T_c$ K	Corriente mA	Contacto
Ref.	<i>Yb:123</i>	82.8	84.6	1.8	1.5	Cuadrado
4	16Cu-925-6	66.0	83.7	17.7	1.5	Cuadrado
5	20Cu-925-6	75.0	83.7	8.7	0.5	Cuadrado

Figura 32: Tabla de resumen de propiedades eléctricas (R vs T) para las muestras **Yb:123**, **16Cu** y **20Cu**.

El delta de  $T_c$  (inicio) , para las dos muestras superconductoras **16Cu** y **20Cu** con respecto a **Yb:123**, es de 0.9 K, por tanto, se podría pensar que los valores de  $T_c$ , correspondieron a

un sólo tipo de fase superconductor, y ésta podría haber sido el compuesto  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (PDF 76-0127, G.E. Pmmm (No. 47)) [3 y57] sin embargo, la proporción de la fase correspondiente al compuesto  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  en las muestras (**16Cu** y **20Cu**) fue muy bajo en base a los análisis por difracción de rayos X (cerca al límite de detección del equipo de difracción de rayos X empleado [41 y 42]) y de igual forma por microscopía no fue posible diferenciar dicha fase.

Por tanto, para poder conocer cuál es la fase que genera el comportamiento superconductor en las muestras **16Cu** y **20Cu**, el estudio se complementó con la medición de magnetización en dc (M vs T).

#### 4.4. Propiedades Magnéticas: Magnetometría por Vibración de Muestra en DC

En este apartado se analizara de manera comparativa, las curvas de magnetización en función de la temperatura (M vs T) medidas a *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) de las muestras **Yb:123**, **S07**, **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**.

El objetivo es demostrar si las muestras estudiadas presentan o no, transición magnéticas al estado superconductor (confirmación de efecto Meissner). Así como observar anomalías o desviaciones en el comportamiento de dichas curvas que se pudieran relacionar, con las propiedades físicas de las fases identificadas por difracción de rayos X.

##### -Magnetización en Función de la Temperatura: Referencia Yb:123

En la figura 33, se muestran las curvas de magnetización a *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC), de la muestra de referencia **Yb:123**. Las curvas se obtuvieron aplicando un campo magnético de 100 Oe, durante el calentamiento de 5 – 150 K. Es evidente que esta muestra exhibió un comportamiento diamagnético característico de un sistema superconductor, presentando un valor de  $M = -0.2$  (emu/g) en la curva de FC (efecto Meissner); aproximándose a cero, a medida que la muestra se calienta y llega a su  $T_c$  de 90 K, misma que coincide con la  $T_c$  de los reportes [4 y 57] empleando el mismo método de síntesis.

Debido a que la curva de FC, durante el calentamiento coincide eventualmente con la curva de *zero field cooling* (ZFC) se considera que la muestra es magnéticamente reversible y por tanto el campo magnético en el interior de la muestra es cero ( $B = 0$ ) [20].

Por otra parte la curva ZFC, muestra un valor máximo en  $M = -0.96$  (emu/g) lo que equivale a decir que a bajas temperaturas este material se aproxima idealmente a un comportamiento 100 % diamagnético.

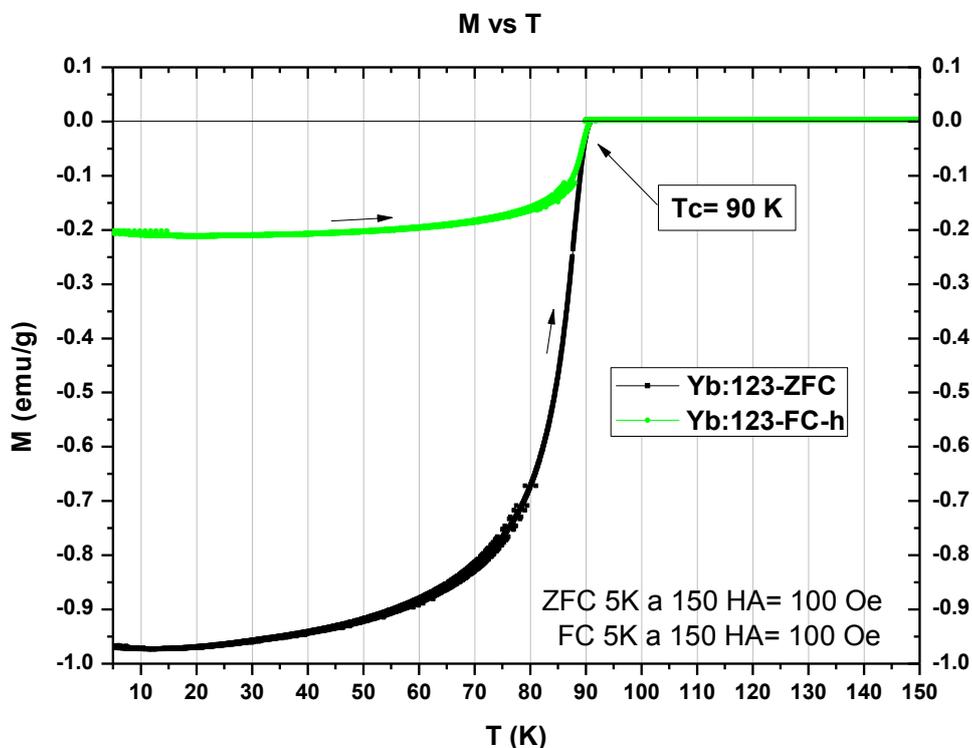


Figura 33: Comportamiento magnético (M) de la muestra de referencia Yb:123, bajo la influencia de un campo  $H = 100$  Oe, y medidas bajo el método estandarizado para determinar diamagnetismo, en superconductores (SC) Tipo II

En la figura 34, se hace una ampliación de la curva FC, medida durante el enfriamiento de la muestra **Yb:123**, aplicando un campo de 100 Oe. En la curva de magnetización (FC) es evidente que por debajo de los 20 K, se presenta una ligera tendencia paramagnética, también es posible identificar dos transiciones suaves antiferromagnéticas en 13.5 K y 5.5 K [34]. Estas temperaturas son asociadas al ordenamiento de *spin*, que presenta el ion  $Yb^{3+}$  [2 y 34] en la subcelda de las fases verdes [6 y 33]. Existen en la literatura investigaciones detalladas de estos comportamientos y, que además es posible que coexistan en el estado superconductor del compuesto  $YbBa_2Cu_3O_7$  a 0.33 K [4 y 61] en la subcelda de la tierra rara, en este caso el  $Yb^{3+}$ .

Así que mediante el estudio de  $M$  vs  $T$ , aquí realizado, se confirman las transiciones reportadas, a pesar de que se ha argumentado que el comportamiento diamagnético (estado superconductor) es capaz de destruir este tipo de anomalías en las impurezas  $Yb_2BaCuO_5$  y

$Yb_2Cu_2O_5$  [6, 31, 32, 33 y 34]. Por tanto se presenta la coexistencia de un ordenamiento magnético en la subcelda del ion  $Yb^{3+}$ , en las fases 211 y 222, a las temperaturas de 5.5 K y 13.5 K, en el estado superconductor del compuesto  $YbBa_2Cu_3O_7$ .

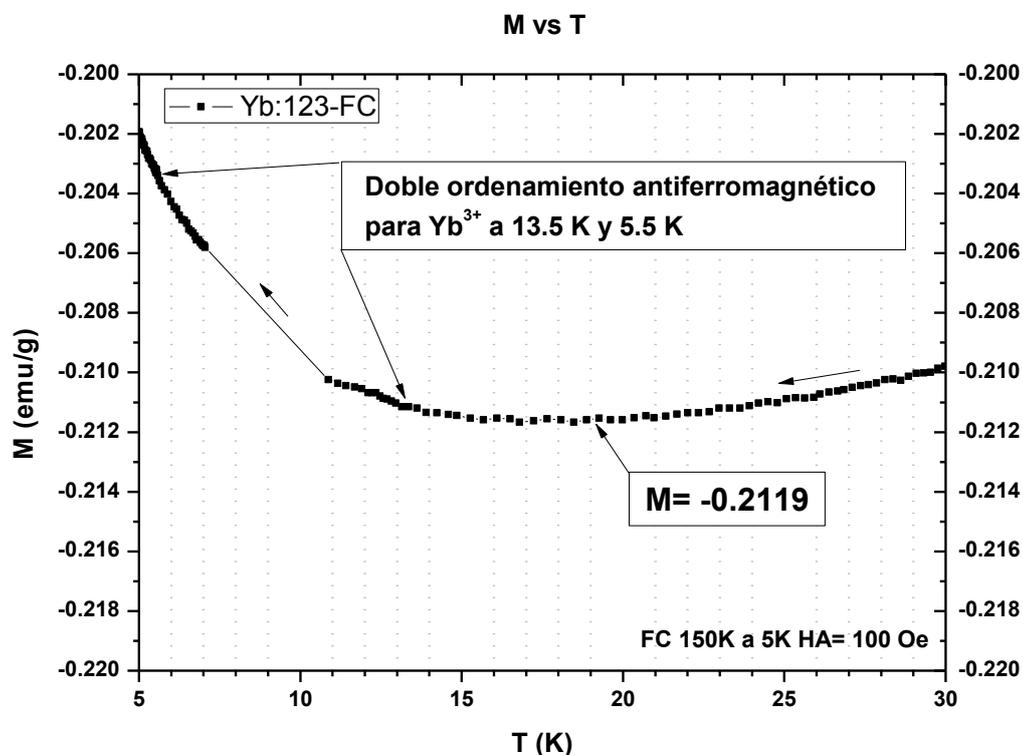


Figura 34: Curva de Magnetización en función de la temperatura (M vs T) amplificada entre 5 y 30 K, aplicando un campo magnético de 100 Oe, durante el enfriamiento (FC)

-Momento Magnético en Función de la Temperatura: Grupos 1 y 2 vs Yb:123

En la figura 33, se observa la curva de momento magnético en función de la temperatura (m vs T) medida a *field cooling* (FC), aplicando un campo magnético de 100 Oe, para el conjunto de muestras **S07**, **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu** comparadas con **Yb:123**. Mediante estas curvas de magnetización se confirmó que las muestras **16Cu** y **20Cu**, son las únicas que presentaron una transición al estado superconductor (efecto Meissner) a una  $T_c = 85$  K, muy cercana a la temperatura crítica de la muestra de referencia **Yb:123** ( $T_c = 90$  K). El resto de las muestras **S07**, **P7Cu** y **13Cu**, se comportan paramagnéticamente a medida de que se aproximaron a 20 K, tanto en la curva FC como en ZFC (apéndice V.V). Esto es congruente entonces con los resultados obtenidos de las mediciones de resistencia

en función de la temperatura ( $R$  vs  $T$ ) en las muestras **16Cu** y **20Cu**, ya que también fueron las únicas muestras que presentaron superconductividad.

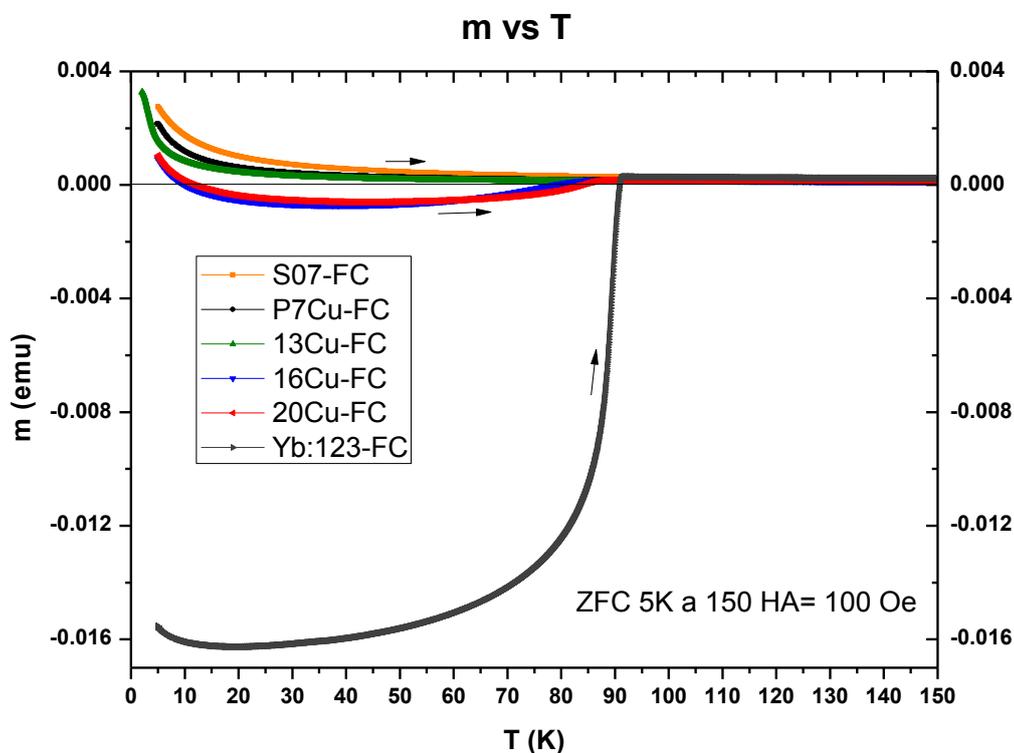


Figura 35: Curvas de momento magnético en función de la temperatura ( $m$  vs  $T$ ) a *field cooling* (FC) en los grupos de muestras 1 y 2

-Magnetización en Función de la Temperatura: Muestras **16Cu** y **20Cu** Comparadas con **Yb:123**

En la figura 36, podemos observar el acoplamiento de las curvas de magnetización que se obtuvieron de las dos muestras superconductoras **20Cu** y **16Cu** incluyendo la muestra de referencia **Yb:123**, medidas en el régimen de *field cooling* (FC). En estas gráficas se comprobó que la temperatura de transición al estado superconductor de las muestras **16Cu** y **20Cu**, es de 85 K, para ambas muestras, con un desplazamiento de 5 K, respecto al compuesto **Yb:123**. Se observa también una transición más suave, lo que podría estar en relación a una mayor penetración de campo en la muestra [20]. Las muestras presentaron baja respuesta diamagnética ( $M \approx -7 \times 10^{-3}$  emu/g) hasta llegar a 40 K, a partir de esta temperatura se presentó una tendencia paramagnética, misma que se mantuvo hasta llegar a los 10 K, donde se hace evidente que se pierde el estado superconductor ( $M = 0$ ) y, por

tanto el campo aplicado penetra la muestra al 100 %, manteniendo el comportamiento paramagnético por debajo de los 10 K [30]. Esto último se relacionó con el comportamiento que presentaron las muestras cuando se les midió su resistencia (R vs T) en donde se observó un incremento en la dispersión de las mediciones, al acercarse a los 10 K.

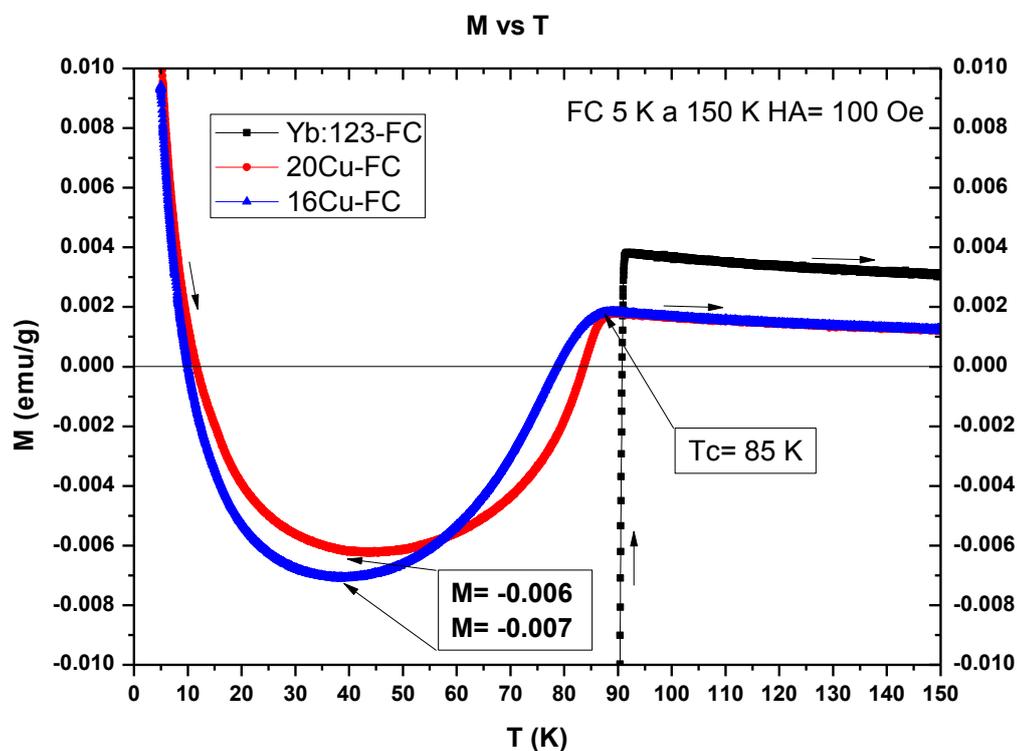


Figura 36: Curvas de Magnetización en función de la temperatura (M vs T) de las muestras **20Cu**, **16Cu** e **Yb:123**, bajo la influencia de un campo  $H = 100$  Oe, medidas bajo el método estandarizado para determinar el comportamiento diamagnético, en superconductores Tipo II (FC)

Mediante difracción de rayos X, se observó que la fase  $YbBa_2Cu_3O_7$ , presentó señales de dispersión muy bajas, debido a que esta fase se formó a partir las fases minoritarias de  $Yb_2BaCuO_5$ ,  $Yb_2Cu_2O_5$  y el exceso de  $CuO$ ; mediante el estudio del diagrama de fases usando como precursores a las fases 211, 222 y  $CuO$  [57] se obtiene una composición no ideal del compuesto  $YbBa_2Cu_3O_7$ , que suele presentar superconductividad, por debajo de los 90 K. Esto nos lleva a que las mediciones de M vs T, confirman la transición al estado superconductor identificado por R vs T, evidenciando que la fase responsable del diamagnetismo se encuentra en una baja proporción.

En la figura 37, se resumen los valores máximos de magnetización, para cada una de las muestras, tomados a diferentes temperaturas y, también se muestra la  $T_c$  de transición al estado superconductor.

No.	Muestra	M (emu/g)/ T	$T_c$ (K)
Ref.	<i>Yb:123</i>	-0.211 (20 K)	90
4	16Cu-925-6	-0.006 (40 K)	85
5	20Cu-925-6	-0.007 (40 K)	85

Figura 37: Tabla de la magnetización (M) a *field cooling* (FC) en cada una de las muestras superconductoras (SC) analizadas

Mediante estos valores se comprueba que la fase responsable del comportamiento superconductor, en las muestras **16Cu** y **20Cu**, corresponde al compuesto  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (PDF 76-0127, G.E. Pmmm (No. 47)) identificado por difracción de rayos X, con señales de muy baja intensidad, lo que se relaciona con una baja magnitud de la señal de magnetización.

Debido a lo anterior, se desvanece la posibilidad de que la superconductividad la pudiera estar generando la fase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221) que en todas las muestras se encontró en una mayor proporción.

