

# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Medición de Temperatura de Transición  
Superconductor de Compuestos Intercalados.

## Tesis Profesional

Que para obtener el Título de

F I S I C O

p r e s e n t a

ANA BERTHA JIMENEZ RIOS



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## PROLOGO

El objetivo de la siguiente investigación, fué determinar la temperatura de transición superconductor de compuestos intercalados, preparados en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. Para este fin se usó un aparato construido en el mismo Instituto.

El aparato es capaz de barrer la temperatura de 1.5 a 15 grados Kelvin y está diseñado para trabajar con muestras en polvo, cuyo volumen sea muy pequeño.

La temperatura de transición superconductor, se midió cuando la muestra pasa del estado normal al estado superconductor aprovechando el cambio de la susceptibilidad magnética del espécimen. El cambio se observa por la variación del coeficiente de inductancia mutua, del arreglo de dos bobinas dentro de las cuales se encuentra la muestra, a la cual se le quiere determinar su temperatura de transición superconductor.

Se utilizó la variación de la resistividad eléctrica de una resistencia de carbón, para determinar la temperatura. Las mediciones de la resistencia se efectuan en una gráficas XY. De los datos obtenidos en la gráficas, resistencia contra coeficiente de inductancia mutua, se determino la temperatura de transición superconductor. A las muestras que se les determinó su  $T_c$  fueron compuestos de sistemas intercalados en disulfuro de tantalio, en su forma politrópica 2H. ( $2H-TaS_2$ ), enfocados para formar compuestos de coordinación y polímeros, así como una serie de aminoácidos y diaminopiridinas.

La polimerización se efectuó por el método de tubo ce-

rrado al vacío, con una muestra de 2H-TaS intercalado - con glicina o glicinamida. Los compuestos de coordinación se formaron al intercalar los ligantes en 2H-TaS y haciéndolos reaccionar con diferentes soluciones de los iones - metálicos Cu, Pt, Pd, Ni.

Para las reacciones de intercalación de los aminoácidos, se usó el método de reflujo utilizando como solvente agua.

La tesis está dividida en seis capítulos :

El capítulo I, presenta una introducción y trata sobre - generalidades de la teoría sobre la superconductividad. Dando además una clasificación y un breve bosquejo de - los superconductores.

El capítulo II, describe los sistemas intercalados, algu - nas de sus propiedades y los métodos empleados para su caracterización.

El capítulo III, muestra la descripción completa del - aparato utilizado para medir la temperatura de transición superconductor.

El capítulo IV, informa sobre el procedimiento experimen - tal, la forma de conectar los aparatos y la calibración del termómetro.

El capítulo V, ésta formado por los resultados de la - preparación de las muestras y el valor de las temperaturas de transición obtenidas así como las gráficas de las mismas. Se encuentran también los resultados de las - tablas de la 4.1-I a la 5.1-VII, que sirvieron de base para la discusión mostrada en el capítulo VI.

## INDICE

Prólogo. . . . .	i
Indice . . . . .	iii
Lista de Figuras . . . . .	v
Lista de Tablas. . . . .	vii
Lista de Gráficas . . . . .	viii
Abreviaciones usadas . . . . .	ix

### CAPITULO I

#### INTRODUCCION

1.1 Descubrimiento de la Superconductividad. . . . .	1
1.2 Diamagnetismo Pefecto . . . . .	9
1.3 Modelo de Gorter - Casimir . . . . .	11
1.4 Teoría London. . . . .	15
1.5 Teoría BCS . . . . .	20
1.6 Clasificación de Superconductores. . . . .	23
a) Superconductores Tipo I. . . . .	23
b) Superconductores Tipo II . . . . .	27
1.7 Búsqueda de Superconductores . . . . .	31



## Lista de Figuras

1.1-1	Dispositivo usado por K. Onnes y Tuyn, para demostrar que la resistencia eléctrica en un superconductor es cero . . . . .	2
1.1-2	Gráfica del Campo Crítico en función de la temperatura . . . . .	3
1.1-3	Comportamiento del Campo Magnético en un conductor perfecto . . . . .	6
1.1-4	Comportamiento del campo magnético para un superconductor . . . . .	7
1.2-1	Magnetización y campo aplicado a un superconductor . . . . .	10
1.4-1	Cáscara cilíndrica superconductor. . . . .	18
1.4-2	Penetración del campo en un superconductor. . .	19
1.6-1	Región intermedia de los superconductores de Tipo I . . . . .	24
1.6-2	Variación espacial de la densidad de pares de Cooper de la interfase región normal y región superconductor. . . . .	26
1.6-3	Energía del superconductor en la interfase de las regiones normal y superconductor. (a) Curva de energía debida a la expulsión del flujo (b) energía del superconductor - (c) Energía superficial dada por la suma de las anteriores; si $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ la suma está por debajo del eje de las x, la gráfica muestra un caso $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ . . . . .	28
1.6-4	Campo magnético en un superconductor Tipo II . .	29
1.6-5	Región mezclada de un superconductor Tipo II . .	29

1.6-6	Magnetización de un superconductor Tipo II . . . . .	30
1.7-1	Modelo de Little . . . . .	33
1.7-2	Modelo de Ginzburg . . . . .	34
2.1-1	Capa de Calcogenuro laminar. . . . .	36
2.1-2	Coordinación trigonal prismática <sup>a</sup> y octaédrica <sup>b</sup> . . . . .	37
3.1-1	Bobinas cilíndricas externa e interna. . . . .	44
3.2-1	Diagrama del sistema interno . . . . .	47
3.2-1	Diagrama del portamuestras . . . . .	48
3.3-1	Diagrama del Dewar . . . . .	50
3.3-2	Tapa del Dewar . . . . .	51
3.3-3	Manómetro utilizado para medir la presión de vapor de helio líquido . . . . .	52
3.4-1	Diagrama de bloques del sistema electrónico. . . . .	54
4.1-1	Tupe-All System. . . . .	56
4.1-2	Lock-in. . . . .	58
4.1-3	Controlador de temperatura . . . . .	59
4.1-4	Graficadora XY . . . . .	61
4.1-5	Gráfica de transición de un compuesto superconductor. . . . .	63
4.2-1	Presión de vapor del helio líquido . . . . .	65
5.1-1	Gráfica de calibración . . . . .	68
5.1-2	Gráfica de transición de un elemento superconductor. . . . .	71