En la figura 38, se muestra la curva de magnetización (M) para las muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, medida a *field cooling* (FC) con un campo aplicado de 100 Oe ( $H=100$  Oe) entre 30 – 5 K, durante el enfriamiento. Cada una de las curvas muestra el doble ordenamiento antiferromagnético identificado en este trabajo para la mezcla de fases de la muestra **Yb:123**, en el estado superconductor. El comportamiento es razonable dado que por difracción de rayos X, en todas las muestras se identificaron las fases  $Yb_2BaCuO_5$  y  $Yb_2Cu_2O_5$ , en las que la subcelda del ion  $Yb^{3+}$ , produce éste fenómeno [3, 6, 31, 33, 34].

La figura 38, prueba que para las muestras **16Cu** y **20Cu**, el ordenamiento magnético del ion  $Yb^{3+}$  (13.5 K) induce al rompimiento del estado superconductor, una vez que se llega a los 10 K. Esto último se relaciona con la baja intensidad de la señal de difracción del compuesto superconductor identificado en estas muestras, a diferencia de lo que se observó en la muestra **Yb:123**.

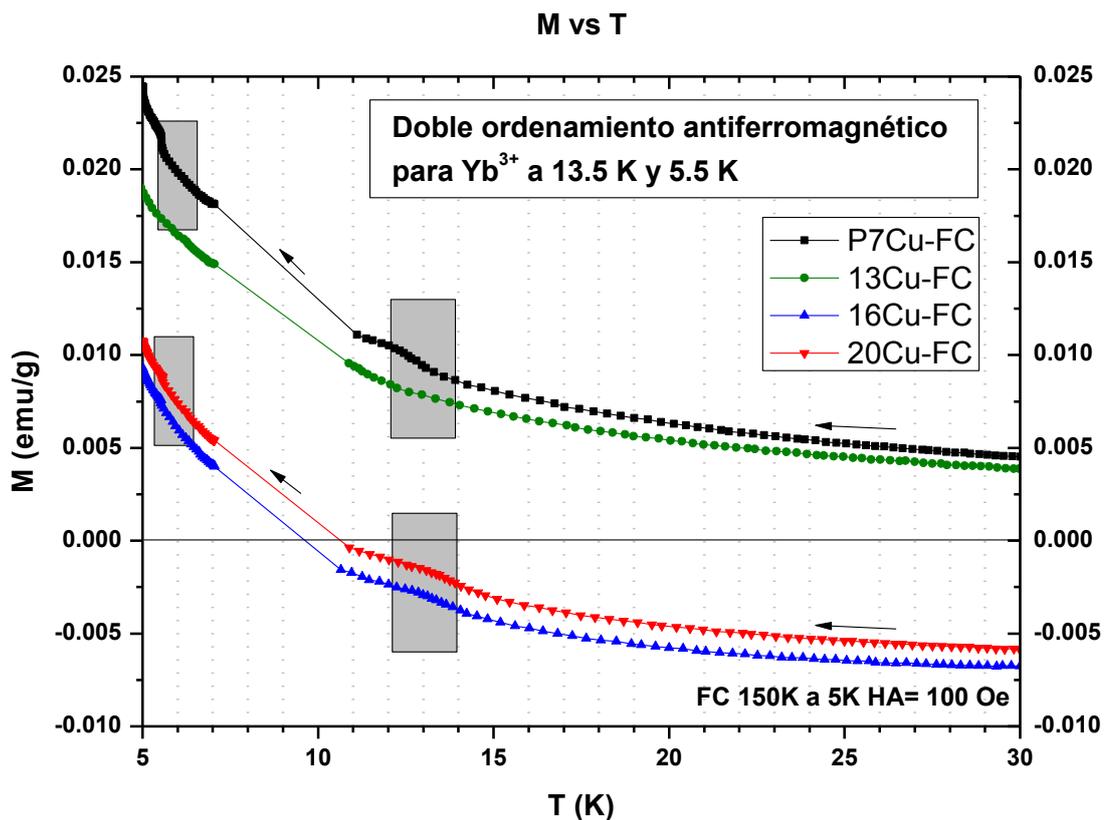


Figura 38: Curva de magnetización en función de la temperatura ( $M$  vs  $T$ ), medida a field cooling (FC) con  $H=100$  Oe, durante el enfriamiento. La curva se acotó en el intervalo de temperaturas de 30-5 K

Por tanto, el ordenamiento de *spín* (orden magnético de largo alcance) en la subcelda de ion  $Yb^{3+}$  en las fases verdes [6, 30 y 33] es capaz de destruir el estado superconductor cuando la fase superconductor  $YbBa_2Cu_3O_7$  se encuentra en baja proporción.

## CAPÍTULO 5

### Resultados y Discusión Grupo 3

#### 5.1. Síntesis por Reacción en Estado Sólido y Caracterización

A continuación se discutirán los resultados de la síntesis y caracterización, relacionados con el grupo 3, el cual comprende a la muestra número 6 (**HCu**) misma que se propuso con una relación estequiométrica ( $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ ) tipo perovskita  $ABO_3$ .

#### -Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido

Se presenta el análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB) realizado a la muestra número 6 (**HCu**) de composición  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ , en donde la proporción del óxido de cobre ( $CuO$ ) que se agregó fue del 2.86 % en peso.

En la figura 39, la curva ATG, mostró dos procesos termodinámicos significativos: el primero en el intervalo de temperatura de 25-635 °C; en donde se determinó una pérdida peso del 0.65 %, asociado al proceso de desorción de moléculas de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y trazas de  $CO$ , en los óxidos de  $Yb_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$  [48-53]. El segundo proceso se presentó, en el intervalo de temperatura de 635 a 997 °C, en donde se produjo una pérdida de peso de 10.47 %, que se asoció al  $CO_2$  (g) generado durante la descomposición del  $BaCO_3$  [48 y 51]. La suma de los porcentajes que se perdieron, está relacionada con el porcentaje de  $CO_2$  (g) calculado a partir de la estequiometría propuesta en el apéndice II.

La curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB) confirmó dos procesos endotérmicos muy significativos y separados, en el intervalo de temperatura 800 a 1000 °C; mediante la interpretación de la segunda derivada de la curva CDB: el primero se asignó por la altura máxima del pico, a una temperatura de 820 °C, que se asoció al proceso de transformación

polimórfica del  $BaCO_3$  ( $(BaCO_3(Orto.) \rightarrow BaCO_3(Hex.))$  [48] e inicio de la decarbonatación, así como ocurrió en las muestras de los grupos 1 y 2.

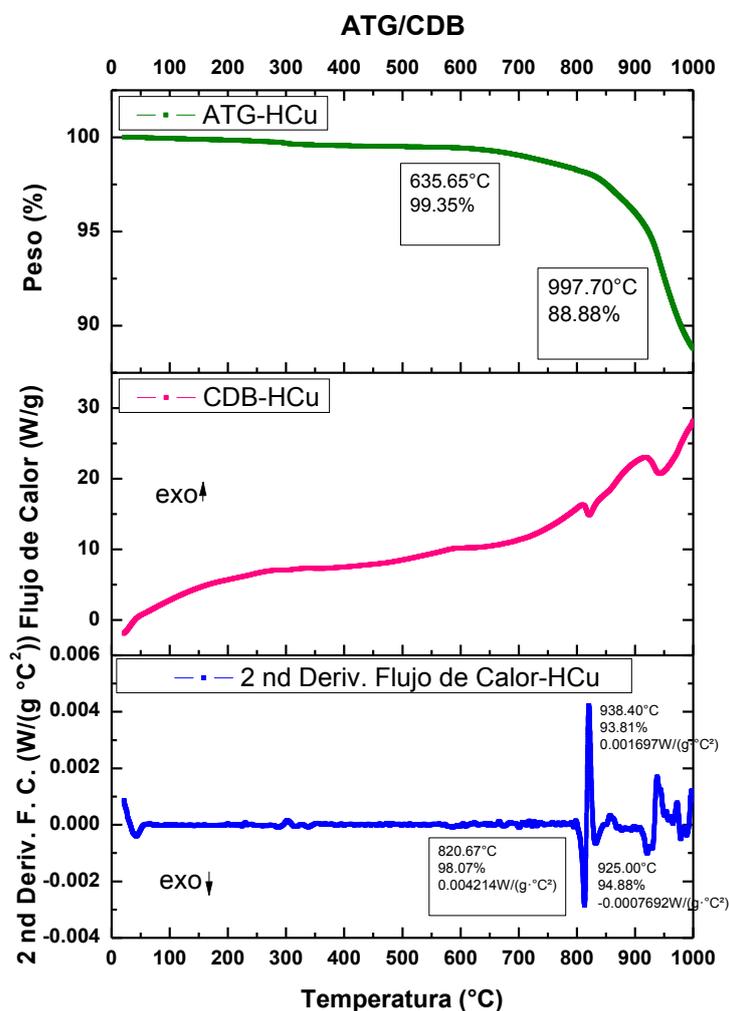


Figura 39: Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido simultáneo (ATG/CDB), realizado a la muestra 6 (HCu) de composición  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73 \pm \delta}$

En el segundo proceso, se observó en el intervalo de temperatura de 925 a 938 °C; asociado al inicio de la difusión de iones, proceso que posiblemente genera el nuevo compuesto que se caracterizó en las muestras del grupo 2 (fase cristalina cúbica, Pm3m, 221, y morfología cúbica). En específico, la muestra **13Cu**, la cual presentó la fase cristalina cúbica en mayor abundancia y con la morfología mejor definida.

Dadas las características de este termograma, se puede concluir que se han definido los dos procesos más significativos a lo largo de los análisis realizados mediante la técnica de

ATG/DCB, a cada una de las anteriores muestras. Y esto último se ha logrado mediante el ajuste en la proporciones de los iones, hacia una nueva composición química.

## 5.2. Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido con Energía de Dispersión de Rayos X

La figura 40, muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la composición  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$  (**HCu**), que se obtuvo al aplicar el esquema de tratamientos térmicos (**t.t.**) del diagrama 3 (figura 14) formulado a partir del análisis ATG/CDB. Con el patrón de DRX de esta muestra, se pudo comprobar que; el producto de reacción por estado sólido después de 4 ciclos de tratamientos térmicos favoreció un compuesto monofásico, dado que no se identifican las señales de difracción relacionadas con los compuestos  $Yb_2BaCuO_5$  (PDF 41-0127, G.E. *Pbnm* (No. 62)),  $Cu_2Yb_2O_5$  (PDF 33-0507, G.E. *Pna21* (No. 33)),  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (PDF 76-0127, G.E. *Pmmm* (No. 47)) y  $CuO$  (PDF 45-0939, G.E. *C2/c* (15)).

Así también, se pudo comprobar que es posible estabilizar el compuesto  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ , mediante una reacción en estado sólido en aire y presión atmosférica, y que una vez alcanzando el equilibrio termodinámico a temperatura ambiente, presentó el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (221) que se podría asociar a una perovskita tipo  $ABO_3$  [63].

Recordando que la relación de radios iónicos en la composición, cumple la condición del factor “**t**” ( $0.89 < t < 1$ , ver apéndice VI.I) propuesto por Goldschmith [63] en las estructuras tipo perovskita,

De esta manera, considerando el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (No. 221); el átomo de  $Ba^{2+}$ , ocuparía la posición  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  mientras que los iones  $Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  ocuparían los puntos de red (000) alternándose aleatoriamente en las 8 posiciones disponibles en la estructura cúbica, de acuerdo a la abundancia de cada ión en la composición. Mientras que las posiciones de los átomos de  $O^{2-}$ , se ubican en las aristas del cubo  $(\frac{1}{2} 0 0)$   $(0 \frac{1}{2} 0)$  y  $(0 0 \frac{1}{2})$  así como se propuso en la tesis de 2011 mediante un refinamiento por el método de Rietveld [5 y 65].

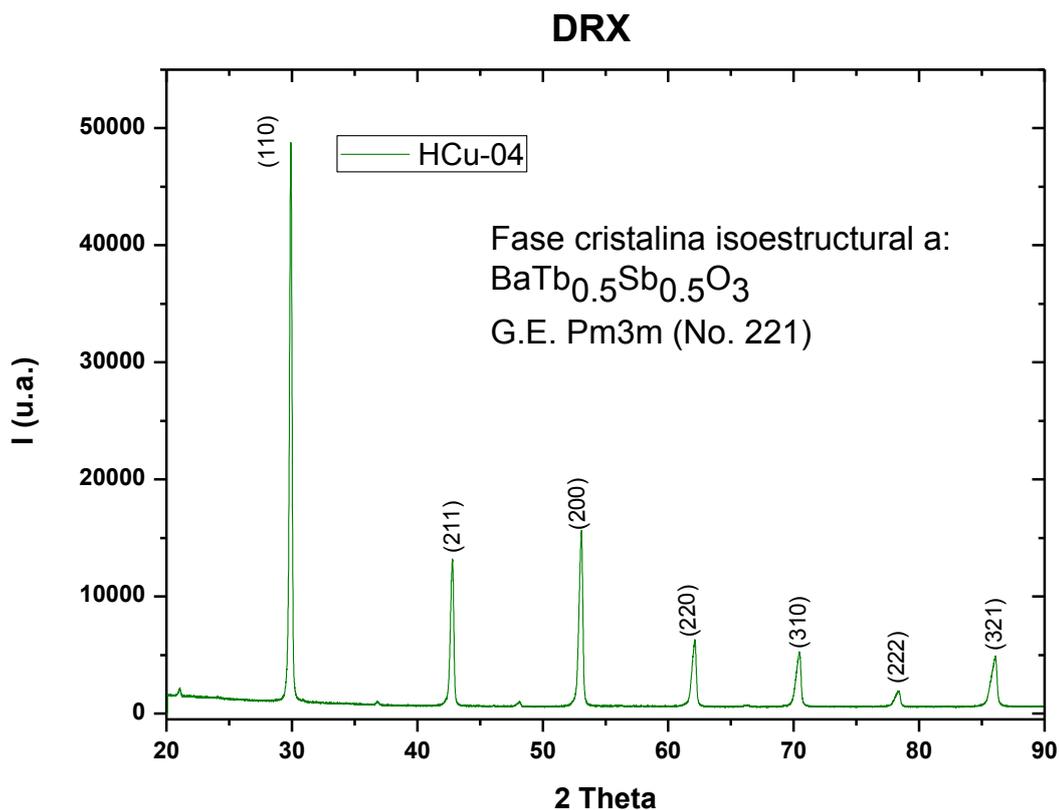


Figura 40: Patrón de difracción de rayos X (DRX) del compuesto  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ , indexado en base al compuesto isoestructural  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221))

Para tener un balance de carga eléctrica adecuado en el compuesto respecto a las cargas positivas, se propuso una deficiencia de iones  $O^{2-}$  de 0.27 unidades, respecto a la formulación  $ABO_3$  (tipo perovskita) equilibrando el total de cargas catiónicas, situados en los sitios representados por A y B (debido a que la reacción se llevo a cabo en aire). De esta manera se llegó a proponer la siguiente fórmula química para el nuevo compuesto:



En la figura 41, se presentan dos micrografías a 2.5 KX y 10 KX, logradas por microscopía electrónica de barrido (MEB) por medio de éstas se pudo comprobar que la muestra **HCu**, presentó una composición homogénea en su superficie, al no identificar variaciones en la escala de grises. De la micrografías a y b, se puede observar que la muestra presentó porosidad (espacios vacíos entre grano y grano). La morfología de los cristales fue poliédrica irregular. El tamaño promedio de los cristalitas fue de 1.62  $\mu\text{m}$  (Image-J 6.0)

comprobado mediante la micrografía de la figura 41-b, ésta misma característica contribuyeron a obtener un patrón de difracción de rayos X, bien definido.

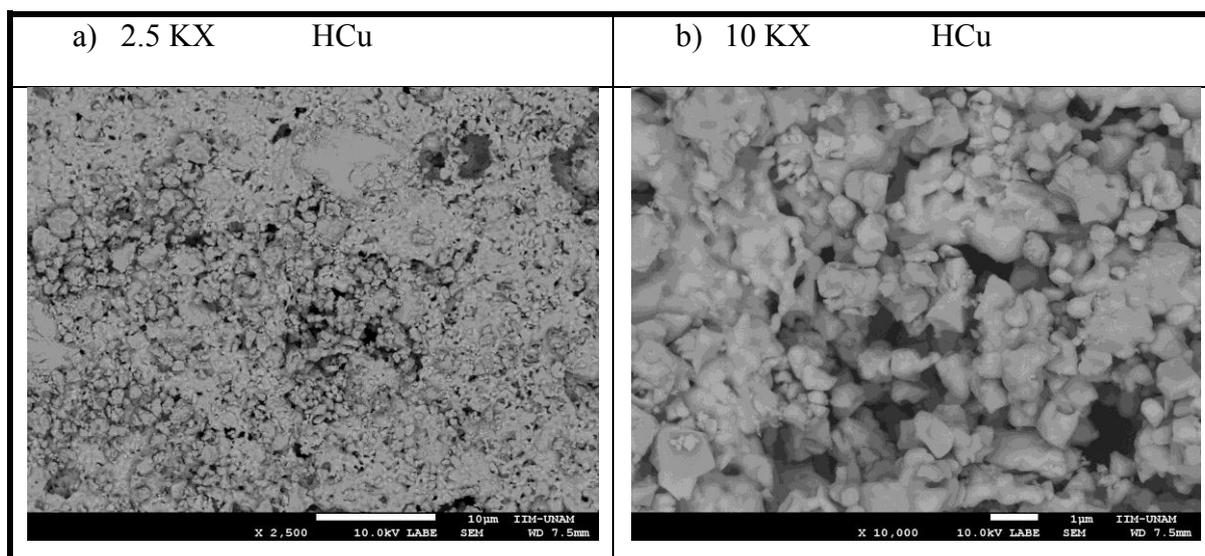


Figura 41: Micrografías de la muestra **HCu**, obtenidas mediante electrones secundarios (ES) en un microscopio electrónico de barrido. Con aumentos de 2.5 KX (figura a) y 10 KX (figura b) a una distancia de trabajo de 7.5 mm

También se observó que los cristales formados, no presentaron una morfología definida, a diferencia de las muestras del grupo 2, esto puede estar en relación al tiempo y la temperatura del último tratamiento térmico (**t.t.**) en la muestra **HCu**, 42 horas más respecto al grupo 2 (diagramas 2 y 3) lo cual generó el crecimiento amorfo de los granos mediante un proceso de sinterizado, así como se observa en la micrografía. El último proceso, no tuvo como consecuencias una pérdida de masa, esto comprobado durante los registros de peso antes y después de cada **t.t.**, realizado de forma metodológica, durante la síntesis.

Adicionalmente, por medio de un análisis semicuantitativo por energía de dispersión de rayos X (EDX) figura 42. Se comprobó que los iones presentes en esta muestra correspondieron a los iones de  $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $O^{2-}$ , considerando el error cuantitativo por la presencia de  $O^{2-}$ .

Las relaciones porcentuales en peso y atómico, de los resultados por EDX, se alejan de las proporciones nominales de partida, esto se debe a que la técnica es semicuantitativa [43] y considera la relación porcentual de oxígeno. A pesar de las desventajas, se considera una buena aproximación, y sobre todo nos garantiza que la muestra sintetizada no sufrió pérdidas de iones, que llegaran a afectar la composición de partida.

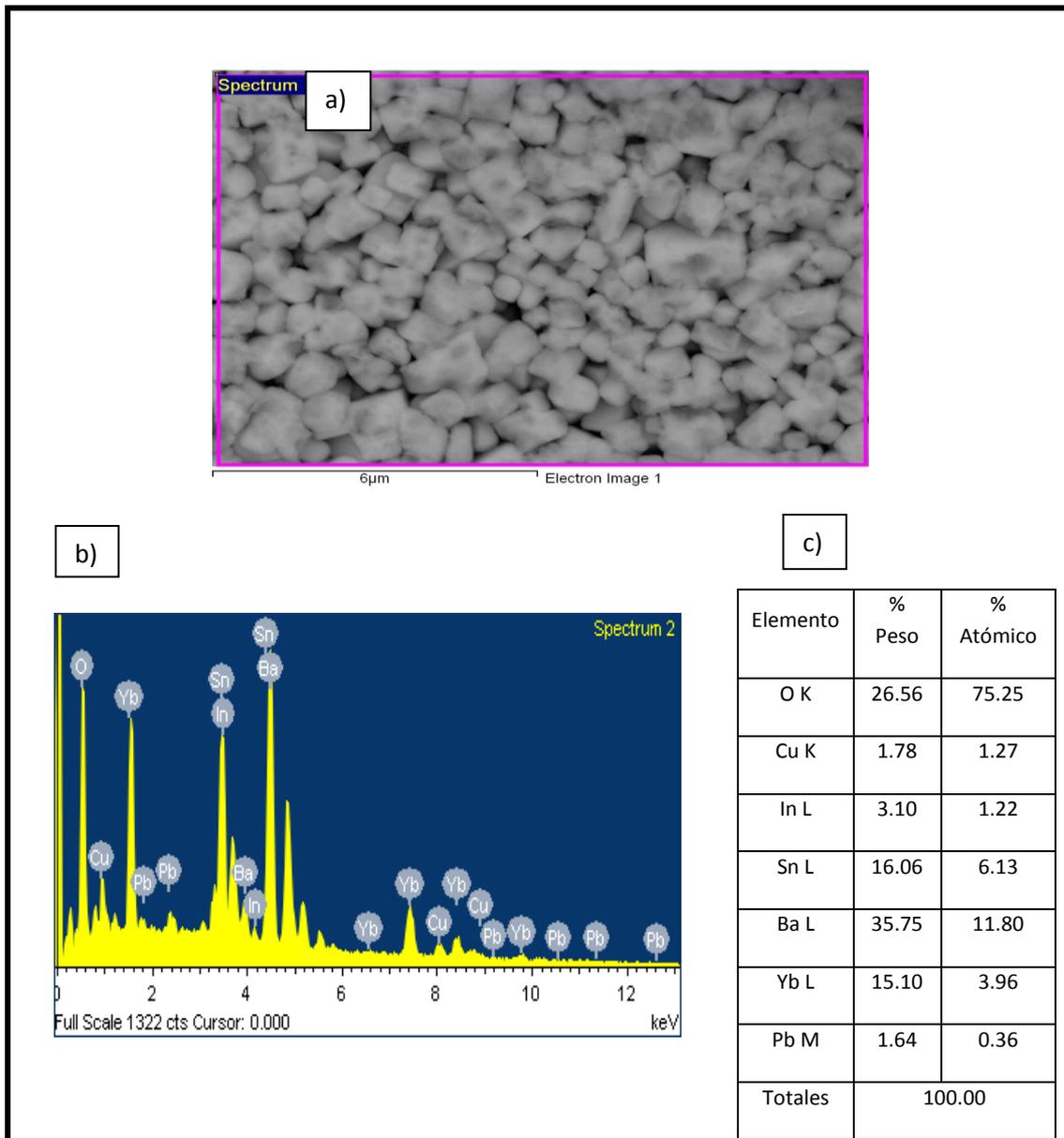


Figura 42: a) Encuadre 12 µm en una micrografía tomada a la muestra **HCu**, en la que se realizó un análisis con energía de dispersión por rayos X (EDX). b) Espectro característico del análisis elemental por EDX y c) Relación porcentual (%) en peso y atómico, de los elementos identificados por EDX

### 5.3. Propiedades Magnéticas: Magnetometría por Vibración de Muestra en DC

A continuación se presentara la caracterización de la muestra **HCu**, mediante magnetometría. Realizada mediante el método estandarizado para detectar superconductividad, así como se estudiaron los grupos 1 y 2.

## -Magnetización en Función de la Temperatura: HCu

En la figura 43, se muestran las curvas de magnetización a *zero field cooling* (ZFC) durante el enfriamiento y calentamiento, y *field cooling* (FC) únicamente durante el calentamiento. Ambos procesos se llevaron a cabo aplicando un campo magnético de 100 Oe, excepto para ZFC de 300 – 5 K.

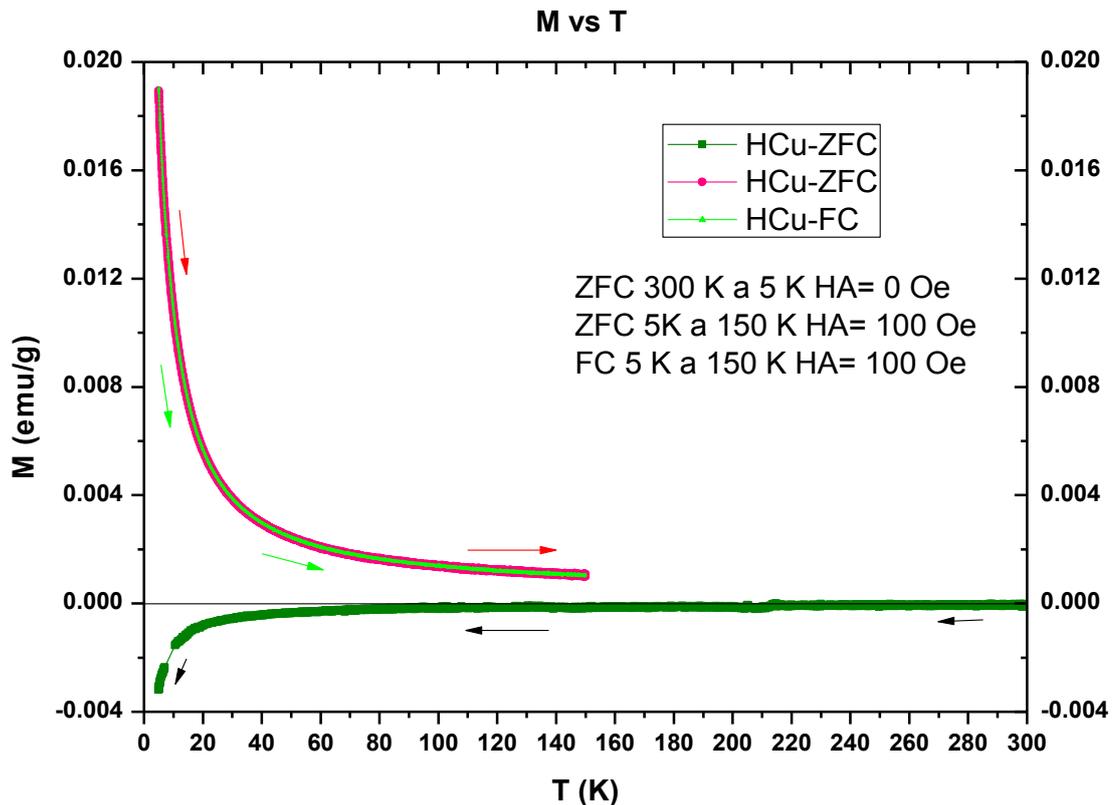


Figura 43: Curvas de magnetización en función de la temperatura (M vs T) medida a *zero field cooling* (ZFC) durante el enfriamiento y calentamiento y en *field cooling* (FC) durante el calentamiento. Con  $H= 100$  Oe

En ZFC, durante el calentamiento entre 5 – 40 K, la muestra presentó un claro comportamiento paramagnético, similar al observado en las muestras de los grupos 1 y 2 no superconductoras (SC). La curva de FC, se superpone por completo a la ZFC. Por tanto esto nos habla de que la muestra no es superconductor.

En la figura 44, se puede observar la curva de magnetización en FC durante el enfriamiento, con la aplicación de un campo magnético de 100 Oe, acotada en el intervalo de temperatura de 5 – 30 K. Como se puede observar, la curva presenta las anomalías

magnéticas observadas en la muestras de referencia **Yb:123** y el grupo 2. Por tanto, al tratarse esta muestra de una monofase (un solo compuesto, comprobado por las anteriores técnicas) se le puede atribuir de manera directa al ordenamiento magnético del ion  $Yb^{3+}$  [3, 6,32 y30] en la subcelda de éste nuevo compuesto.

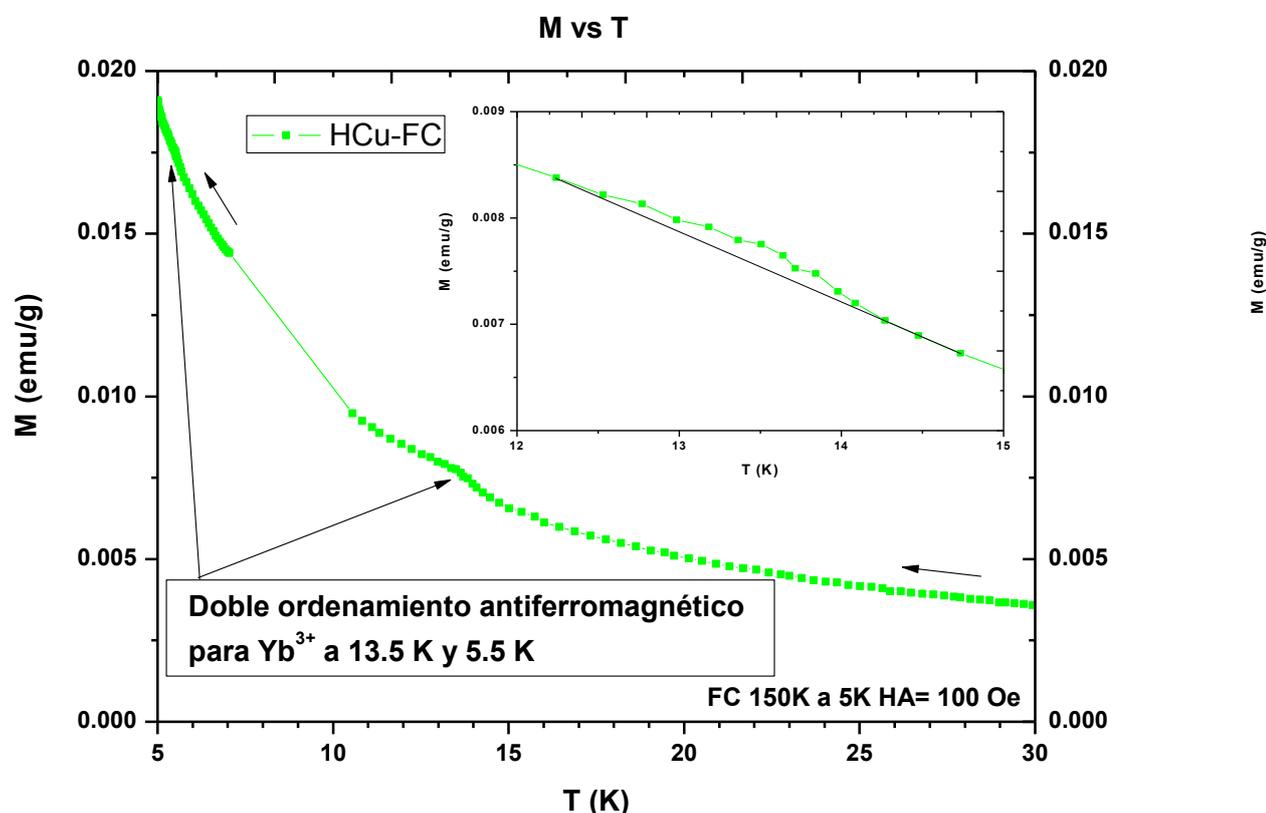


Figura 44: Curva de magnetización en función de la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) medida a *field cooling* (FC) con  $H= 100$  Oe, durante el enfriamiento. La curva se acotó en el intervalo de temperaturas de 30 -5 K.

En la figura 45, se puede observar el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura ( $\chi^{-1}$  vs  $T$ ) para la muestra **HCu**, aplicando un campo magnético de 100 Oe, y acotada entre 5 – 30 K. En la gráfica se muestra, que en el intervalo de temperatura de 30 – 15 K, se presenta un comportamiento lineal, lo que hace que cumpla con la ley de Curie-Weiss [30].

La curva, al aproximarse a los 15 K, presenta un pico o desviación asociado a la temperatura de Néel ( $T_N= 13.5$  K). Esta desviación es característica de un ordenamiento antiferromagnético en el nuevo material. El cual ha sido identificado como un ordenamiento de *spin* en el ion de  $Yb^{3+}$  [33].

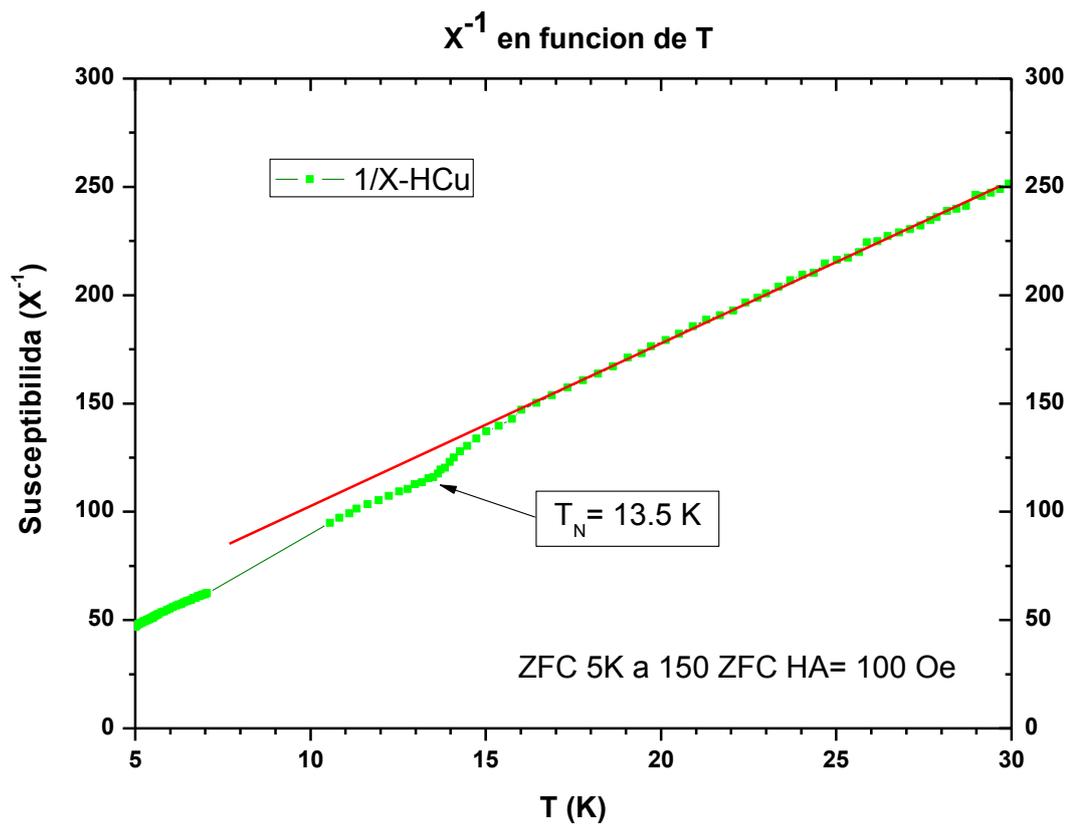


Figura 45: Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura ( $\chi^{-1}$  vs T), para la muestra HCu. La línea sólida en color rojo, es una aproximación de la ley Curie-Weiss, por arriba de los 15 K

De esta manera se confirma la preservación del momento magnético del ion  $Yb^{3+}$ , en el nuevo compuesto  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ , sintetizado en éste trabajo.

## CAPÍTULO 6

### Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto del  $CuO$ , sobre las composiciones  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$  con  $0 \leq m \leq 0.82$  y  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73\pm\delta}$ .

- La síntesis se realizó mediante el método de reacción en estado sólido, en condiciones de aire y presión atmosférica, aplicando diferentes tratamientos térmicos a 790 y 925 °C, utilizando como precursores los óxidos de  $SnO_2$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $CuO$  y el carbonato de bario  $BaCO_3$ .
- Mediante los análisis termogravimétrico y colorimétrico diferencial de barrido (ATG/CDB) simultáneo que se realizó en las diferentes composiciones, se determinaron las temperaturas de 790 y 925 °C, como las más adecuadas que favorecieron la reacción para obtener un compuesto monofásico.
- Por difracción de rayos X, en cada una de las muestras sintetizadas, se identificaron las fases cristalinas formadas por efecto de los incrementos de  $CuO$ ; Muestra 1 sin  $CuO$ ) fase isoestructural al compuesto  $Yb_2O_3$  (PDF 41-1106, G.E. Ia-3 (No. 206)) y fase isoestructural al compuesto  $BaSnO_3$  (PDF 89-2488, G.E. Pmm3 (No. 221)). Muestras 2 y 3 con  $CuO$ ) fase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221) y los compuestos de  $Yb_2BaCuO_5$  (PDF 41-0127, G.E.  $Pbnm$  (No. 62)) y  $Cu_2Yb_2O_5$  (PDF 33-0507, G.E.  $Pna21$  (No. 33)). Muestras 4-5) fase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221) y los compuestos de  $Yb_2BaCuO_5$  (PDF 41-0127, G.E.  $Pbnm$  (No. 62)),  $Cu_2Yb_2O_5$  (PDF 33-0507, G.E.  $Pna21$  (No. 33)),  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$  (PDF 76-0127, G.E. Pmmm (No. 47)) y  $CuO$  (PDF 45-0939, G.E. C2/c (No.15)) (reactivo). Muestra 6) Monofase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PDF 78-1753, G.E. Pm3m (No. 221)).
- El cálculo de los parámetros de red para las fases cúbicas con y sin  $CuO$  dio: Muestra 1 sin  $CuO$ ) fase Isoestructural a  $Yb_2O_3$   $a=10.4338 \pm 4E-4$ , fase isoestructural a  $BaSnO_3$   $a= 4.13 \pm 1E-2$ . Muestras 2-5 con  $CuO$ ) fase isoestructural

a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$   $a = 4.231 \pm 5E-3$ . Muestra 6 con  $CuO$ ) fase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$   $a = 4.2223 \pm 5E-4$ .