## Lista de Tablas

Tabla 0	Valor de Tc de las muestras empleadas para calibrar el termómetro . . . . .	66
Tabla I	Resultados de aminoácidos . . . . .	73
Tabla II	Muestras intercaladas con AP y APD. . . . .	74
Tabla III	Muestras tratadas con Cu (II) . . . . .	75
Tabla IV	Muestras tratadas con Pt (II) . . . . .	76
Tabla V	Muestras tratadas con Pd (II) . . . . .	77
Tabla VI	Muestras tratadas con Ni (II) . . . . .	78
Tabla VII	Caracterización de los intercalados de 2H-TaS <sub>2</sub> con glicina, glicinamida y poliglicina . . . . .	79

## Lista de Gráficas

Gráfica I	Resultados de Aminoácidos. . . . .	83
Gráfica II	Muestras tratadas con Cu (II) . . . . .	84
Gráfica III	Muestras tratadas con Pt (II) . . . . .	85
Gráfica IV	Muestras tratadas con Pd (II) . . . . .	86
Gráfica V	Muestras tratadas con Ni (II) . . . . .	87

## ABREVIACIONES

Tc	Temperatura de transición superconductor
ATG%	Pérdida de peso en %
%M	Porcentaje de metales en %
ACE	Acetato de
X	Susceptibilidad magnética
K	Grado Kelvin
Ac	Acido
T	Tiempo de reacción en minutos y horas
AP	Acido picolínico
APD	Acido pirazín 2,3 dicarboxílico
NS	No superconductor
-	No se determinó
T° C	Temperatura de reacción en grados centígrados
δ	Aumento de la brecha de Van der Waals
V	Elemento de matriz del potencial atractivo entre dos electrones
h	Constante de Plank

$\Delta$	Ancho de transición en Kelvin
*	Muestras intercaladas primero con $\text{NH}_4\text{OH}$
$H_c$	Campo crítico
$M$	Magnetización
$\bar{B}$	Campo magnético interno
$c$	Velocidad de la luz
$\bar{E}$	Campo eléctrico
$\bar{J}$	Densidad de corriente
$\sigma$	Conductividad
$\mu$	Permeabilidad
$G(T,H)$	Energía libre de Gibbs
$m$	Masa del electrón
$\bar{e}$	Carga del electrón
$\dot{v}$	Aceleración del electrón
$\lambda$	Longitud de penetración
$\xi$	Longitud de coherencia
$E_f$	Energía de Fermi
$\Theta_D$	Temperatura de Debye
$N(o)$	Densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi

## CAPITULO I. INTRODUCCION

### 1.1 Descubrimiento de la Superconductividad

La superconductividad se observa por primera vez en 1908 por el Fís. H. Kamerlingh Onnes en la Universidad de Leiden<sup>1</sup>, quien logra licuar helio y así abre con ello un nuevo intervalo de temperaturas bajas. Comienza a estudiar la variación de la resistencia eléctrica de metales y aleaciones con respecto a la temperatura; él piensa que la resistencia eléctrica de los metales debería disminuir cuando se enfriaba la muestra.

Experimentando con platino encuentra que al enfriar la muestra, la resistividad repentinamente se mantiene constante a un cierto valor. Observando el fenómeno, llega a pensar que el valor de la resistividad se debía a las impurezas que contenía la muestra.

Para evitar el problema usa mercurio, el metal más puro encontrado hasta entonces; siguió experimentando y tres años después puede darse cuenta que la resistividad del mercurio desaparecería abruptamente al disminuir la temperatura alrededor de cuatro grados Kelvin (4 K), precisamente por debajo del punto de ebullición del helio a presión atmosférica (4.2 K).

Es claro, que en el momento en que desaparece la resistividad el mercurio pasa a un nuevo estado que Onnes mismo llamó estado superconductor y a la temperatura a la cual la muestra pasa del estado normal al estado superconductor la llamó temperatura de transición superconductor - (T<sub>c</sub>). Años más tarde K. Onnes y Tuyn<sup>2</sup> diseñan un instru

mento para demostrar que la resistencia eléctrica es nula en un superconductor.

El experimento consistía en colocar una esfera superconductora suspendida de un resorte y bajo ésta un anillo también superconductor; indujeron una corriente persistente en ambos, creando así un imán permanente mientras se mantuvieran a una temperatura menor que la temperatura de transición, demuestran así que la resistencia eléctrica del anillo debía ser cero para poder mantener la corriente por varias horas y así soportar a la esfera. (Fig. 1.1-1).

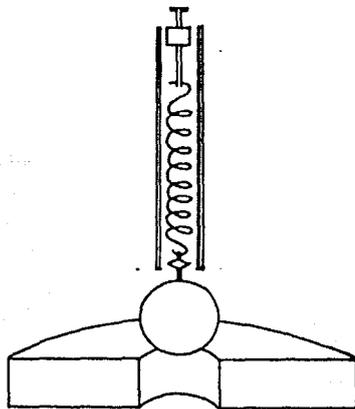


Fig. 1.1-1 Dispositivo usado por K. Onnes y Tuyn para demostrar que la resistencia eléctrica en un superconductor es cero.

K. Onnes también observa que la temperatura de transición superconductor disminuye cuando la corriente que pasa por el superconductor crece y que a cualquier temperatura menor que la temperatura crítica, el estado superconductor podría ser destruido por la aplicación de un campo magnético de intensidad mayor que un campo  $H_c$ , pero se podía regresar al estado superconductor si la intensidad del campo se reducía a un valor menor que  $H_c$  ( $H_c$  = campo crítico). (Fig. 1.1-2)

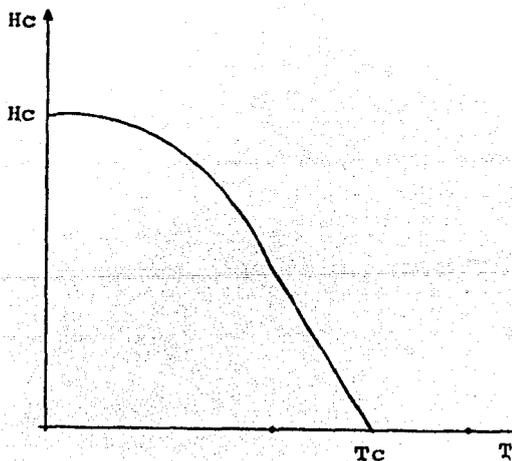


Fig. 1.1-2 La gráfica muestra los campos críticos en función de la temperatura

Para el año de 1933, W. Meissner y K. Ochsenfeld<sup>3</sup> descubren experimentalmente que un superconductor era algo más que un conductor perfecto. Un conductor perfecto es aquel en el que la resistividad eléctrica es cero y un superconductor, además de presentar resistividad eléctrica cero, expulsa el campo magnético.

Para entender que es el efecto Meissner, se considera primeramente el caso de un conductor perfecto.

Si se toma la muestra a una temperatura  $T$  mayor que la temperatura de transición  $T_c$  en ausencia de un campo magnético externo (Fig. 1.1-3a), luego se enfría la muestra a una temperatura  $T < T_c$  y se introduce un campo magnético (Fig. 1.1-3b). Como en el instante que ocurrió la transición el campo magnético en el interior de la muestra era cero, permanecerá con ese valor y por tanto, el campo magnético será excluido del interior de la muestra. Finalmente, se suprime el campo magnético manteniendo la temperatura  $T < T_c$  (Fig. 1.1-3c), el campo magnético en el interior de la muestra seguirá siendo cero.

Ahora, tomese la muestra a una temperatura  $T > T_c$  pero con campo magnético (Fig. 1.1-3d), luego enfriese la muestra a una temperatura  $T < T_c$  con el mismo campo magnético (Fig. 1.1-3e), finalmente suprimase el campo magnético externo a una temperatura  $T < T_c$  (Fig. 1.1-3f). El campo magnético en el interior de la muestra sigue siendo el mismo que había antes de enfriar la muestra. Finalmente, se suprime el campo magnético aplicado (Fig. 1.1-3f). Lo que ocurre ahora es que se generan corrientes superficiales de tal modo que el campo en el interior

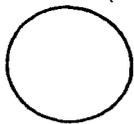
de la muestra tenga el mismo valor que tenía antes de bajar la temperatura a  $T < T_c$ .

Por tanto, si la transición lleva a un conductor perfecto, el estado de magnetización de la muestra dependería de la manera en que se llegue al estado final.

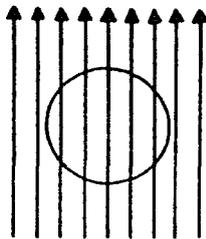
Ahora, considérese que la transición, además de llevar a un estado de resistencia eléctrica cero, involucra la existencia del efecto Meissner.

Tómese una muestra a  $T > T_c$  en ausencia de un campo magnético externo (Fig.1.1-4a), luego se enfría la muestra hasta  $T < T_c$  (Fig.1.1-4b) introduciendo un campo magnético externo. Por el efecto Meissner, se inducirán corrientes superficiales en la muestra de tal manera que el campo en el interior del espécimen sea cero. Posteriormente se suprime el campo externo (Fig.1.1-4c); desaparecen las corrientes superficiales y el campo magnético en el interior de la muestra es cero.

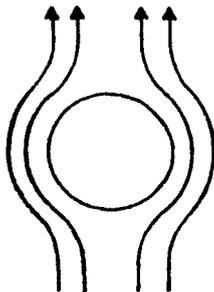
Tratándose por otro camino se toma una muestra a una temperatura  $T > T_c$  en presencia de un campo magnético (Fig. 1.1-4d), luego se enfría la muestra hasta  $T < T_c$  (Fig. 1.1-4e), por el efecto Meissner se inducirán corrientes superficiales en la muestra de manera tal que el campo en el interior de la muestra sea cero. Posteriormente, se suprime el campo externo (Fig.1.1-4f). Nuevamente desaparecen las corrientes superficiales y el campo magnético en el interior de la muestra vale cero. Por tanto, con el efecto Meissner, el estado de magnetización de la muestra no depende de la manera en que se llegue al estado final. Cabe recalcar que un superconductor -



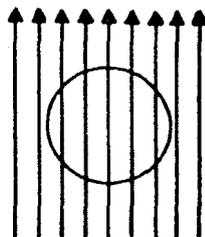
$\bar{B} = 0 \quad T > T_c$   
Fig. 1.1-3a



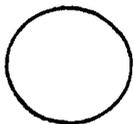
$\bar{B} \neq 0 \quad T > T_c$   
Fig. 1.1-3d



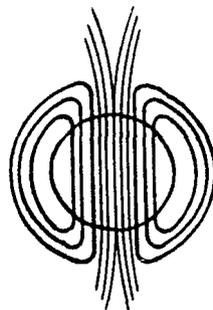
$\bar{B} \neq 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-3b



$\bar{B} \neq 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-3e

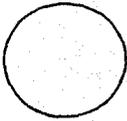


$\bar{B} = 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-3c

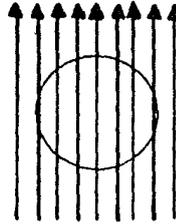


$\bar{B} = 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-3f

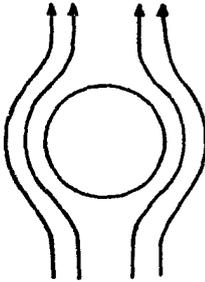
Fig. 1.1-3 Comportamiento del campo magnético en un Conductor Perfecto



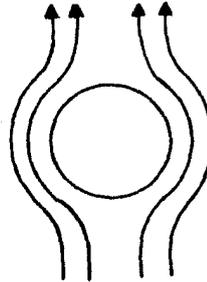
$\bar{B} = 0 \quad T > T_c$   
Fig. 1.1-4a



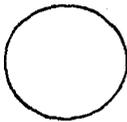
$\bar{B} \neq 0 \quad T > T_c$   
Fig. 1.1-4d



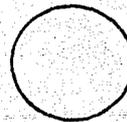
$\bar{B} \neq 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-4b



$\bar{B} \neq 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-4e



$\bar{B} = 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-4c



$\bar{B} = 0 \quad T < T_c$   
Fig. 1.1-4f

Fig. 1.1-4 Comportamiento del campo magnético para un Superconductor

además de tener conductividad infinita como en un conductor perfecto, es una sustancia en un estado en el que se presenta el efecto Meissner.