- Por microscopía electrónica de barrido se determinó la forma y tamaño de las fases cristalinas cúbicas (Image-J 6.0) con y sin  $CuO$ : Muestra 1 sin  $CuO$ ) fase Isoestructural a  $Yb_2O_3$  forma esférica con un diámetro ( $d$ )  $d = 55.19 \pm 1.59$  nm, fase isoestructural a  $BaSnO_3$  forma poliédrica  $a \approx 0.3$   $\mu m$ . Muestras 2-5 con  $CuO$ ) fase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  forma cúbica medida en una de sus lados  $l = 575.07 \pm 25.57 - 1.5$   $\mu m$ . Muestra 6 con  $CuO$ ) fase isoestructural a  $Ba_1Tb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  forma poliédrica  $l \approx 1.62$   $\mu m$ .
- Mediante el análisis elemental por energía de dispersión de rayos X, se comprobó la presencia de los iones de  $Ba^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $O^{2-}$  en todas las muestras analizadas, en porciento en peso atómico y porciento de elemento.
- Mediante las mediciones de R vs T y M vs T, se observaron transiciones al estado superconductor en las muestras 4 (**16Cu**) y 5 (**20Cu**) a las temperaturas críticas de  $T_c = 83.7$  y  $85$  K, para cada método respectivamente. Las mediciones de R vs T, mostraron que las muestras **16Cu** y **20Cu**, son altamente resistivas a temperatura ambiente, y se observó una fuerte dispersión de datos a bajas temperaturas. Mediante las mediciones por M vs T, en *field cooling* (FC-100 Oe) las transiciones al estado superconductor se asociaron al compuesto  $YbBa_2Cu_3O_7$ , presente en esas muestras en baja concentración. Se confirmaron dobles transiciones antiferromagnéticas (13.5 K y 5.5 K) debidas al ion  $Yb^{3+}$  de las fases de  $Yb_2BaCuO_5$  y  $Cu_2Yb_2O_5$ , en el estado superconductor del compuesto  $YbBa_2Cu_3O_7$  de las muestras **16Cu** y **20Cu**, que tiende a destruir la superconductividad por debajo de los 10 K.

Las mediciones de M vs T, en la muestra **HCu** (monofásica) no mostró transiciones al estado superconductor, observándose un comportamiento paramagnético por debajo de los 30 K. Las mediciones de M vs T, en *field cooling* (FC) a través del inverso de la susceptibilidad ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura ( $\chi^{-1}$  vs T) confirmaron que la muestra **HCu**, presentó una transición antiferromagnética a una  $T_N = 13.5$  K, ocasionada posiblemente por el ordenamiento magnético de ión  $Yb^{3+}$ . El ordenamiento magnético del  $Yb^{3+}$ , fue confirmado en el nuevo compuesto de  $Ba(Sn_{0.36}Yb_{0.30}In_{0.20}Pb_{0.13}Cu_{0.13})O_{2.73 \pm \delta}$ .

Por todo lo anterior se concluye que los porcentajes mayores a 13 % de CuO en la composición  $Ba(Sn_{0.42}Yb_{0.38}In_{0.1}Pb_{0.1}Cu_m)O_{2.66\pm\delta}$  con  $0 \leq m \leq 0.82$  induce la formación de impurezas de  $YbBa_2Cu_3O_7$  generando el estado superconductor, el cual es posible detectar por R vs T y M vs T. Simultáneamente, la baja concentración de la fase  $YbBa_2Cu_3O_7$  en el estado superconductor, es afectada por el ordenamiento magnético del ión  $Yb^{3+}$ , llegando a destruir eventualmente el estado superconductor, por debajo de los 10 K.

## Referencias

- 1.- Type 2 Superconductors, (14 de marzo, 2008) Recuperado el 17 de octubre de 2010, de <http://www.superconductors.org/195K.htm>.
- 2.- R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. Sec. A., vol. 32 Issue 5, (1976), pag. 751-767.
- 3.- R. Z. Levitin, B.V. Mill, V.V. Moshchalkov, N. A. Samarin, V. V. Snegirev and J. Zoubkova. "Two magnetic transitions and metamagnetism in the  $R_2BaCuO_5$  (R= Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) compounds", J. Magn. Magn. Mater., vol. 90 & 91, (1990), pag. 536-540.
- 4.- J. A. Hodges, P. Imbert and G. Jéhanno, "Magnetic Ordering on  $Yb^{3+}$  in  $YbBa_2Cu_3O_{7-x}$ ". Solid State Commun., vol. 64, no. 9, (1987), pag. 1209-1211.
- 5.- Joel Martínez Estrada, "Síntesis del superconductor tipo II  $[Ba(Yb^{3+}_{0.38}In^{3+}_{0.10}Sn^{4+}_{0.42}Pb^{4+}_{0.10})O_{2.66}]$  de estructura cristalina cúbica con  $T_c = 85 K$ ", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México D.F., 19 de Mayo del 2011.
- 6.- V. V. Moschchalkov, N. A. Samarin, I.O. Grishchenko, B.V. Mill and Y. Zoubkova, "Low temperature specific heat of  $R_2Cu_2O_5$  (R= Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) compounds", J. Magn. Mater., vol. 90 & 91, (1990), pag. 533-535.
- 7.- Zhili Zhua ,Delin Yanga ,Yiqun Guob ,Qingqing Llua , Zhishuang Gaoa ,Xing Hua, "Oxygen desorption activation energy of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  obtained by thermogravimetry with different heating rates", Phys. C, vol. 383, (2002), pag. 169-174.
- 8.- Rudolf de Bruyn Ouboter, "Heike Kamerlingh Onnes's Discovery of Superconductivity", Sci. Am., vol. 276, no. 3, (1997), pag. 98-103.
- 9.- Luis Fernando Magaña Solís, "Los Superconductores", Fondo de Cultura Económica, Segunda Edición, (1997), Impreso en México D.F., pag. 23-27.
- 10.- George F. Hardy and John. K. Hulm, "The Superconductivity of Some Transition Metal Compounds", Phys., Rev., vol. 93, no. 5, (1954), pag. 1004-1015.
- 11.- J. R. Gavaler, "Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K", Appl. Phys. Lett., vol. 23, No. 8, (1973), pag. 480-482.
- 12.- J. G. Bednorz and K.A. Muller, "Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" Z. Phys. B, vol. 64, (1986), pag. 189-193.
- 13.- M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, And C. W. Chu "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", Phys. Rev. Lett., vol. 58, no. 9, (1987), pag. 908-910.

- 14.- M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, C. Acha, K. A. Lokshin, D. A. Pavlov, S. N. Putilin, E. V. Antipov, "Fluorinated Hg-1223 under pressure: the ultimate  $T_c$  of the cuprates?", *Physica C*, vol. 410, (2004), pag. 23-24.
- 15.- Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor:  $\text{LaOFeP}$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, (2006), pag. 10012-10013.
- 16.- Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano and Hideo Hosono. "Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, (2008), pag. 3296-3297.
- 17.- H. Takahashi, H. Soeda, M. Nukii, C. Kawashima, T. Nakanishi, S. Iimura, Y. Muraba, S. Matsuishi and H. Hosono. "Superconductivity at 52 K in hydrogen-substituted  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  under high pressure", *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 7829, (2015), pag. 1-6.
- 18.- Oracio Navarro Chávez y Rafael Baquero Parra, "Ideas fundamentales de la superconductividad", Editado por la Universidad Nacional Autónoma de México, Primera edición, (2007), Impreso en México, pag. 15-55.
- 19.- Martin Durrani, "The first 100 years of superconductivity", *Phys. World*, (2011), Dirac House, Temple Back, Bristol BS1 6BE, Printed in the U.K. pag. 15-43.
- 20.- Robert A. Hein Thomas L. Francavilla and Donald H. Liebenberg, "Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems", Primera Edición (1991), Editorial Plenum Press, New York and London, New York, N. Y. 10013 (USA), pag. 157-176.
- 21.- Robert A. Hein Thomas L. Francavilla and Donald H. Liebenberg, "Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems", Primera Edición (1991), Editorial Plenum Press, New York and London, New York, N. Y. 10013 (USA), pag. 129-155.
- 22.- Robert A. Hein Thomas L. Francavilla and Donald H. Liebenberg, "Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems", Primera Edición (1991), Editorial Plenum Press, New York and London, New York, N. Y. 10013 (USA), pag. 289-311.
- 23.- A. B. Pippard, "An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor" Communicated by Sir Lawrence Bragg, *F.R.S.*, 5 Nov. (1952), pag. 547-568.
- 24.- Leon N. Cooper, "Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas", *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 4, (1956), pag. 1189-1190.
- 25.- J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity", *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 5 (1957), pag. 1175.
- 26.- Andrea Damascelli, "Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, (2003), pag. 473-541.
- 27.- A. A. Kordyuk, "ARPES experiments in fermiology of quasi-2D metals (Review Articles)" *J. Low Temp. Phys.*, vol. 40, no. 4, (2014), pag. 286-296.

- 28.- A. A. Kordyuk, "Pseudogap from ARPES experiment: three gaps in cuprates and topological superconductivity", J. Low Temp. Phys., vol. 41, no. 5, (2015), pag. 417-444.
- 29.- Shigeyuku Sömuya, Fritz Aldinger, Nils Claussen, Richard M. Spriggs, Kenji Uchino, Kunihiro Koumoto and Masayuki Kaneno, "Handbook of Advanced Ceramics", Elsevier Academic Press, (2003), Printed in the UK, 84 Theobald's Road, London WC1X 8RR, UK, pag. 70-71.
- 30.- E. C. Subbarao and W. E. Wallace "Science and Technology of Rare Earth Materials", Academic Press INC., (1980), 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003, Printed in the United State of America, pag. 167-193.
- 31.- V. V. Moschchalkov, N. A. Samarin, I. O. Grishchenko, B. V. Mill and Y. Zoubkova, "Magnetic Interaction in  $R_2BaCuO_5$  (R= Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) compounds", Solid State Commun., vol. 78, (1991), pag. 879-882.
- 32.- A. Salinas-Sánchez, R. Sáez-Puche and M. A. Alario-Franco, "Evidence of Antiferromagnetic Order in the Green Phases  $R_2BaCuO_5$  (R= Dy, Y and Yb)", J. Solid State Chem., vol. 89, (1990), pag. 361-365.
- 33.- J. A. Hodges and J. P. Sanchez, "Sublattice Interactions in the Green phase  $Yb_2BaCuO_5$ ", J. Magn. Magn. Mater., vol. 92, (1990), pag. 201-205.
- 34.- I. V. Paukov and M. N. Popova, "Spectral Studies of Magnetic Ordering in the Cuprates  $R_2BaCuO_5$  (R= Sm, Eu, Tm, Yb and Lu)", Phys Lett. A, vol. 169, (1992), pag. 301-307.
- 35.- Jacob Linder and Jason W. A. Robinson, "Superconducting spintronics", nature Phys, vol. 11, (2015), pag. 307-315.
- 36.- Anthony R. West, "Phase Diagrams of Inorganic Materials: Applications to Complex Solid-solution Systems-Property Correlations", J. Matter. Chem., vol. 3 (5), (1993), pag. 433-440.
- 37.- Anthony R. West, "Solid State Chemistry and Applications", West Sussex: John Wiley & Sons, Second Edition, (2014), Printed in Chichester, pag. 188-198.
- 38.- S. K. Bose and S. K. Roy, 2014, "Principles of Metallurgical Thermodynamics", Universities Press, First Edition, (2014), Printed in India, pag. 85.
- 39.- C. N. R. Rao, "Trends in Chemistry of Materials: Selected Research Papers of C N R Rao", Editorial World Scientific, Primera Edición, vol. I, (2008), Printed in Singapore, pag. 17-37.
- 40.- Douglas A. Skoog, F. James Holler and Timothy A. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental", Editorial Mc. Graw Hill, Quinta Edición, (2001), Printed in Spain, pag. 864-875.
- 41.- B. D. Culity, "Elements of X-ray Difracción", Editorial Addison-Wesley Publishing Company Inc., Segunda Edición, (1978), Printed in Menlo Park, California E. U., pag. 81-145.

- 42.- C. Pico Marin, "Cristaloquímica de Materiales, de la estructura a las Propiedades de los Sólidos Inorgánicos", Editorial Sintesis, (2007), Impreso en Madrid España, pag. 114-120.
- 43.- S. J. B. Reed, "The present state of quantitative electron probe microanalysis", Rev. Phys. Technol., vol. 2, (1971), pag. 92-115.
- 44.- B. G. Livshits, V. S. Kraposhin, Ya. L. Linetski, "Propiedades Físicas de Metales y Aleaciones", Segunda Edición (1982), Editorial Mir, Moscú, pag. 191.
- 45.- Dieter K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, third Edition, (2006), Printed in Hoboken, New Jersey, pag. 1-59.
- 46.- Valentín García-Vázquez, Neftalí Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, B. Cumplido-Espíndola, R. Martínez-Hernández and M. A. Abarca-Ramirez, "Selected error source in resistance measurements on superconductors", Rev. Sci. Instrum., vol. 72, no. 8, (2001), pag. 3332-3339.
- 47.- Physical Property Measurement System, "Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual" Part Numer 1096-100, A-2, Quantum Design, 6325 Lusk Boulevard, San Diego, CA 92121, USA.
- 48.- J. J. Lander, "The Phase System BaO-BaCO<sub>3</sub>", J. Am. Chem. Soc., vol. 73, (1951), pag. 5893.
- 49.- C. H. Shek and G. M. Lin, "Thermal analysis studies of oxygen chemisorptions on nanocrystalline SnO<sub>2</sub>", J. Mater. Res., vol. 15 no. 9, (1994), pag. 94-97.
- 50.- Rafael Alvero, Jose A. Odriozola, Jose M. Trillo and Serafin Bernal, "Lanthanide Oxides: Preparation and Ageing", J. Chem. Soc. Dalton Trans., vol. 1, (1984), pag. 87-91.
- 51.- I. Arvanitidis, Du. Sichen and S. Seetharaman, "A Study of the Thermal Decomposition of BaCO<sub>3</sub>", Metall. Mater. Trans. B, vol. 27B, (1996), pag. 409-416.
- 52.- William B. White and Rustum Roy, "Phase relations in the system lead-oxygen", J. Am. Ceram. Soc., vol. 47, (1964), pag. 242-249.
- 53.- J. Subrt, J. Halova, M. Skokanek and Z. Bastl "Characterization of lead oxides by X-ray photoelectron spectroscopy and thermal analysis methods", J. Mater. Sci., vol. 30, 1995, pag. 437-442.
- 54.- Kunihiro Oka and Hiromi Unoki, "Phase Diagram of the System BaCO<sub>3</sub>-PbO and Crystal Growth of BaPbO<sub>3</sub>", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 23, no. 10, (1984), pag. L770-L772.
- 55.- Y. Z. Wang, E. Bevilion, A. Chesnaud, G. Geneste and G. Dezanneau, "Atomistic Simulation of Pure and Doped BaSnO<sub>3</sub>", J. Phys. Chem. C., vol. 133 (47), (2009), pag. 20486-20492.

- 56.- R. Redac and M. Zaharescu, "Thermoanalytical Studies of Ga-Substitute  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconducting Compounds Formation (M= Yb, Eu)", J. Therm. Analys. Calorimetry, vol. 66, (2001), pag. 513-521.
- 57.- Jingkui Liang, Xiaolong Chen, Shanlu Wu, Jin Zhao, Yuling Zhang and Sishen Xie, "The Cristal Structure and Property of Ternary Compounds and Phase Relations in the System  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$  at 950 °C", Solid State Commun., vol. 74, no. 6, (1990), pag. 509-516.
- 58.- Para determinar el tamaño de los cristales obtenidos se analizaron las micrografías correspondientes a cada tratamiento térmico, empleando el software Image-J 6.0 Launcher (desarrollado por Research Services Branch and National Institutes of Health).
- 59.- Michael E. Brown, "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice", vol. 1, Principles and Practice, 1998, Elsevier Science B. V. Sara Busrgerhaststraat 25, P.O. Box 211, 100 AE Amsterdam, The Netherlands.
- 60.- A. M. Campbell, F. J. Blunt, J. D. Jhonson and P. A. Freeman, "Cuantitative determination of percentage superconductor in a new compound", Published by Interdisciplinary Research Centre in Superconductivity (1991), University of Cambridge, Madingley Road, Cambridge CB3 OHE, UK.
- 61.- 37.- Emmanuel Oniyama, Phillip G. Wahlbeck, Dean E. Peterson, J. Yates Coulter, Erick J. Peterson, "Phase diagram for  $\frac{1}{2} \text{Yb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ ", Phys C, vol. 288, (1997), pag. 151-157.
- 62.- K. Osuch, "Symmetry changes at the Néel point in the high- $T_c$  superconductor  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", Solid State Commun., vol. 119, (2001), pag. 511-515.
- 63.- Mats Johnsson and Peter Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites", cond-mat.str-el, no. 0506606, (2005), pag. 1-11.
- 64.- D. C. Baird, "Experimentación: Una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos", Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., Segunda edición, (1991), Enrique Jacob No. 20, Col El Conde, 53500 Naucalpan de Juárez, Edo. México, Impreso en México, pag. 26-51.
- 65.- Rietvel, H. M., "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", Acta. Cryst., vol. 22, (1967), pag. 151-152.
- 66.- A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov & S. I. Shylin "Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system", nature, vol. 525, (2015), pag. 73-76.

Apéndice

I. Elementos Químicos Superconductores

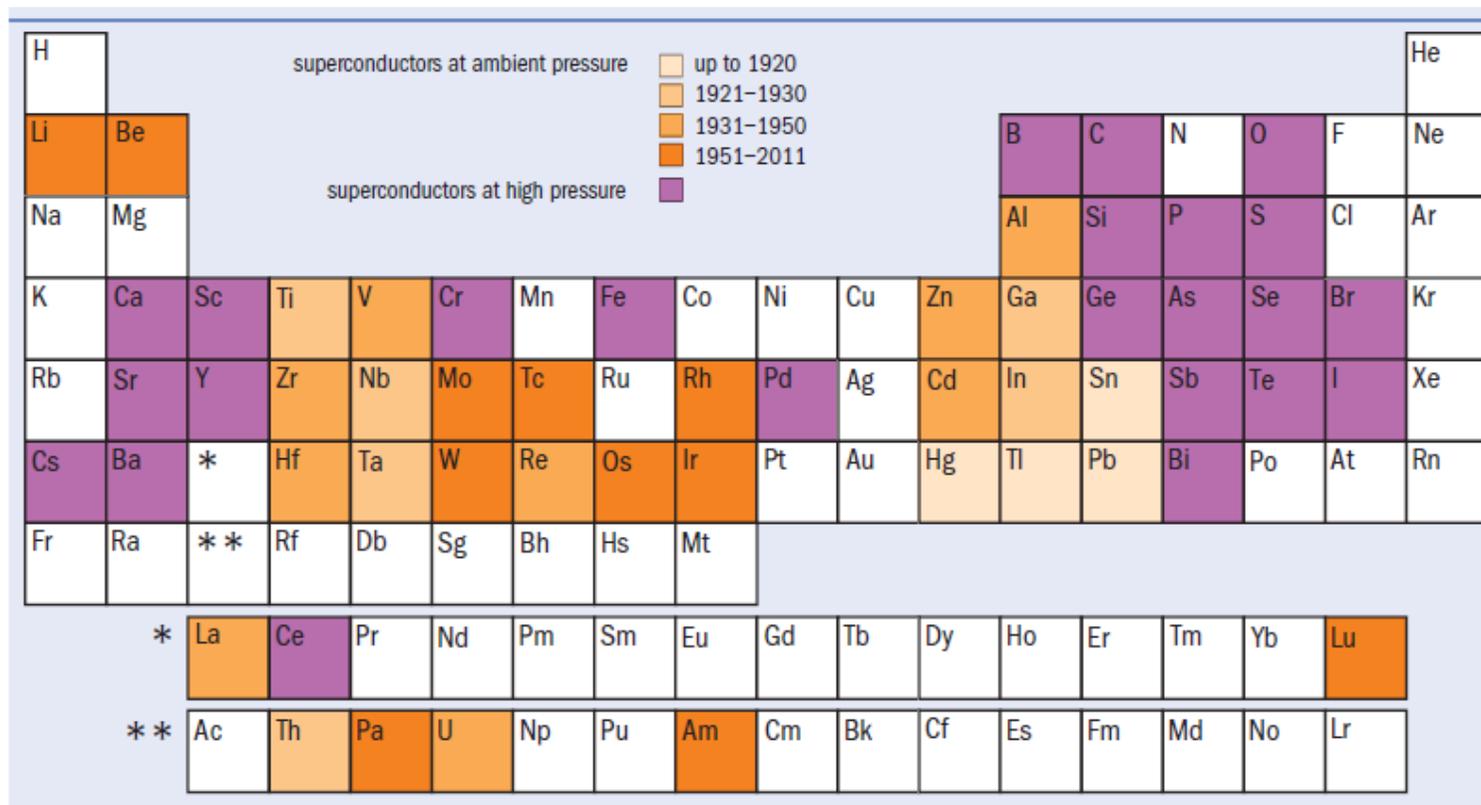


Figura I: Identificación de elementos químicos puros, que han presentado superconductividad [17]

## II. Cálculo Estequiométrico para Determinar el Peso de cada Reactivo en las Composiciones

El propósito de éste cálculo, es determinar la cantidad de sustancia de diversos componentes de una composición teórica propuesta, a partir de la literatura o de algún tipo de análisis composicional de tipo experimental, tomando como base 2g de muestra.