Suponiendo que en un conductor perfecto circula una corriente de densidad  $\vec{J}$  y que esta corriente es la única que puede generar campos magnéticos:

la ley de OHM

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.1-1)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad  
y la ley de inducción de Faraday

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{1}{c} \dot{\vec{B}} \quad (1.1-2)$$

de 1.1-1  $\vec{E} = \frac{1}{\sigma} (\vec{J}) \quad (1.1-3)$

sust. 1.1-3 en 1.1-2 y tomando el límite cuando  $\sigma \rightarrow \infty$

$$\text{Lím}_{\sigma \rightarrow \infty} \left( -c \left( \nabla \times \frac{1}{\sigma} \vec{J} \right) \right) = \text{Lím}_{\sigma \rightarrow \infty} \dot{\vec{B}} = 0 \quad (3) \quad (1.1-4)$$

implica que  $\vec{B} = \text{cte}$  en el interior de la muestra. Sin embargo, para un superconductor  $\vec{B} = 0$  en el interior de la muestra i.e. el superconductor no se comporta como un conductor perfecto, sino como un diamagneto perfecto.

## 1.2 Diamagnetismo Perfecto

En presencia de un campo magnético, la mayoría de las sustancias experimentan una magnetización proporcional al campo aplicado, así que en general puede escribirse que el campo magnético interior  $B$  de un cuerpo es:

$$\bar{B} = \mu (\bar{H} + \bar{M}) \quad (1.2-1)$$

donde  $\mu$  es permeabilidad, donde  $H$  es el campo aplicado y  $M$  la magnetización, usando la hipótesis de proporcionalidad entre  $M$  y  $H$  se tiene:

$$\bar{M} = \chi \bar{H} \quad (1.2-2)$$

donde  $\chi$  es una constante intrínseca al material y es conocida como susceptibilidad magnética. Así, combinando (1.2-1) y (1.2-2) se tiene:

$$\bar{B} = \mu (\bar{H} + \chi \bar{H}) = \mu \bar{H} (1 + \chi) \quad (1.2-3)$$

En los materiales superconductores a bajas temperaturas i.e. cuya temperatura es menor que la de transición, el campo magnético interior es nulo (efecto Meissner), lo que exige que:

$$\bar{O} = \mu (1 + \chi) \bar{H} \quad (1.2-4)$$

o bien que  $\chi = -1$ , que no es otra cosa que decir que la magnetización es igual al campo aplicado pero en sentido contrario (Fig.1.2-1).

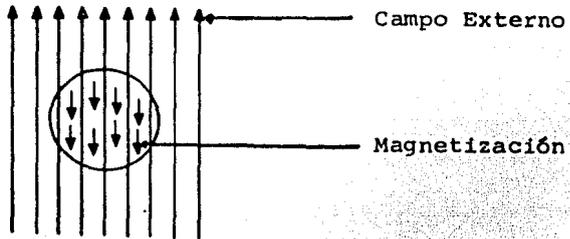


Fig. 1.2-1 Magnetización y campo aplicado en un Superconductor

A los materiales que presentan una magnetización en sentido opuesto al campo aplicado se le llama " diamagnetos " y al fenómeno " diamagnetismo " <sup>28</sup>

Los diamagnetos tienen asociada una susceptibilidad magnética negativa, siendo el valor más pequeño posible - el de -1, por lo que los materiales que tienen susceptibilidad  $\chi = -1$  se les denomina " diamagnetos perfectos ", los superconductores son diamagnetos perfectos.

El diamagnetismo perfecto en materiales superconductores cobra una gran importancia dentro del estudio teórico de la transición superconductor, pues la transición es un proceso reversible y por ende plausible a ser estudiada por la termodinámica de procesos reversibles.

En el año de 1934, surge una teoría construida por Gorter y Casimir<sup>4</sup>, netamente termodinámica. Su principio fundamental es obtener un potencial termodinámico dependiente de las variables campo H y temperatura T y establecer las condiciones de equilibrio a lo largo de una curva de transición en el espacio (campo magnético-temperatura HT).

### 1.3 Modelo de Gorter y Casimir

El estado de magnetización de un cuerpo superconductor depende de la temperatura de la muestra y del campo magnético aplicado, por tanto es posible aplicar argumentos termodinámicos al estudio de un cuerpo en estado superconductor, siendo Gorter y Casimir quienes construyeron un modelo puramente termodinámico para obtener un potencial en términos en las variables  $H$  y  $T$ , llamado  $G(H,T)$  (energía libre de Gibbs). A partir de  $G(H,T)$  se calcularon las diferencias entre las entropías en los estados normal y superconductor en función de la curva de campo crítico  $H_c(T)$  y la capacidad calorífica para el superconductor. Así mismo, proponen un modelo llamado de los " dos fluidos " desarrollado posteriormente por Tizsa, donde suponen que en la fase superconductor, una fracción de los electrones de conducción se comportan como " superelectrones ", esto es electrones que pueden moverse a través del metal sin sentir ninguna resistencia. La fracción restante está formada por electrones normales, que al moverse experimentan resistencia, siendo su comportamiento análogo al que tienen los electrones de un metal normal.

Las dos clases de electrones tienen distintos niveles de energía donde los superelectrones ocupan el nivel más bajo, ya que según Gorter y Casimir a cero Kelvin todos los electrones de conducción se comportan como superelectrones y conforme aumenta la temperatura, algunos se comportan como electrones normales, hasta llegar a la temperatura de transición superconductor, en la que todos los electrones de conducción se comportan como electrones normales.

Para obtener una expresión, para la energía libre de Gibbs, Gorter y Casimir razonaron así: Considerese  $\eta$  como la fracción de electrones de conducción que se comportan como superelectrones, luego  $(1-\eta)$  es la fracción de electrones normales de conducción.