Si partimos de una fórmula teórica, supongamos  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ :

- 1.- Se enlistan los precursores de los cationes correspondientes.
- 2.- Se investigan los pesos moleculares (PM) de cada reactivo precursor.
- 3.- Se propone una base de cálculo  $n_g$  (2 gramos de muestra en éste caso)
- 4.- Se determina el peso de cada componente de reactivo precursor, considerando la base de cálculo.
- 5.- Partiendo de la fórmula teórica  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ , se calculan las fracciones en gramos de cada componente de la siguiente manera:

$$1 \text{ mol Yb}^{3+} \left( \frac{1 \text{ mol Yb}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Yb}^{3+}} \right) \left( \frac{PM \text{ Yb}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Yb}_2\text{O}_3} \right) = X_g \text{ Yb}_2\text{O}_3$$

$$2 \text{ mol Ba}^{2+} \left( \frac{1 \text{ mol BaO}}{1 \text{ mol Ba}^{2+}} \right) \left( \frac{PM \text{ BaO}}{1 \text{ mol BaO}} \right) = X_g \text{ BaO}$$

$$3 \text{ mol Cu}^{2+} \left( \frac{1 \text{ mol CuO}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} \right) \left( \frac{PM \text{ CuO}}{1 \text{ mol CuO}} \right) = X_g \text{ CuO}$$

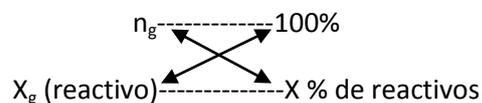
6.-Continuando, se suman los gramos de cada uno de los componentes de la nueva mezcla ideal y se considera a este valor como un 100 %, para obtener un equivalente de la fórmula teórica inicialmente propuesta.

$$X_g (\text{Totales}) \rightarrow 100\%$$

7.-Con la anterior equivalencia se retoman las porciones independientes en gramos de los reactivos, se aplica una regla de tres, para determinar el porcentaje (%) correspondiente de cada componente respecto a la suma de cada uno de ellos, de la siguiente manera.

$$\begin{array}{ccc} X_g (\text{Totales}) & \text{-----} & 100\% \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ X_g (\text{reactivo}) & \text{-----} & X \% \text{ de reactivos} \end{array}$$

8.- Una vez que se tiene cada porcentaje (%) de reactivo precursor, a partir de la cantidad de producto a obtener en la reacción (2 gramos de,  $n_g$ ) de tal manera que éste nuevo valor corresponderá a un 100 % del compuesto a sintetizar. Aplicando nuevamente una regla de tres, se obtendrá la cantidad de cada reactivo para pesar, e iniciar el proceso de síntesis.



NOTA: En este caso, ya que se partió de un precursor carbonatado, se consideró la pérdida de peso del carbonato de bario ( $BaCO_3$ ) debido a la descomposición por efecto de la temperatura, a óxido de bario ( $BaO_{(s)}$ ) y dióxido de carbono ( $CO_{2(gas)}$ ) así como se muestra a continuación:



En la tabla II-1, se resume el porcentaje correspondiente de cada reactivo empleado para realizar las 6 diferentes muestras propuestas, con su respectiva estequiometría.

Muestra	Relación Molar de los Elementos	Relación molar	Nomenclatura	Relación Porcentual de Reactivos: % en peso para 2 g de Muestra							
				Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CuO	SnO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	CO <sub>2</sub>	% Total
Ref.	Yb <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>		Yb:123	23.75	36.90	28.76	0	0	0	10.59	100
1	Ba <sub>4</sub> (SnYb <sub>5</sub> In <sub>0.6</sub> Pb <sub>0.4</sub> Cu <sub>m</sub> )O <sub>20+</sub>	m=0	S07	47.839	29.248	0	7.602	3.966	2.979	8.362	99.996
2	Ba(Sn <sub>0.42</sub> Yb <sub>0.38</sub> In <sub>0.1</sub> Pb <sub>0.1</sub> Cu <sub>m</sub> )O <sub>2.66±δ</sub>	m=0.24	P7Cu	18.794	38.516	7	15.984	3.478	5.64	11.051	100
3		m=0.53	13Cu	17.797	36.473	13	15.136	3.294	5.34	10.464	100
4		m=0.65	16Cu*	17.337	35.530	16	14.745	3.209	5.20	10.194	100
5		m=0.82	20Cu*	16.760	34.347	20	14.253	3.102	5.03	9.854	100
6	Ba(Sn <sub>0.36</sub> Yb <sub>0.30</sub> In <sub>0.20</sub> Pb <sub>0.13</sub> Cu <sub>0.13</sub> )O <sub>2.73±δ</sub>		HCu	15.154	40.385	2.868	14.55	7.32	8.09	11.588	99.955

Figura II: Tabla de relación porcentual de reactivos para cada muestra, tomando como base 2g.

\* Proyección del CO<sub>2</sub> que se desprendería en las muestras 4 y 5, respecto al cálculo estimado en el análisis ATG

### III. Cálculo de la Presión Ejercida para la Formación de las Pastillas con Prensa Hidráulica

El proceso de compactación en pastillas, se realizó mediante la aplicación de una fuerza vertical, inducida por un pistón en una prensa hidráulica, de la marca Osyma, la cual, presenta una graduación de 0-15 Toneladas. El diámetro del pistón en la prensa fue de 3 pulgadas (7.62 cm) por tanto, se realizó un cálculo de la fuerza transmitida por el pistón, al molde de compactación, figura 1, en cual es de un diámetro menor.

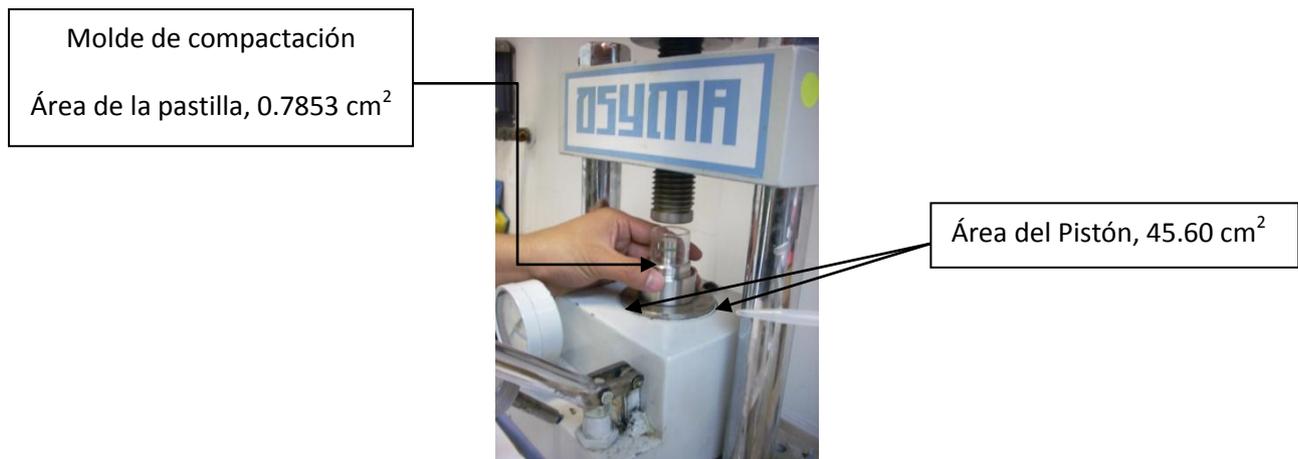


Figura III. Prensa hidráulica.

El molde que se empleó, para generar las pastillas, fue de acero inoxidable de alta dureza, con dos pastillas de un diámetro de 10 mm, altamente pulidas en una de sus caras, las cuales, estuvieron en contacto directo con los polvos finos de los distintos materiales que se compactaron. El espesor de las pastillas es de aproximadamente 2 mm, figura 2, lado izquierdo. El sistema, además, está provisto por diseño, de anillos de nylon que le permiten sellar herméticamente y así poder generar un vacío dentro de la cámara de compactación, mediante una bomba manual de vacío, conectada al sistema, así como se muestra en el lado derecho de la figura IV.

NOTA: Las pastillas obtenidas por éste método, en el presente desarrollo experimental, se les aplicó aproximadamente 3 toneladas, de acuerdo a lo que marcó el indicador del equipo empleado.

Por tanto, para poder calcular el equivalente de la presión  $P = F/A$ , ejercida al sistema por la variación de áreas de los dispositivos, partiremos de la definición (Segunda ley de Newton)

$F = ma$ , donde  $F =$  fuerza total ejercida sobre un cuerpo,  $m =$  es igual a masa o peso ejercido y  $a =$  la constante de aceleración de la gravedad en la tierra ( $9.8 \text{ Kg}m/s^2$ ).

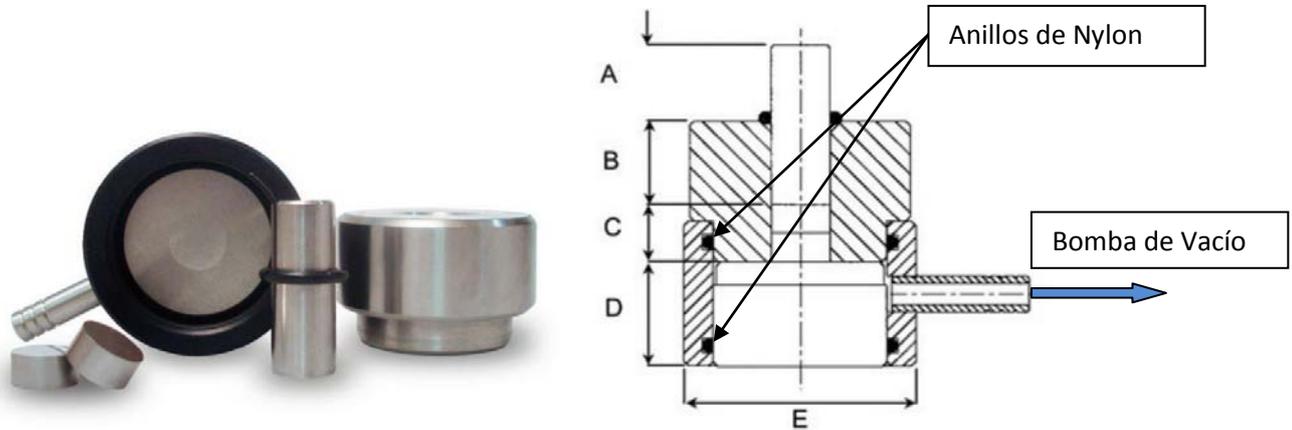


Figura IV: De lado izquierdo, Imagen real del molde, lado derecho corresponde a un esquema del dispositivo ensamblado

Considerando que en el área central del pistón (así como en cualquier otro punto de éste) se tuvo una fuerza equivalente, a lo que marcó el indicador en toneladas, se calculó la fuerza transmitida al molde de compactación.

Masa aplicada: 3 000.00 kg (3 toneladas):

$$\therefore F = (3\,000.00 \text{ Kg}) \left( 9.8 \frac{m}{s^2} \right) = 29\,400.00 \left( \frac{\text{Kgm}}{s^2} \right) \equiv N$$

Ahora, ya que en cualquier punto del pistón se ejerció una fuerza de 29 400.00 N, se asume que ésta se transmitió al molde que de área  $0.7853 \text{ cm}^2$  ( $0.00007853 \text{ m}^2$ ) de tal manera que la presión se calculó como:

$$P = \left( \frac{F}{A} \right); \quad P = \left( \frac{29\,400.00 \left( \frac{\text{Kgm}}{s^2} \right)}{0.00007853 \text{ m}^2} \right) = 310\,709\,283.076531 \frac{N}{m^2} \equiv (Pa)$$

Y como 1 Pa equivale a  $0.987 \times 10^{-5} \text{ atm}$ :

Se tuvo un equivalente a 3 066.700 atm, y si una  $1 \text{ atm} = 1.033 \text{ Kg}f/\text{cm}^2$ , el equivalente de la presión neta ejercida por la prensa a la cámara de compactación fue de:

$$\underline{3\,167.90 \text{ Kg}f/\text{cm}^2}$$

## IV. Ley de Bragg

En la figura V, se dibuja la trayectoria de un haz de ondas electromagnéticas con una  $\lambda \leq 2d$ , incidiendo sobre la superficie de un sistema cristalino. Se observa que las ondas incidentes se reflejaran especularmente en los planos paralelos formados por los átomos del cristal, de forma tal, que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación, como si se tratara de un espejo ligeramente plateado. La aparición de haces difractados ocurre cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, así como se indica en la figura.

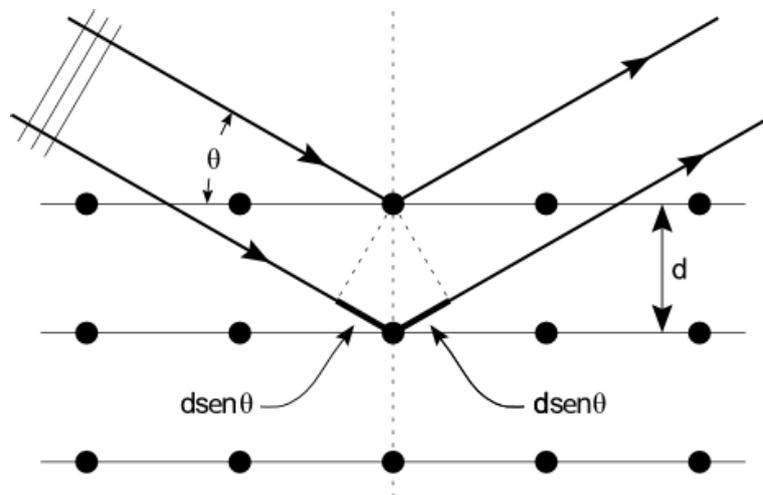


Figura V: Esquema de separación o espaciado mediante planos paralelos, en un arreglo cristalino periódico, para la deducción de la Ley de Bragg

“Se considera que el proceso se lleva a cabo mediante la conservación de la energía de los haces difractados (Dispersión elástica)”

Observando con más detalle la figura V, se puede notar que los planos paralelos están distanciados uno del otro por una distancia  $d$ , y la radiación incidente está contenida en el plano del papel. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es de  $2d \sin\theta$ , midiéndose  $\theta$ , a partir del plano. De esta forma se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero  $n$  de la longitud de onda, de modo que:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Solo para ciertos valores de  $\theta$ , las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso [42].

## V. Caracterización y Propiedades Magnéticas

## V.I. Difracción de Rayos X

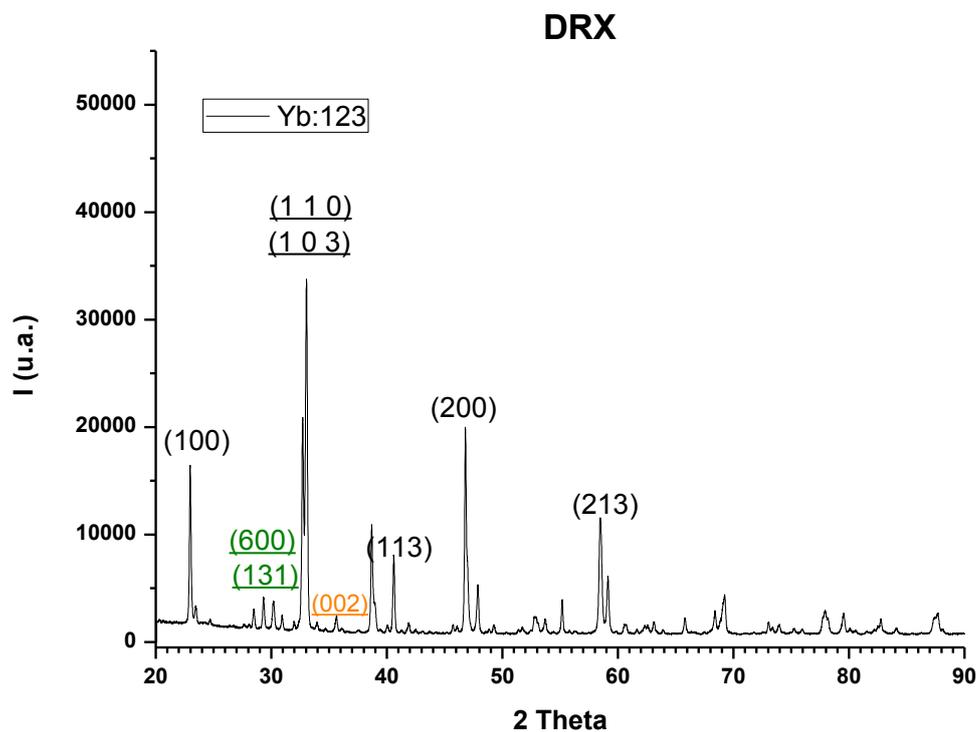
Las muestras fueron analizadas empleando un difractómetro de rayos-X D8 Advance, de la marca Bruker Advanced X-Ray Solution, el cual se empleó un ánodo de cobre (Cu) para la emisión de rayos X característicos con una  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ .

Óptica del Difractómetro Empleado	
Equipo	Bruker D8 Advance
Geometría	Bragg Brentano
Configuración	Theta-2Theta
Diámetro del Goniómetro	217.5 mm x 2.1
Ánodo del tubo de rayos-x	Cobre $\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$
Haz del tubo de rayos-x	
Voltaje y corriente en el tubo de rayos-x	30 KV, 30 mA
Monocromador	Primario de Germanio
Colimador soller en el haz primario	2.5 grados
Apertura de divergencia	6 mm en 3 grados
Apertura de salida	11.39 mm
Cortador de fondo en el haz primario	Ninguna
Platina	Ninguna
Apertura del haz difractado	1 plgd (24.5 mm)
Colimador soller en el haz difractado	2.5 cm (25 mm)
Filtro de Kbeta en el haz difractado	Ninguno
Absorbedor	Sólo hay monocromador
Monocromador secundario	Ninguno
Apertura en el detector	11.39 mm
Detector	Vantec de Área
Área activa máxima del detector	14 x 20 mm PSD
Ventana activa del detector	23 mm

Figura VI: Tabla de la óptica del difractómetro de rayos X

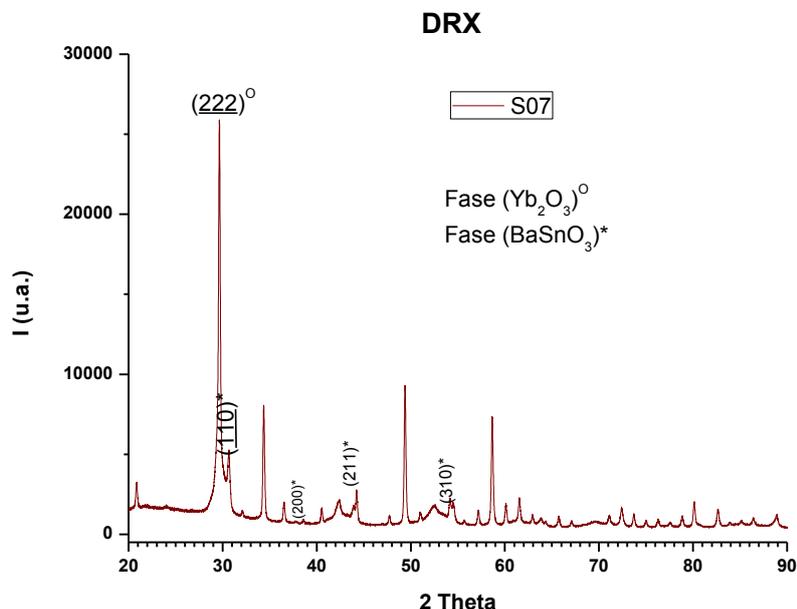
En las siguientes gráficas se muestra, el patrón de DRX de cada una de las muestras discutidas en éste trabajo, y en el pie de cada gráfica se encuentra una tabla con las fases cristalinas identificadas, la cual contiene, el archivo *poder diffraction file* o PDF, fórmula química, tipo de estructura cristalina, grupo espacial (G.E.) y una selección de los planos de difracción más importantes (*hkl*) <resaltando el plano de mayor intensidad o característico con un subrayado> de acuerdo al tipo de estructura cristalina, de cada una de las fases identificadas por el PDF.

Muestra de Referencia: Yb:123-925-142



Yb:123								
PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales ( <i>h k l</i> ) de acuerdo a I				
				1	2	3	4	5
01-076-0127	$YbBa_2Cu_3O_7$	Ortorrómbico	Pmmm (47)	(1 0 0)	(1 0 3)	<u>(1 1 0)</u>	<u>(1 1 3)</u>	(2 0 0)
00-041-0127	$Yb_2BaCuO_5$	Ortorrómbico	Pbnm (62)	<u>(1 3 1)</u>	(2 1 1)	(0 0 2)	(1 4 0)	(1 4 2)
01-079-0838	$BaCuO_{2.0}$	Cúbica	Im-3m(229)	(2 0 0)	(4 3 3)	<u>(6 0 0)</u>	(5 3 2)	(8 2 2)
00-045-0939	CuO	Monoclínico	C2/c (15)	<u>(0 0 2)</u>	(1 1 1)	(-2 0 2)	(-1 1 3)	(-3 1 1)

Muestra 1: S07-925-142



S07								
PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales (h k l) de acuerdo a I				
				1	2	3	4	5
01-089-2488	BaSnO <sub>3</sub>	Cúbica	Pm-3m (221)	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)	(3 1 0)
00-041-1106	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cúbica C en C	Ia-3 (206)	(2 1 1)	(2 2 2)	(4 0 0)	(4 4 0)	(6 2 2)

S07	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : G.E. Ia-3 (206), PDF (00-041-1106), $a= 10.43470$ A					
No. Señales	2 $\theta$ exp	d <sub>hkl</sub> /exp.	h	k	l	$a$
1	57.1720	1.60990	5	4	1	10.43334
2	58.6480	1.57285	6	2	2	10.43311
3	60.1100	1.53804	6	3	1	10.43152
4	61.5400	1.50569	4	4	4	10.43172
5	62.9270	1.47580	5	4	3	10.43546
6	65.7070	1.41993	7	2	1	10.43429
7	71.0860	1.32510	6	5	1	10.43386
8	80.1100	1.19701	6	6	2	10.43525
9	82.6430	1.16662	8	4	0	10.43457
10	86.4010	1.12526	9	2	1	10.43522

Media= 10.43383

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.00141

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.00044

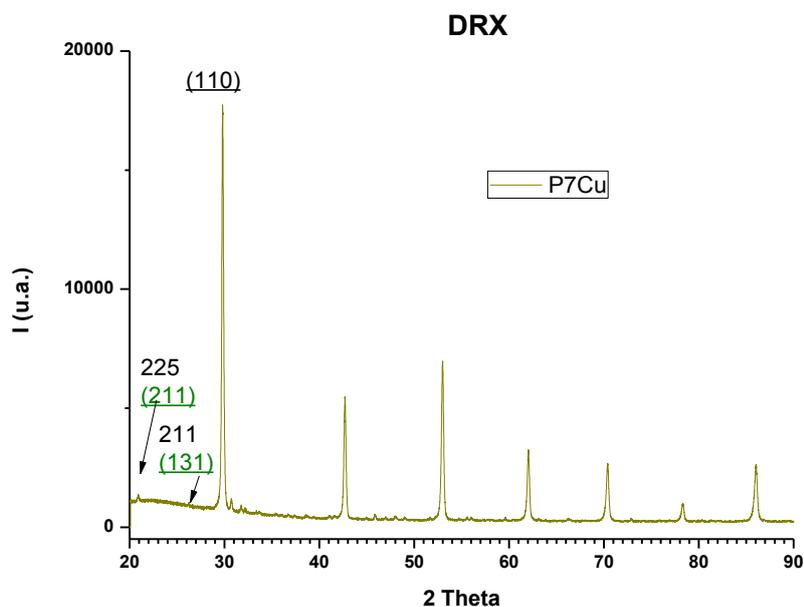
S07		BaSnO <sub>3</sub> : G.E. Pm3m (221), PDF (01-089-2488), $a = 4.12390$ A				
No. Señales	$2\theta_{exp}$	dhkl/exp.	h	k	l	$a$
1	30.6770	2.91	1	1	0	4.12
2	43.9100	2.06	2	0	0	4.12
3	54.5140	1.68	2	1	1	4.12
4	62.9270	1.48	2	2	0	4.17
5	88.6080	1.10	3	2	1	4.13

Media= 4.13

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.02

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.01

Muestra 2: P7Cu-925-6



P7								
PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales (h k l) de acuerdo a I				
				1	2	3	4	5
01-078-1753	Ba <sub>9</sub> Tb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico	Pm-3m (221)	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)	(3 1 0)
00-041-0127	Yb <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	Ortorrómbico	Pbnm (62)	(1 3 1)	(2 1 1)	(0 0 2)	(1 4 0)	(1 4 2)
00-033-0507	Cu <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortorrómbico	Pna21 (33)	(2 0 2)	(2 1 1)	(2 0 4)	(0 1 3)	(4 1 2)

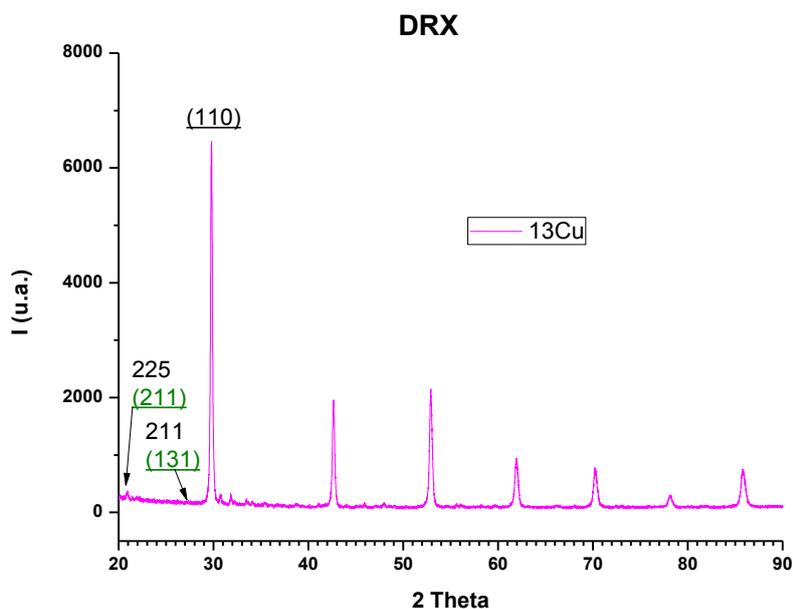
P7Cu	BaTb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> : G.E. Pm3m (221), PDF (01-076-0127), a= 4.22700 A					
No. Señales	2θexp	dhkl/exp.	h	k	l	a
1	20.92037	4.2429	1	0	0	4.2429
2	29.80982	2.9948	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	4.2352
3	36.72936	2.4449	1	1	1	4.2347
4	42.70052	2.1158	2	0	0	4.2316
5	48.02319	1.8930	2	1	0	4.2329
6	52.99059	1.7266	2	1	1	4.2294
7	62.04785	1.4946	2	2	0	4.2273
8	70.39101	1.3365	3	1	0	4.2263
9	78.30909	1.2200	2	2	2	4.2261
10	86.03573	1.1291	3	2	1	4.2247

Media= 4.2311

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.0056

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.0018

Muestra 3: 13Cu-925-6



13Cu								
PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales (h k l) de acuerdo a I				
				1	2	3	4	5
01-078-1753	Ba <sub>9</sub> Tb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico	Pm-3m (221)	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)	(3 1 0)
00-041-0127	Yb <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	Ortorrómbico	Pbnm (62)	(1 3 1)	(2 1 1)	(0 0 2)	(1 4 0)	(1 4 2)
00-033-0507	Cu <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortorrómbico	Pna21 (33)	(2 0 2)	(2 1 1)	(2 0 4)	(0 1 3)	(4 1 2)

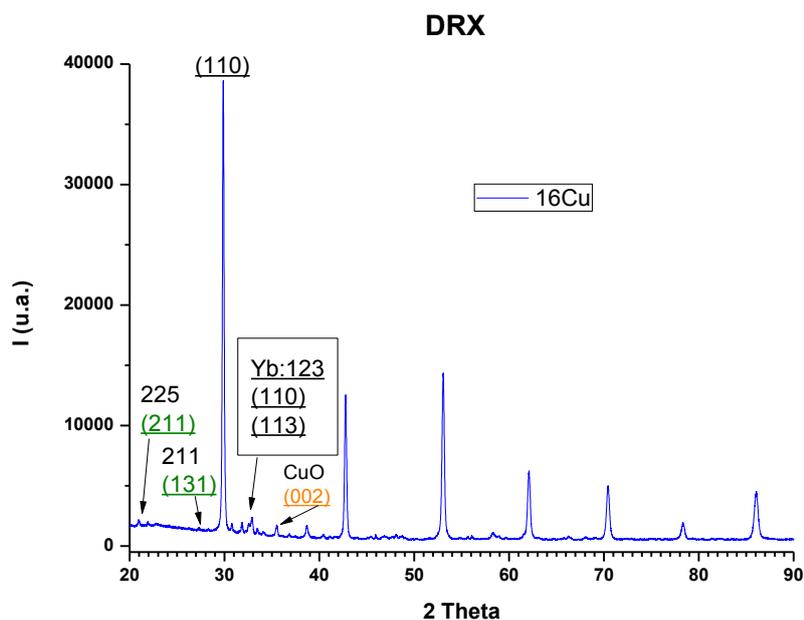
13Cu BaTb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> : G.E. Pm3m (221), PDF (01-076-0127), a= 4.22700 A						
No. Señales	2θexp	dhkl/exp.	h	k	l	a
1	20.92037	4.2429	1	0	0	4.2429
2	29.78557	2.9971	1	1	0	4.2386
3	36.78244	2.4415	1	1	1	4.2288
4	42.64367	2.1185	2	0	0	4.2370
5	47.96635	1.8951	2	1	0	4.2376
6	52.91327	1.7290	2	1	1	4.2351
7	61.92121	1.4973	2	2	0	4.2351
8	70.23176	1.3391	3	1	0	4.2346
9	78.14608	1.2221	2	2	2	4.2335
10	85.81086	1.1315	3	2	1	4.2336

Media= 4.2357

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.0037

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.0012

Muestra 4: 16Cu-925-6



16Cu								
PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales (h k l) de acuerdo a I				
				1	2	3	4	5
01-078-1753	Ba <sub>9</sub> Tb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico	Pm-3m (221)	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)	(3 1 0)
00-041-0127	Yb <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	Ortorrómico	Pbnm (62)	(1 3 1)	(2 1 1)	(0 0 2)	(1 4 0)	(1 4 2)
00-033-0507	Cu <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortorrómico	Pna21 (33)	(2 0 2)	(2 1 1)	(2 0 4)	(0 1 3)	(4 1 2)
01-076-0127	YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Ortorrómico	Pmmm (47)	(1 0 0)	(1 0 3)	(1 1 0)	(1 1 3)	(2 0 0)
00-045-0939	CuO	Monoclínico	C2/c (15)	(0 0 2)	(1 1 1)	(-2 0 2)	(-1 1 3)	(-3 1 1)

16Cu							BaTb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> : G.E. Pm3m (221), PDF (01-076-0127), $a = 4.22700 \text{ \AA}$
No. Señales	2 $\theta$ exp	dhkl/exp.	h	k	l	$a$	
1	20.97053	4.23282	1	0	0	4.23282	
2	29.86666	2.98919	1	1	0	4.22736	
3	36.83134	2.43836	1	1	1	4.22337	
4	42.76614	2.11272	2	0	0	4.22543	
5	48.09676	1.89027	2	1	0	4.22677	
6	53.05621	1.72467	2	1	1	4.22456	
7	62.08881	1.49369	2	2	0	4.22480	
8	70.43197	1.33580	3	1	0	4.22416	
9	78.35005	1.21942	2	2	2	4.22421	
10	86.05621	1.12888	3	2	1	4.22389	

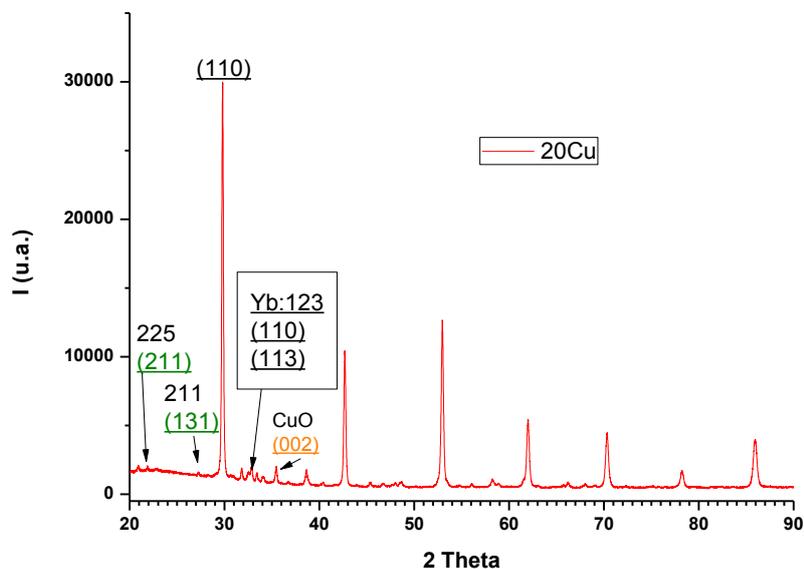
Media= 4.22574

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.00279

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.00088

Muestra 5: 20Cu-925-142

DRX



20Cu								
PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales (h k l) de acuerdo a I				
				1	2	3	4	5
01-078-1753	Ba <sub>9</sub> Tb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico	Pm-3m (221)	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)	(3 1 0)
00-041-0127	Yb <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	Ortorrómico	Pbnm (62)	(1 3 1)	(2 1 1)	(0 0 2)	(1 4 0)	(1 4 2)
00-033-0507	Cu <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ortorrómico	Pna21 (33)	(2 0 2)	(2 1 1)	(2 0 4)	(0 1 3)	(4 1 2)
01-076-0127	YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Ortorrómico	Pmmm (47)	(1 0 0)	(1 0 3)	(1 1 0)	(1 1 3)	(2 0 0)
00-045-0939	CuO	Monoclínico	C2/c (15)	(0 0 2)	(1 1 1)	(-2 0 2)	(-1 1 3)	(-3 1 1)

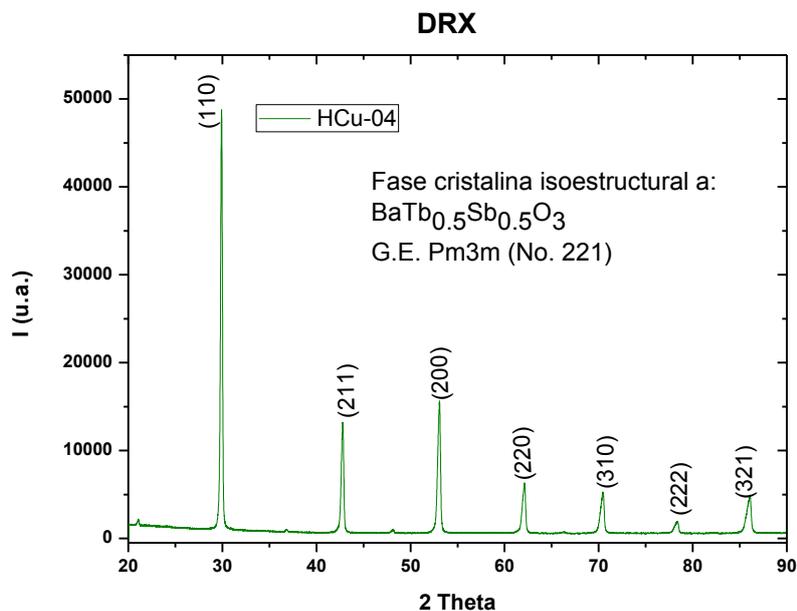
20Cu							BaTb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> : G.E. Pm3m (221), PDF (01-076-0127), $a = 4.22700$ A						
No. Señales	2 $\theta$ exp	dhkl/exp.	h	k	l	$a$							
1	20.92037	4.24286	1	0	0	4.24286							
2	29.80146	2.99558	1	1	0	4.23640							
3	36.73730	2.44439	1	1	1	4.23381							
4	42.68422	2.11658	2	0	0	4.23316							
5	48.01943	1.89313	2	1	0	4.23318							
6	52.96217	1.72751	2	1	1	4.23151							
7	61.99059	1.49582	2	2	0	4.23082							
8	70.32580	1.33755	3	1	0	4.22971							
9	78.23594	1.22092	2	2	2	4.22938							
10	85.93333	1.13018	3	2	1	4.22875							

Media= 4.23296

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.00415

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.00133

Muestra 6: HCu-925-42



Hcu		PDF	Fórmula	E.C.	G.E.	5 Principales (h k l) de acuerdo a l				
						1	2	3	4	5
		01-078-1753	Ba <sub>9</sub> Tb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico	Pm-3m (221)	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)	(3 1 0)

HCu	BaTb <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> : G.E. Pm3m (221), PDF (01-076-0127), $\alpha = 4.22700$ Å					
No. Señales	2 $\theta$ exp	d <sub>hkl</sub> /exp.	h	k	l	$\alpha$
1	21.03600	4.21979	1	0	0	4.21979
2	29.92800	2.98321	1	1	0	4.21889
3	36.85400	2.43692	1	1	1	4.22086
4	42.80200	2.11103	2	0	0	4.22206
5	48.14100	1.88864	2	1	0	4.22312
6	53.06800	1.72431	2	1	1	4.22369
7	62.11500	1.49312	2	2	0	4.22319
8	70.43300	1.33578	3	1	0	4.22410
9	78.36100	1.21928	2	2	2	4.22371
10	86.05700	1.12887	3	2	1	4.22386

Media= 4.22233

Desviación estándar de las muestras (S)= 0.00185

Desviación estándar de la media (Sm)= 0.00058

## V.II. Cálculo de Parámetro de Red: Fases Cristalinas Cúbicas Isoestructurales

En las siguientes figuras, se presentan los ejemplos que ilustran el método que se empleó para calcular el parámetro de red ( $a_{exp.}$ ) en las fases cúbicas identificadas por difracción de rayos X (DRX). Mediante la fórmula  $n\lambda = 2d\sin\theta$  (Ley de Bragg) y la fórmula para calcular distancias interplanares ( $d$ ); siendo  $d_{hkl} = a/\text{raíz}(h^2+k^2+l^2)$  específicamente en el sistema cristalino cúbico. Considerando para éstas formulas, los índices de Miller ( $hkl$ ) y el parámetro de red ( $a_{teo.}$ ) de los archivos *powder diffraction file* (PDF) correspondiente a las fases isoestructurales.