La energía libre por unidad de volumen de la fracción de electrones normales se puede escribir como

$$g_n(T) = -\frac{1}{2} \kappa T^2 \quad (1.3-1)$$

donde  $\kappa$  es la constante de Sommerfeld y para la fracción de superelectrones

$$g_s(T) = -\frac{Hc^2}{8\pi} \quad (1.3-2)$$

Ahora la energía libre total  $G$  por unidad de volumen en la fase superconductor, puede escribirse como una combinación lineal de las dos funciones de Gibbs, para el caso normal  $g_n$  y superconductor  $g_s$  :

$$G(T) = A_n g_n(T) + B_s g_s(T) \quad (1.3-3)$$

los factores  $A_n$  y  $B_s$  deben ser funciones de la fracción  $\eta$ , más aun  $A_n$  debe ser función de  $1-\eta$  mientras que  $B_s$  de  $\eta$ , Gorter y Casimir escogieron en particular

$$A_n(1-\eta) = (1-\eta)^\alpha \quad (1.3-4)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro ajustable experimentalmente

$$B_n(\eta) = \eta \quad (1.3-5)$$

La energía libre total por unidad de volumen de la fase superconductor contiene una fracción  $\eta$  de los superelectrones y  $(1-\eta)$  de los electrones normales

$$G_s(\eta, T) = (1-\eta)^\alpha g_n(T) + \eta g_s(T) \quad (1.3-6)$$

sustituyendo 1.3-1 y 1.3-2 en 1.3-6

$$\text{se obtiene } G_s(\eta, T) = -\frac{1}{2} (1-\eta)^\alpha \kappa T^2 - \eta \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (1.3-7)$$

aplicando la condición de equilibrio

$$\left( \frac{\partial G_s}{\partial \eta} \right)_T = 0 \quad (1.3-8)$$

la ecuación 1.3-7 se convierte

$$\alpha (1-\eta)^{\alpha-1} = \frac{H_c^2}{4\pi \kappa T} \quad (1.3-9)$$

y se obtiene el valor de la constante de Sommerfeld

$$\kappa = \frac{1}{4\pi \alpha} \left( \frac{H_c^2}{T_c^2} \right) \quad (1.3-10)$$

en  $T_c$  con  $\eta = 0$

sustituyendo 1.3-10 en 1.3-9

$$(1-\eta)^{\alpha-1} = \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 = t^{-2} \quad (1.3-11)$$

donde  $\eta = 1-t^{2/(1-\alpha)}$  (1.3-12)

sustituyendo ahora 1.3-12 en 1.3-7 y diferenciando se obtienen las cantidades térmicas : entropía y calor es pecífico

$$S_s(\eta, T) = \kappa T (1-\eta)^\alpha = \kappa T_c t^{(1+\alpha)/(1-\alpha)} \quad (1.3-13)$$

$$C_s(\eta, T) = \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} \kappa T_c t^{(1+\alpha)/(1-\alpha)} \quad (1.3-14)$$

El valor de  $\alpha$  se escoge de acuerdo a los datos experimentales en particular para  $\alpha = \frac{1}{2}$

$$S_s(\eta, T) = \kappa T_c t^3 \quad (1.3-15)$$

$$C_s(\eta, T) = 3\kappa T_c t^3 \quad (1.3-16)$$

el modelo de los dos fluidos, predice que la variación en los calores específicos, entre la fase normal y superconductora, se puede interpretar como el calor necesario - para " evaporar " los superelectrones cuando aumente la temperatura. Como se puede ver de la expresión 1.3-16,  $C_s$  es proporcional al cubo de la temperatura teóricamente, lo que muestra que es solo una aproximación ya que en realidad  $C_s$  varía como una exponencial experimentalmente con la temperatura.

#### 1.4 Teoría London

Antes del efecto Meissner, se analizaron las propiedades electromagnéticas de los conductores perfectos. En tales materiales los electrones no encuentran resistencia al movimiento, por lo que la influencia de un campo  $\vec{E}$  que actúa sobre un electrón, se representa por :

$$m\dot{\vec{v}} = e\vec{E} \quad ( 1.4-1 )$$

donde  $\dot{\vec{v}}$  es la aceleración del electrón :

$m$  es la masa del electrón

$e$  es la carga del electrón

Si hay  $n$  electrones por unidad de volumen moviéndose con una aceleración  $\dot{\vec{v}}$ , la densidad de corriente estará dada por :

$$\vec{J} = ne\dot{\vec{v}} \quad ( 1.4-2 )$$

derivando ( 1.4-2 ) y sustituyendo en ( 1.4-1 )

$$\vec{E} = \frac{m\dot{\vec{J}}}{ne^2} \quad ( 1.4-3 )$$

tomando el rotacional de ( 1.4-3)

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{m}{ne^2} \nabla \times \dot{\vec{J}} \quad ( 1.4-4 )$$

y haciendo uso de la ley de Inducción de Faraday:

$$\nabla \times \bar{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} \quad (1.4-5)$$

sustituyendo 1.4-5 en 1.4-4

$$\frac{\partial \bar{B}}{\partial t} = -\frac{cm}{ne^2} \nabla \times \bar{J} \quad (1.4-6)$$

integrando respecto al tiempo:

$$\bar{B} = -\frac{cm}{ne^2} \nabla \times \bar{J} + \bar{K} \quad (1.4-7)$$

se propone que  $\bar{K}$  sea idénticamente cero

$$\bar{B} = -\frac{cm}{ne^2} \nabla \times \bar{J} \quad (1.4-8)$$

Se sabe que

$$\nabla \times \bar{B} = \mu_0 \bar{J} \Rightarrow \bar{J} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \bar{B} \quad (1.4-9)$$

tomando el rotacional de la última expresión

$$\nabla \times \bar{J} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \nabla \times \bar{B} \quad (1.4-10)$$

y por una identidad vectorial

$$\nabla \times \nabla \times \bar{B} = \nabla(\nabla \cdot \bar{B}) - \nabla^2 \bar{B} \quad (1.4-11)$$

con  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$  de las ecuaciones de Maxwell, la expresión (1.4-8) se puede escribir como:

$$\vec{B} = \frac{-cm}{ne^2 \mu_0} \nabla^2 \vec{B} = \lambda^2 \nabla^2 \vec{B} \quad (1.4-12)$$

con  $\frac{-cm}{ne^2 \mu_0} = \lambda^2$  llamada longitud de penetración de London

derivando ambos miembros de la ec. 1.4-12 respecto al tiempo tenemos:

$$\dot{\vec{B}} = \lambda^2 \nabla^2 \dot{\vec{B}} \quad (1.4-13)$$

que nos expresa que el valor de  $\dot{\vec{B}}$  disminuye al penetrar en la superficie del conductor perfecto.

En 1935 los hermanos H. y P. London<sup>6</sup> sugirieron que el comportamiento magnético de un superconductor podía ser descrito mediante la ecuación 1.4-13, donde  $\lambda^2$  es la distancia dentro de un superconductor, a la cual la inducción magnética en la superficie del superconductor decae hasta un valor  $\frac{1}{e} \vec{B}_s$ ; siendo  $\vec{B}_s$  la inducción magnética en la superficie del superconductor.

Experimentalmente se puede tener una cáscara cilíndrica superconductora como se muestra en la fig.1.4-1. Supóngase que la bobina externa genera un campo magnético que, fuera del superconductor es constante e igual a  $B(0)$ , después de llegar al cilindro, dicho campo sufre un decaimiento exponencial Fig. 1.4-2. Cuando atraviesa la cáscara, el campo que sale vuelve a ser constante pero menor que  $B(0)$ , siendo detectado por la bobina interior.

Las ecuaciones 1.4-3 y 1.4-8 son conocidas como ecuaciones de London.

Donde la ecuación 1.4-3 describe la propiedad de los superconductores de tener resistencia eléctrica cero, mientras la ecuación 1.4-8 describe el diamagnetismo perfecto (efecto Meissner), que caracteriza a los superconductores.

Las ecuaciones de London son una restricción a las ecuaciones de Maxwell del electromagnetismo para describir el comportamiento de los superconductores de acuerdo a lo que se observa experimentalmente, pero no explican el por qué de la superconductividad.

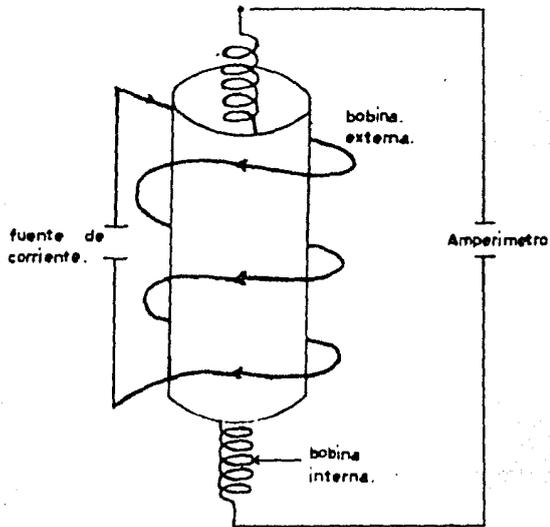


Fig. 1.4-1 Cáscara Cilíndrica Superconductora

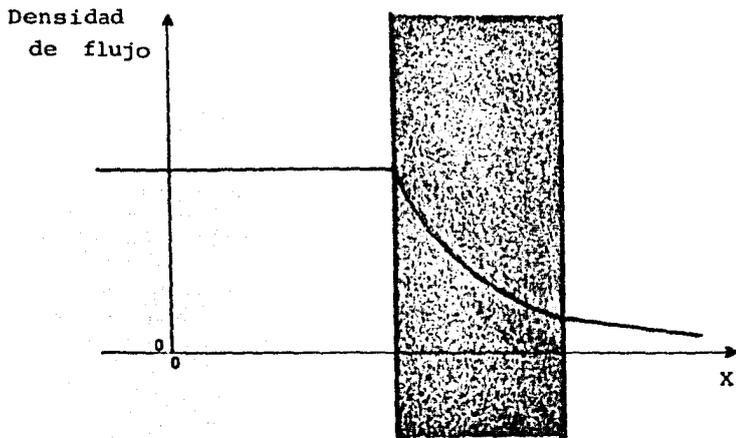


Fig. 1.4-2 Penetración del campo en un Superconductor

## 1.5 Teoría BCS

Hasta el momento sólo se ha tratado el problema de la superconductividad macroscopicamente, sin embargo existe una teoría bastante completa que explica el comportamiento de los superconductores ideales. La teoría propuesta en 1958 por Bardeen, Cooper y Schrieffer, de la Universidad de Illinois, conocida como la teoría BCS y se refiere, al análisis de que en el estado superconductor existe una atracción electrón-electrón debida a la distorsión de la red cristalina que causan los electrones al moverse a través del metal de tal forma que al estarse moviendo un electrón en la red cristalina un pequeño grupo de iones positivos lo rodean, lo cual sirve para atraer otro electrón de modo que se produce una interacción atractiva entre sí, i.e se produce un fonón dando por resultado la atracción entre un par de electrones. Dependiendo de que tan fuerte es la atracción como para contrarrestar la repulsión coulombiana se producirá una atracción neta entre el par de electrones.

A los electrones que se aparean mediante el proceso emisión-absorción de fonones se les conoce como pares de Cooper. La idea básica de que se pudieron atraer débilmente dos electrones fue mostrada por Cooper en 1956.

Lo que él hizo, fué agregar dos electrones más a un sistema de electrones, (el sistema se encuentra a una temperatura de 0 Kelvin), que se encuentra en una superficie de Fermi con la suposición de que los electrones sobre la superficie, se mantienen rígidamente en sus estados con una energía igual a la energía de Fermi de tal forma que estos estados están prohibidos, por el principio de exclusión

de Pauli, para los electrones adicionales. Los electrones que se adicionan deben ocupar en estados con energía mayor que la energía de Fermi, por lo que la suma de la energía cinética de ambos electrones debe ser mayor que  $2E_f$ .

Cooper demostró que al proponer la formación de un par de electrones de espines opuestos y con momentos iguales y opuestos, la cantidad en que baja la energía potencial debida a la interacción atractiva propuesta para dicho par de electrones es mayor que la cantidad por la que es excedida la energía cinética de  $2E_f$  formandose así un estado más estable y la energía total resulta ser menor que la energía mínima para dos electrones que no interactúan atractivamente, lo que trae como resultado una " condensación " de electrones en pares de Cooper.