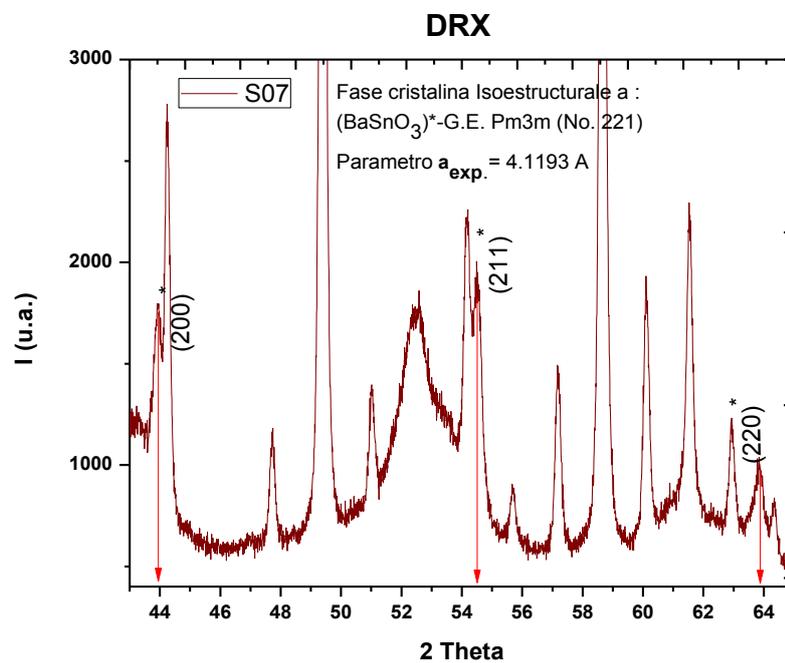


Figura VII: Patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra **S07**, indexado en ángulos mayores de 50° en 2 Theta en la fase isoestructural  $BaSnO_3$  (Pm3m (No. 221), para determinar el parámetro  $a$ , a partir de la Ley de Bragg y la fórmula para determinar distancias interplanares ( $d$ ) en un sistema cristalino cúbico.

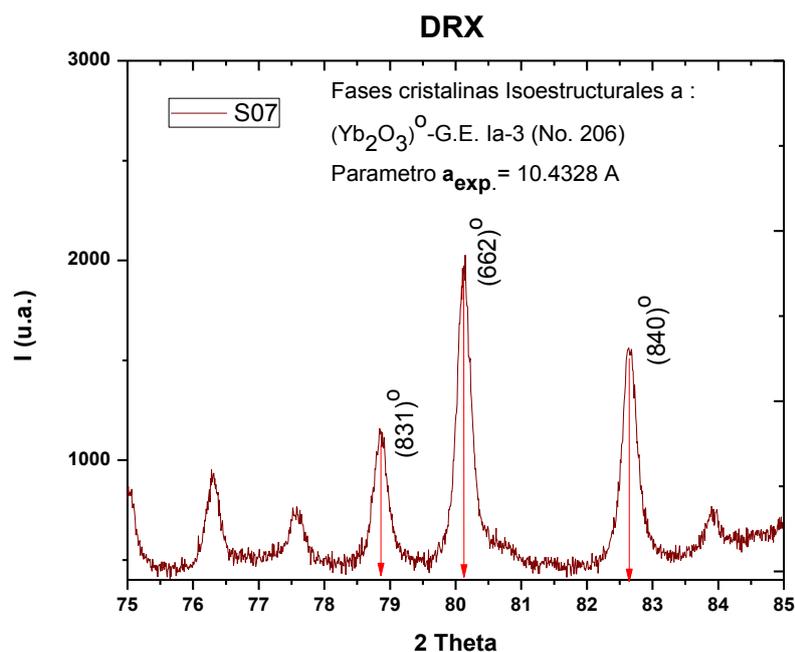


Figura VIII: Patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra **S07**, indexado en ángulos mayores de  $50^\circ$  en 2 Theta en la fase isoestructural  $Yb_2O_3$  (Ia-3 (No.206), para determinar el parámetro  $a$ , a partir de la Ley de Bragg y la fórmula para determinar distancias interplanares (d) en un sistema cristalino cúbico.

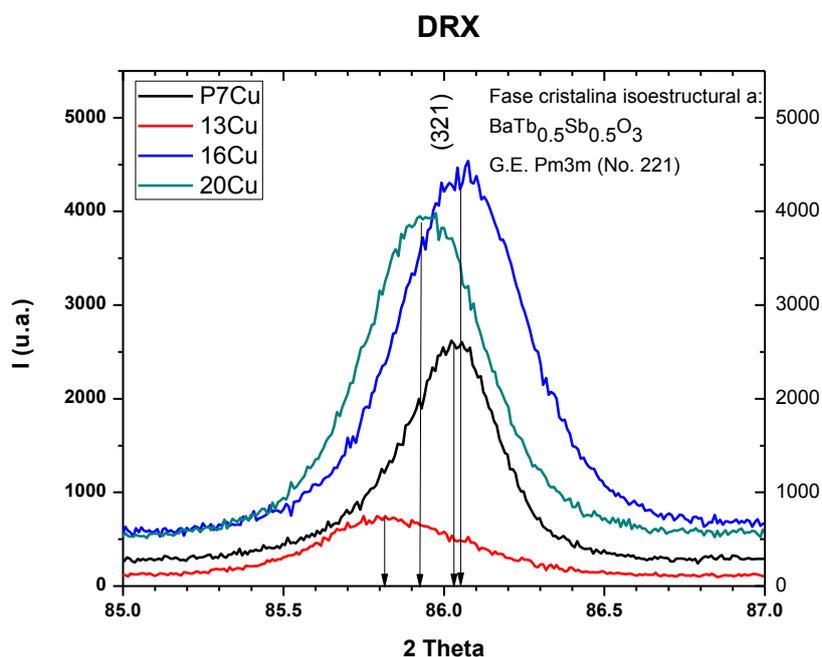


Figura IX: Patrón de difracción de rayos X (DRX) de las muestras **P7Cu**, **13Cu**, **16Cu** y **20Cu**, indexado en ángulos mayores de  $50^\circ$  en 2 Theta en la fase isoestructural  $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (Pm3m (No.221), para determinar el parámetro  $a$ , a partir de la Ley de Bragg y la fórmula para determinar distancias interplanares (d) en un sistema cristalino cúbico.

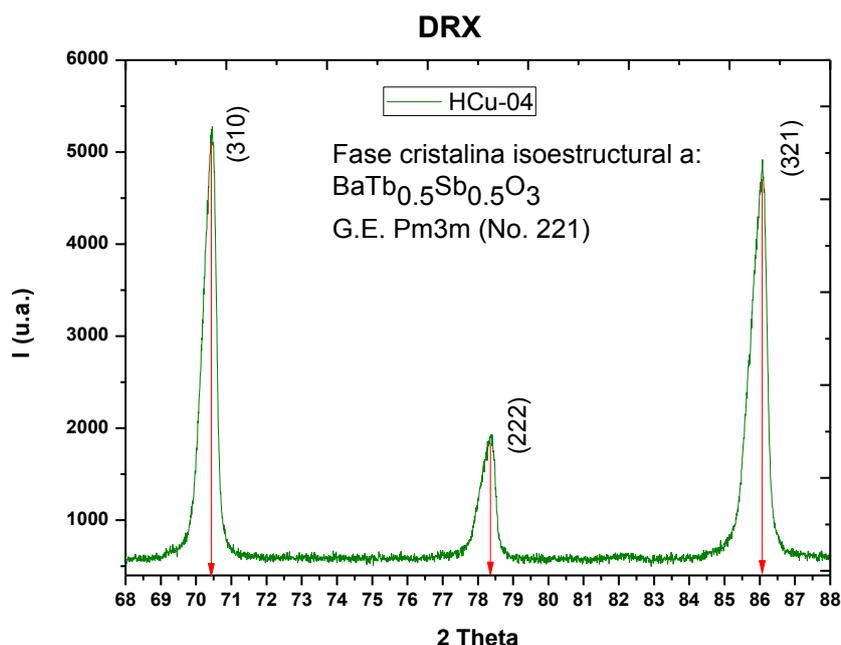


Figura X: Patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra **HCu**, indexado en ángulos mayores de  $50^\circ$  en  $2\theta$  en la fase isoestructural  $BaTb_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (Pm3m (No.221), para determinar el parámetro  $a$ , a partir de la Ley de Bragg y la fórmula para determinar distancias interplanares ( $d$ ) en un sistema cristalino cúbico

A partir de asociar a cada señal de difracción de las fases cúbicas ángulos  $2\theta$  en el eje  $x$ , se calculó la distancia interplanar ( $d$ ) para un plano específico ( $hkl$ ); y a partir de ésta y de sus respectivos índices de Miller ( $hkl$ ), se construyó la tabla de la figura XI, en la que se resumen los cálculos hechos para determinar el parámetro de red ( $a_{exp.}$ ), en las fases cristalinas cúbicas. En la primer y segunda columna se tiene el número y nombre de la muestra, respectivamente, seguido de la fórmula del compuesto isoestructural (fase cúbica) asociado en cada patrón de difracción de rayos X de las muestras 1-6. En la columna cuatro se observan los parámetros de red ( $a_{teo.}$ ) publicados en los archivos *powder diffraction file* (PDF) en la columna cinco se presentan los valores del parámetro de red calculado ( $a_{exp.}$ ) y por último la diferencia entre el parámetro teórico y el experimental. La incertidumbre (S) asociada a cada medición está basada en un estudio estadístico de 10 valores diferentes de distancias interplanares ( $d$ ) para las fases cúbicas, considerando un comportamiento de tipo Gaussiano para los valores del parámetro de red experimental ( $a_{exp.}$ ).

Parámetro de red calculado de patrón de DRX					
Muestra	Muestra	Isoestructura	$a_{\text{teo.}}$	$a_{\text{exp.}}$	Diferencia= $a_{\text{teo.}} - a_{\text{exp.}}$
1	S07	Yb2O3	10.4347	10.43383 ±4.40E-4	(-) 0.00087 ±4.40E-4
		BaSnO3	4.1239	4.13 ±1E-2	(+-) 0.00798 ±1.00E-2
2	P7Cu	BaTb0.5Sb0.5O3	4.2270	4.23110 ±1.76E-3	(+) 0.00410 ±1.76E-3
3	13Cu			4.23568 ±1.17E-3	(+) 0.00868 ±1.17E-3
4	16Cu			4.22574 ±8.80E-4	(-) 0.00126 ±8.80E-4
5	20Cu			4.23296 ±1.33E-3	(+) 0.00596 ±1.33E-3
6	HCu	BaTb0.5Sb0.5O3	4.2270	4.22233 ±5.80E-4	(-) 0.00467 ±5.80E-4

Figura XI: Parámetro  $a$ , calculado de los patrones de DRX, en ángulos mayores a 50° en 2 theta. El resultado de la diferencia en el parámetro de red  $a$ , se encuentra expresado con signos más y menos: el signo menos denota una disminución del parámetro de red, respecto al valor teórico, y por tanto los valores con signo positivo, denotan un incremento en el parámetro  $a$ , también respecto al teórico.

### V.III. Cálculo de Diámetro y Longitud de Cristales: Muestras S07 y 13Cu

Las siguientes imágenes corresponden a las micrografías de las muestras: S07 y 13Cu, a las cuales se les realizó un contraste por el programa Image-J. 6.0 [58], con el objetivo de poder medir la longitud de los cristales presentes.

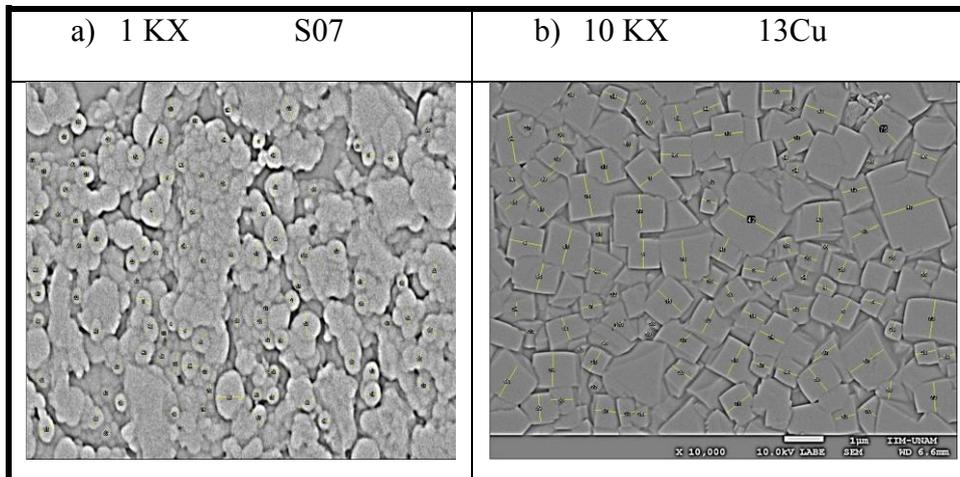


Figura XII: Muestra las micrografías procesadas por el programa Image J. 6.0. Las micrografías se contrastaron para definir vértices o contornos, de tal manera que se facilitó el proceso de medición. En las micrografías se observan cada uno de los cristalitos que se midieron.

El proceso de medición consistió en medir el diámetro y longitud de 100 diferentes cristalitos en las micrografías, los datos fueron procesados bajo un esquema estadístico, mediante el cual se determinaron las variables de media ( $X$ ), desviación estándar de las

datos (S) y desviación estándar de la media ( $S_m$ ); con el propósito hacer una mejor estimación del valor promedio del universo (media del universo) [64].

Datos de muestra S07 (Esferas) 1-100 mediciones:

58.03, 56.6, 52.15, 106.68, 64.78, 63.78, 73.38, 58.24, 35.38, 44.41, 76.16 51.11, 53.85, 68, 56.32, 58, 60.03, 52.8, 67.91, 46.69, 50, 56.14, 81.44, 60.03, 60.13, 48.33, 32.56, 58.14, 44, 61.06, 48.04, 38.47, 42.05, 48, 44.94, 61.61, 57.27, 43.86, 37.58, 51.26, 54, 43.17, 44, 76.03, 128, 48.08, 62.29, 72.47, 49.03, 51.88, 79.12, 60.17, 78.92, 42.52, 38.05, 44.72, 40.45, 62.29, 53.85, 51.26, 50.16, 36, 72.99, 67.05, 50.36, 76.42, 60, 38.05, 59.67, 67.68, 50.48, 44.72, 58.14, 34, 30.07, 43.68, 38.83, 60.73, 30, 64.9, 74.32, 55.17, 30.07, 52, 53.85, 68.88, 44.05, 56.14, 34.06, 28, 54.41, 34.06, 45.34, 50, 62.48, 45.61, 65.12, 59.93, 97.2, 65.12

Media: 55.19

Desv. Std. de las Mediciones (S): 15.92

Desv. Std. de la Media ( $S_m$ ): 1.59

Datos de muestra HCu (Cubos) 1-100 mediciones:

747.66, 390.29, 531.64, 401.32, 670.03, 485.26, 513.25, 710.27, 854.3, 569.7, 806.98, 630.54, 714.2, 652.86, 819.87, 431.52, 660.84, 413.75, 593.73, 601.91, 544.94, 277.87, 262.35, 277.87, 336.96, 225.07, 251.47, 516.98, 360.99, 321.58, 392.96, 242.99, 431.52, 336.96, 467.28, 484.9, 502.93, 399.58, 269.57, 411.64, 626.93, 1363.45, 728.96, 739.43, 785.26, 632.48, 1407.2, 514.27, 479.1, 476.54, 886.22, 506.05, 516.98, 330.29, 293.31, 464, 1023.85, 165.34, 228.16, 218.98, 277.87, 165.61, 244.6, 248.85, 286.08, 249.37, 449.57, 750.28, 428.78, 445.86, 751.67, 767.26, 972.76, 714.75, 925.18, 1011.75, 841.94, 976.43, 860.01, 579.73, 906.68, 685.49, 719.31, 657.39, 613.12, 668.72, 526.35, 542.05, 712.48, 913.59, 568.48, 899.13, 728.96, 1232.21, 657.39, 213.11, 721.5, 583.94, 706.57, 400.01,

Media: 575.07

Desv. Std. de las Mediciones (S): 255.70

Desv. Std. de la Media ( $S_m$ ): 25.57

## V.IV. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

En la figura XIII se identifica la línea base generada por el comportamiento del equipo de medición del análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG/CDB): La línea base es de utilidad para no asociar erróneamente a la muestra en medición, un comportamiento debido a intercambios de energía entre el material del que se compone el porta muestras y el sistema de medición, influenciado también por la atmósfera. Así, la siguiente gráfica, que corresponde a la 2<sup>da</sup> derivada del flujo de calor, de la línea base del crisol de referencia medido en aire; el primer intervalo de 0-150 °C, corresponde al equilibrio termodinámico entre el sistema de referencia y la muestra. El segundo a 200° C, corresponde a un error sistemático del equipo, lo mismo que a 650, 400, 580 y 680 °C. Por tanto, ayudó a no considerar éstas señales en las mediciones de las muestras, que se realizaron en este equipo.