Energía total < 2 Energía de Fermi

Por simplicidad se supuso que sólo existen dos electrones, sin embargo en un metal existen alrededor de  $10^{23}$  electrones de conducción por  $\text{cm}^3$  y fueron J. Barden, L. Cooper y J. Schrieffer quienes resolvieron el problema de muchos " cuerpos " demostrando que la hipótesis de Cooper podía ser extendida para aplicarla al caso superconductor.

La teoría BCS explica en forma adecuada para superconductores de acoplamiento débil el efecto Meissner, la conductividad térmica, la variación de los calores específicos entre el estado normal y el superconductor, en función de una brecha energética y da una expresión para la temperatura de transición superconductor.

$$T_c = \theta_d \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right)$$

donde

$\theta_d$  = Temperatura de Debye

$N(0)$  = Densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi

$V$  = Elemento de matriz del potencial atractivo entre dos electrones en estados de igual momento.

Se puede ver de la expresión anterior que la temperatura de transición superconductoras varía fuertemente con el potencial  $V$ .

Como desafortunadamente no hay cálculos teóricos precisos de  $V$ , para predecir  $T_c$  con exactitud, se puede determinar  $N(0)V$  a partir de la temperatura de transición superconductoras que se les halla medido a los superconductores conocidos.

La teoría BCS es una teoría de acoplamiento débil, es decir toma la atracción entre dos electrones para formar un par de Cooper como una atracción débil. En general los materiales que presentan acoplamiento débil, tienen temperatura de transición superconductoras pequeña.

## 1.6 Clasificación de los Superconductores

Físicamente, los superconductores se han clasificado de distintas maneras, dependiendo de la propiedad que se utilice. Tenemos superconductores suaves, que son elementos con temperatura de fusión baja, como son el mercurio, zinc, aluminio, calcio, plomo, talio, etc; superconductores duros, los cuales son elementos con temperatura de fusión alta y son niobio, tungsteno, vanadio, tantalio, etc.; y superconductores compuestos, - cualquier tipo de aleaciones, mezcla o compuesto, - superconductor formado por elementos que pueden originalmente no ser superconductores.

En la actualidad, se cuenta con una clasificación mucho más útil i. e. Se han clasificado en superconductores tipo I y tipo II, donde los tipos I son menos complicados de atacar teóricamente; básicamente el desarrollo realizado en el presente trabajo es para superconductores tipo I, aunque se hace un breve estudio de los superconductores tipo II.

### Superconductores Tipo I

Con el descubrimiento del efecto Meissner se permitió - hacer un análisis termodinámico de los superconductores, basándose en el hecho de que la superconductividad se destruye por la presencia de un campo magnético crítico, donde el valor del campo depende de la temperatura.

Los datos experimentales muestran que la variación del -

campo crítico con la temperatura, queda aproximada -  
con una ecuación parabólica.

$$H_c = H_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (1.6-1)$$

Y gráficamente la variación de  $H_c$ . Vs  $T$ . es de la for  
ma de la (Fig. 1.1-2)

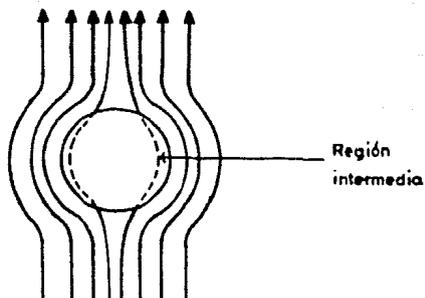


Fig. 1.6-1 La figura muestra la región intermedia de  
los superconductores de Tipo I.

Los superconductores de tipo I presentan una región in-  
termedia (Fig. 1.6-1), la cual se puede analizar de la  
siguiente manera:

Supóngase que se tiene una muestra superconductora, al

aplicar el campo magnético, las líneas de flujo son expulsadas (efecto Meissner) quedando el campo magnético dentro del superconductor nulo. Sin embargo, en la superficie del superconductor queda parte del campo magnético, de espesor  $\lambda$ . F. y H. London explican mediante su ecuación lo que sucede; ellos incluyen un término adicional en las ecuaciones electromagnéticas de Maxwell, lo cual les permitió deducir que el campo  $H_i$ , dentro de un superconductor, decae exponencialmente de un valor  $H$  fuera del superconductor a un valor nulo, dentro del mismo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$H_i = H e^{-x/\lambda} \quad (1.6-2)$$

Donde  $\lambda$  es la distancia para la cual  $H_i$  se reduce como  $e^{-1}$  del valor  $H$  en el exterior, es llamada longitud de penetración y es fundamental para caracterizar a un superconductor<sup>11</sup>.

Los superconductores tipo I y tipo II, se distinguen entre sí, en términos de una energía superficial que es precisamente característica de la interfase del estado normal y el estado superconductor. A su vez la idea de región interfase es explicada en términos de la variación espacial de la densidad de pares de Cooper. En un superconductor la región de estado normal no tiene pares de Cooper por lo que la densidad es cero. Mientras que en la región superconductor es constante y depende explícitamente de la temperatura, del campo aplicado, etc. Cuando se pasa de la región normal a la región supercon

ductora la densidad de pares de Cooper no puede crecer abruptamente de cero al valor superconductor, luego debe crecer en forma gradual (Fig. 1.6-2)

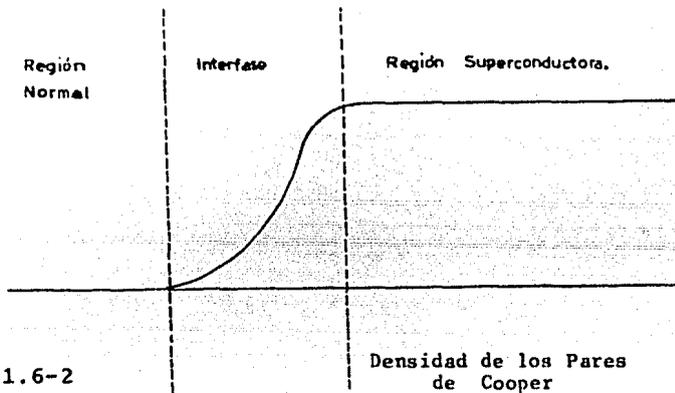


Fig. 1.6-2

Variación espacial de la densidad de los pares de Cooper de la interfase de la región normal y la región superconductor.