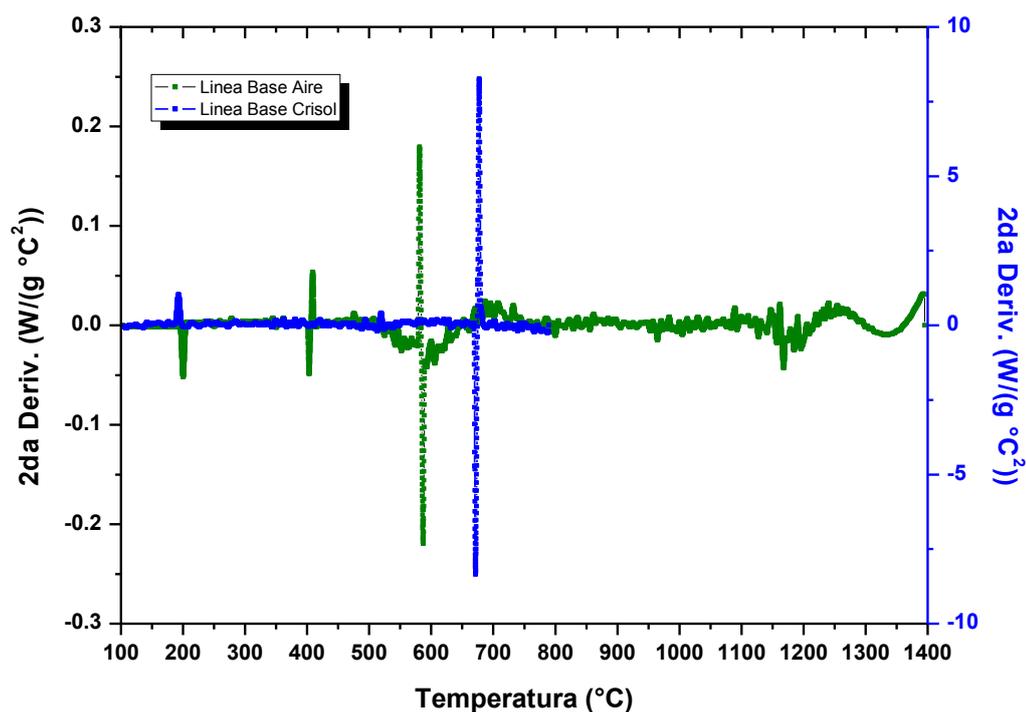


Figura XIII: Segunda derivada para la curva de calorimetría diferencial de barrido de la línea base del equipo de análisis térmico.

En las figuras XIV y XV, se observó el comportamiento termodinámico de los reactivos empleados para la síntesis por reacción en estado sólido; de estas gráficas se observó que los compuestos más inestables a altas temperaturas, fueron el  $BaCO_3$  y el  $PbO$ .

En la curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB) en color negro, para el  $BaCO_3$ , presentó dos señales endotérmicas, con mínimos a  $806\text{ }^\circ\text{C}$  y  $960\text{ }^\circ\text{C}$ , éstos correspondieron a dos procesos de transformación polimórfica; de  $BaCO_3(\text{Orto.}) \rightarrow BaCO_3(\text{Hex.})$  y de  $BaCO_3(\text{Hex.}) \rightarrow BaCO_3(\text{Cúbica})$  de acuerdo a lo expuesto por I. Arbantinidis, et. al. [41] y J.J. Lander [38], ellos mismos confirman, también que la descomposición de los carbonatos se agudizó sobrepasando los  $960\text{ }^\circ\text{C}$  y termina alrededor de los  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , este último dato no se comprobó en este desarrollo por limitaciones instrumentales; la reacción característica de descomposición es:



Por su parte el óxido de plomo ( $PbO$ ) presentó una fuerte señal endotérmica a  $875\text{ }^\circ\text{C}$ , que correspondió al inicio de la fusión [42 y 43] del material, y a la simultánea evaporación de acuerdo con el análisis termogravimétrico (ATG) que presentó una caída pronunciada del porcentaje en peso por arriba de los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

El resto de los óxidos se consideran estables, hasta los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , debido a que no se observaron cambios significativos en la curva del flujo de calor. Por su parte la curva de análisis termogravimétrico (ATG) únicamente presentó una caída constante del porcentaje (%) en peso ( $25\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) que no superó el 2.5 %, en el caso más evidente, que es el del  $SnO_2$ , que se asoció a un proceso de desorción de  $O_2$  y  $O^-$  [39]. En general, la pérdida de peso, de los reactivos  $Yb_2O_3$ ,  $In_2O_3$  y  $SnO_2$  se asoció a la desorción de moléculas de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $O_2$ , quimiadsorbidas en la superficie cristalina de dichos óxidos [38-43] y que por efecto de la temperatura fueron liberadas del material al medio ambiente.

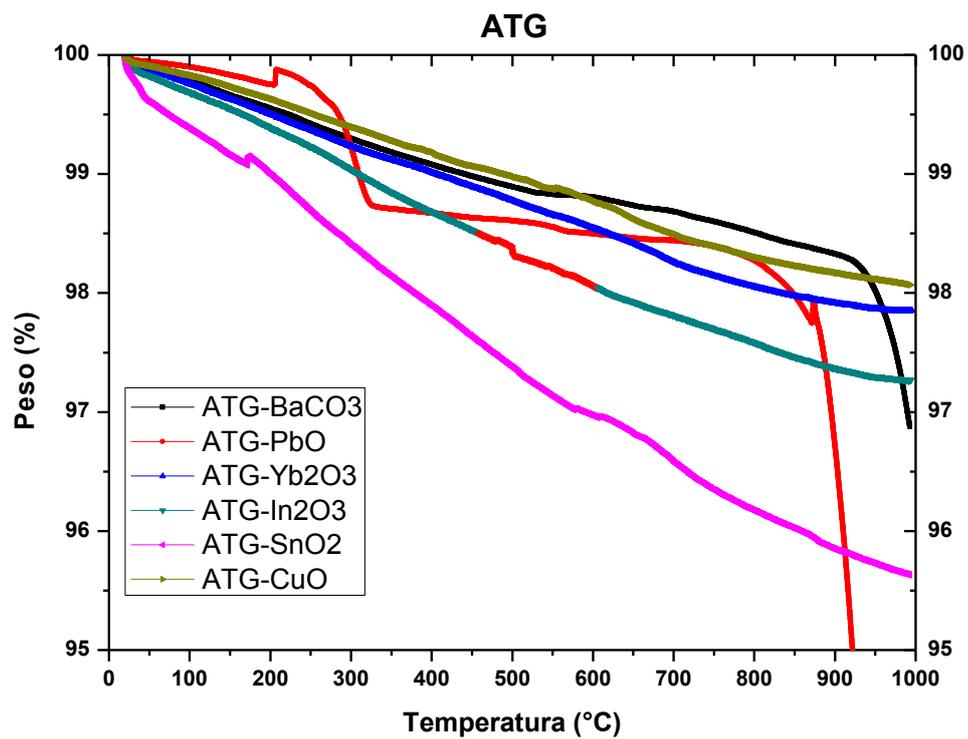


Figura XIV: Análisis termogravimétrico (ATG) de cada uno de los óxidos empleados para la síntesis

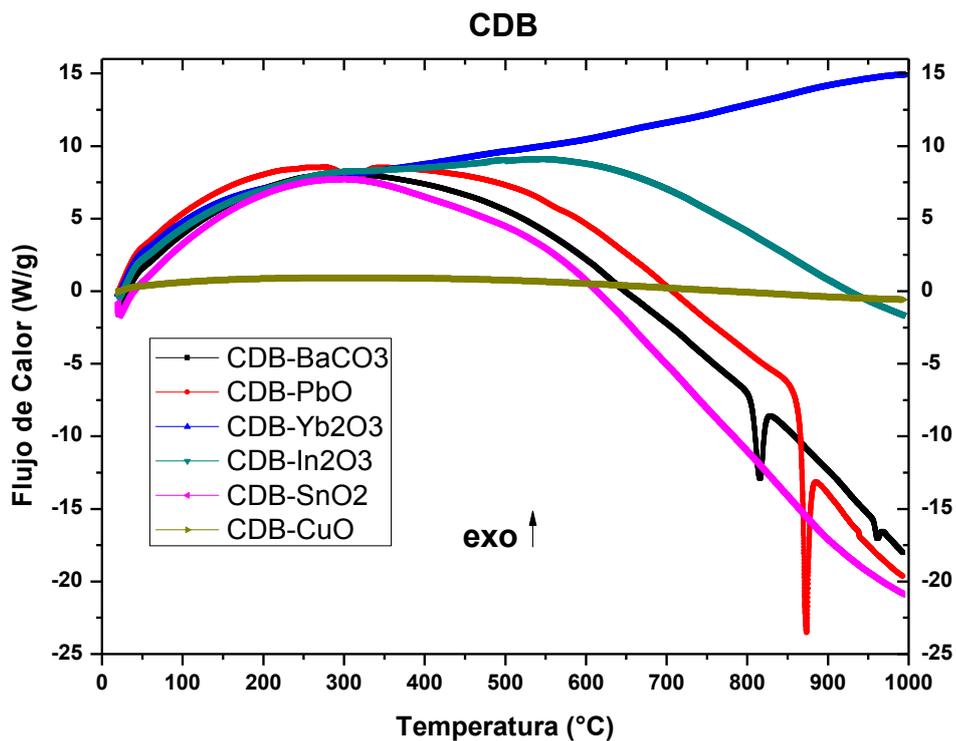
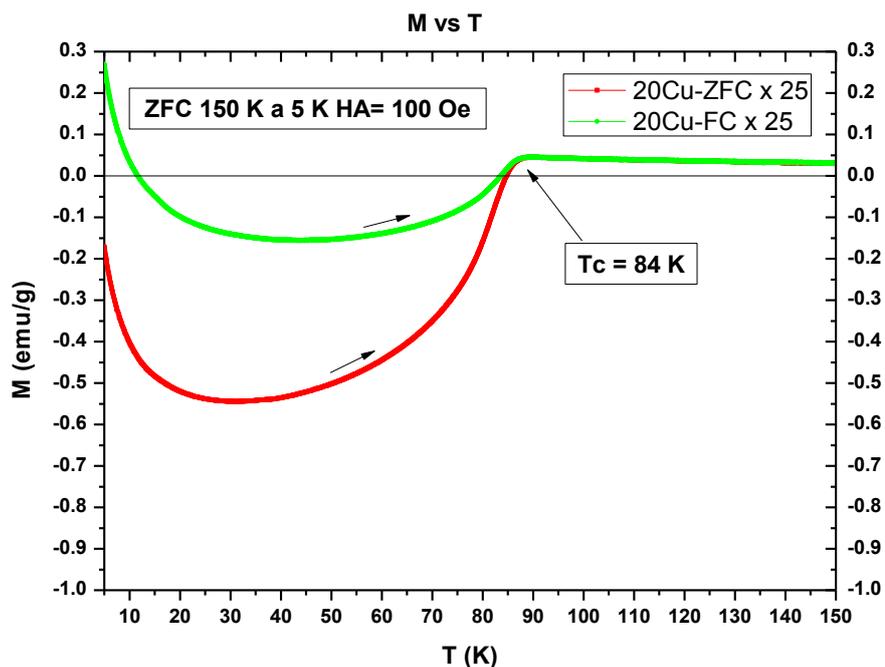


Figura XV: Calorimetría diferencial de barrido (CDB) para cada uno de los óxidos empleados en la síntesis

#### V.V. Mediciones de Propiedades Magnéticas; Magnetometría por Vibración de Muestra en DC para los Grupos 1-3

En las siguientes figuras se muestran las mediciones de magnetización en función de la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) realizadas a las diferentes muestras que se caracterizaron por este método y que no fueron incluidas en la discusión central.



Figura

XVI: Magnetización en función de la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) a *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) aplicando un campo de 100 Oe, durante el calentamiento para la curva ZFC, y enfriando en el mismo campo para FC.

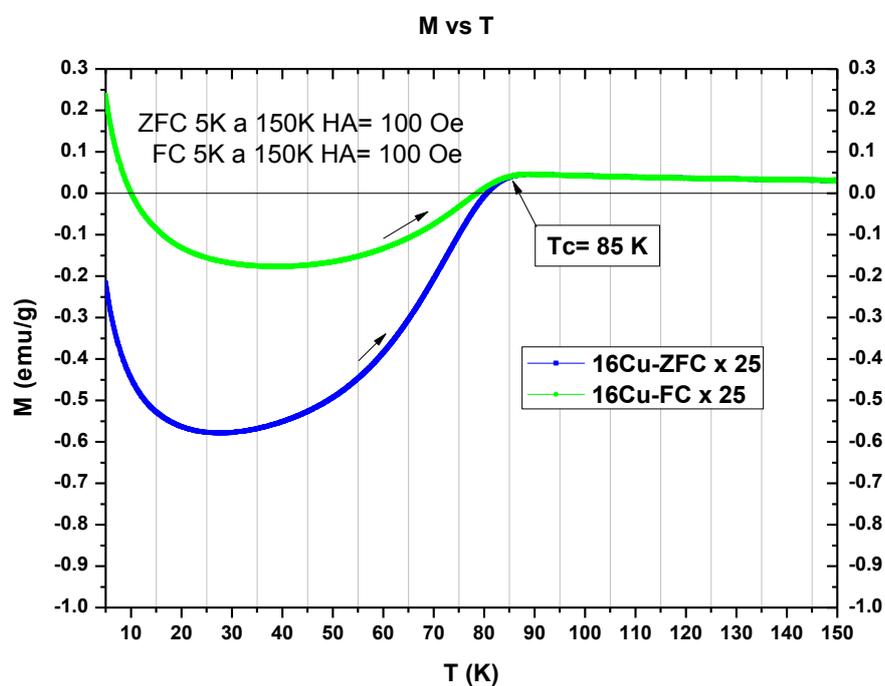


Figura XVII: Magnetización en función de la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) a *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) aplicando un campo de 100 Oe, durante el calentamiento para la curva ZFC, y enfriando en el mismo campo para FC.

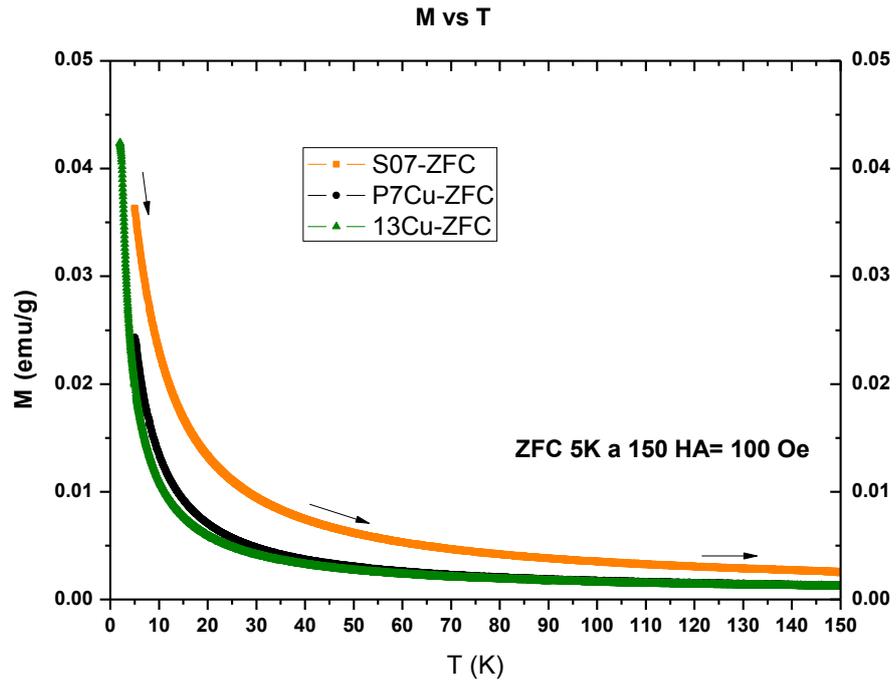


Figura XVIII: Magnetización en función de la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) a *zero field cooling* (ZFC) aplicando un campo de 100 Oe, durante el calentamiento.

## VI. Radios de R. D. Shannon

Átomo	Orbitales	NC	RC	RI	
Ba <sup>2+</sup>	5p <sup>6</sup>	VI	1.49	1.35	
		VII	1.52	1.38	C
		VIII	1.56	1.42	
		IX	1.61	1.47	
		XI	1.71	1.57	
		XII	1.75	1.61	C
Sn <sup>4+</sup>	4d <sup>10</sup>	IV	0.69	0.65	R
		V	0.76	0.62	C
		VI	0.83	0.69	R*
		VII	0.89	0.75	
		VIII	0.95	0.81	C
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	VI	1.008	0.868	R*
		VII	1.065	0.925	E
		VIII	1.125	0.985	R
		IX	1.182	1.042	R
In <sup>3+</sup>	4d <sup>10</sup>	IV	0.76	0.62	
		VI	0.94	0.8	R*
		VIII	1.06	0.92	RC
Pb <sup>2+</sup>	6s <sup>2</sup>	IV	1.12	0.98	C
		VI	1.33	1.19	
		VII	1.37	1.23	C
Pb <sup>4+</sup>	5d <sup>10</sup>	IV	0.79	0.65	E
		V	0.87	0.73	E
		VI	0.915	0.775	R
		VIII	1.08	0.96	R
Cu <sup>1+</sup>	3d <sup>10</sup>	II	0.6	0.46	
		VI	0.74	0.6	E
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	IV	0.71	0.57	
		IV SQ	0.71	0.57	*
		VI	0.87	0.73	
Cu <sup>3+</sup>	3d <sup>8</sup>	VI	0.68	0.54	
O <sup>2-</sup>	3p <sup>4</sup>	II	1.21	1.35	
		III	1.22	1.36	
		IV	1.26	1.38	
		VI	1.24	1.4	
		VIII	1.28	1.62	
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	VI	1.02	0.88	R
		VIII	1.134	0.994	R
		IX	1.192	1.052	R

VII. Tabla de Factor de Tolerancia de la Estructura tipo Perovskita ( $ABO_3$ )

En el caso ideal de la estructura cristalina cúbica tipo Perovskita ( $SrTiO_3$ ) el factor de tolerancia “t” propuesto por Goldschmidt [63] estima el factor de distorsión estructural, por efecto de los radios iónicos de los átomos que la componen. De ésta manera, por medio de la ecuación, donde se define t:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

El cual puede ser un indicador de que la estructura cristalina cúbica, pueda ocurrir si  $0.89 < t < 1$  [63].

Átomo	Factor de tolerancia de la estructura tipo perovskita ( $ABO_3$ )				Resultado	
Ión	NC	Radio Iónico (Å)			cte	$0.89 < t < 1$
		$r_A$	$r_B$	$r_O$		
$Ba^{2+}$	XII	1.61			2	
$Sn^{4+}$	VI		0.690			1.00
$Yb^{3+}$	VI		0.868			0.93
$In^{3+}$	VI		0.800			0.96
$Pb^{2+}$	VI		1.190			0.82
$Cu^{2+}$	VI		0.730			0.99
$O^{2-}$				1.4		

Figura XIX: Tabla del factor de tolerancia de la estructura tipo Perovskita ( $ABO_3$ ) en base a la fórmula de  $t=(r_A + r_O)/Raíz\ 2 * (r_B + r_O)$  [63]

Y como se puede ver en la tabla, la última columna de lado derecho, corresponde a la relación de radios de iones de cada uno de los átomos, confirmando que se cumple con el factor “t” para poder estabilizar una estructura cristalina cúbica tipo Perovskita.

### VIII. Participaciones en Congresos

Segundo Congreso de alumnos de Posgrado de la UNAM. “New Superconductor with Cubic Structure,  $T_c = 88 \text{ K}$ ” Modalidad: Participación en modalidad de Poster, 25 de Abril 2012, México D.F.

First Mexican Synchrotron Radiation Users' Meeting “Structural Analysis Using Synchrotron X-ray”. Modalidad: Participación Oral. Del 4 al 6 Mayo 2011, Morelos México.

APS March Meeting 2011. “Non-Cuprate Superconductor with Cubic Structure and  $T_c = 85 \text{ K}$ ” Session Z25 DCMP: Novel Superconductors II D166. Participación Oral. Del 20-25 de Marzo 2011, Texas, USA.