Existe entonces, una región en la que la densidad de pares de Cooper ni es cero ni es el valor total, en el caso superconductor sino que es una región en donde se da el proceso de cambio de uno a otro, tal región es llamada interfase.

La variación espacial de la densidad de pares de Cooper sobre la interfase implica una variación espacial en la densidad de energía no magnética, ya que en la interfase la densidad de energía no magnética decrece hasta el valor característico en el estado superconductor. La distancia en la que sucede tal decaimiento puede ser considerada como una medición del tamaño de la inter

fase que es denotada por convención como  $\xi$  conocida - como longitud de coherencia.

## Superconductores Tipo II

Alrededor de 1950, Ginzburg-Landau<sup>b</sup> predijeron la existencia de los superconductores tipo II, en base a la energía superficial que existe en la interfase de una región normal y una región superconductora en una muestra metálica.

Si la energía es positiva, se tiene un superconductor tipo I; si la energía es negativa, se tiene un superconductor tipo II, el signo de la energía superficial depende de la razón entre la profundidad de penetración  $\lambda$  y la longitud de coherencia  $\xi$ . Dicha razón se representa por el parámetro  $\kappa$ .

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi\sqrt{2}} \quad (1.6-3)$$

donde si  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ , entonces  $\xi > \lambda$  y se obtiene un superconductor tipo I; si  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$  entonces  $\xi < \lambda$  y se tiene

un superconductor tipo II con energía superficial negativa. (Fig. 1.6-3)

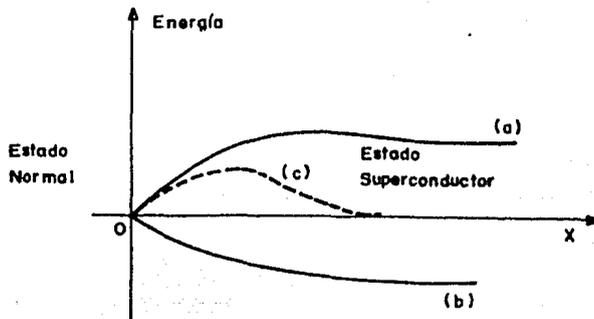


Fig. 1.6-3 Energía del superconductor en la interfase de las regiones normal y superconductor. (a) Curva de energía debida a la expulsión del flujo (b) Energía del superconductor (c) Energía superficial dada por la suma de las anteriores; si  $x < \frac{1}{\sqrt{2}}$  la suma está por debajo del eje de las  $x$ , la gráfica muestra un caso  $x > \frac{1}{\sqrt{2}}$

El comportamiento de los superconductores tipo II, cuando se aplica un campo magnético  $H$  es similar al comportamiento de los superconductores tipo I cuando el campo magnético es menor que un cierto valor  $H_{c1}$ .

El campo magnético en los superconductores tipo II se puede dividir en varias regiones (Fig. 1.6-4), donde en la primera región (a) el material se comporta como un superconductor puro exhibiendo diamagnetismo perfecto y una magnetización igual a  $-H_a$ , en la región (c) como un material normal, en la región (b) el superconductor se encuentra en estado mixto<sup>10</sup>. Tal estado se constituye de una mezcla a escala microscópica de regiones normales y regiones superconductoras, cuyas fronteras se encuentran paralelas al campo magnético aplicado i.e. se tienen cilindros de material en estado normal llamadas "fluxoides". Hacia el centro de cada fluxoide el número de electrones en el estado superconductor tiende a cero. (Fig. 1.6-5)

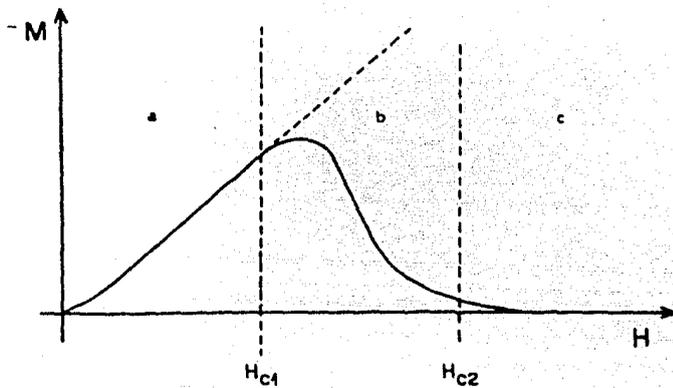


Fig. 1.6-4 Se muestra la gráfica del campo magnético en superconductor tipo II.

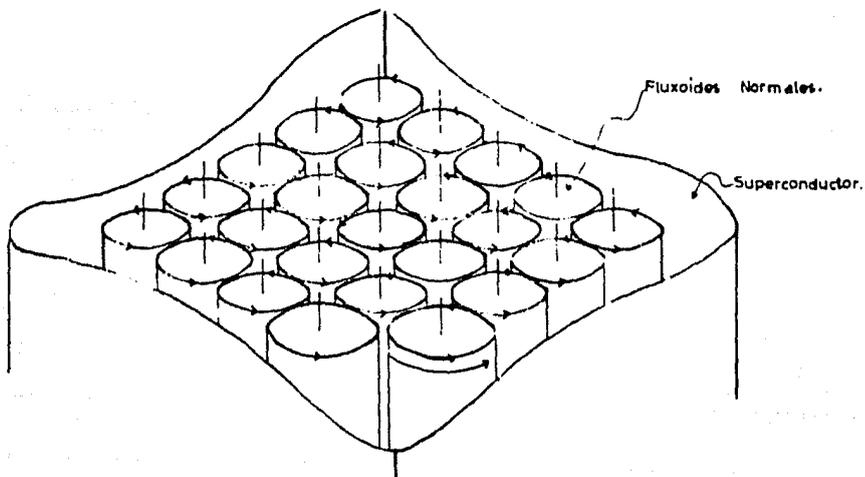


Fig. 1.6-5 Se muestra la región Mezclada de un superconductor tipo II.

El flujo encerrado por cada fluxoide es un fluxón, que es un cuanto de flujo magnético, siendo igual a  $\frac{h}{2e}$  - cuyo valor equivale a  $2.07 \times 10^{-15}$  weber.

La longitud de separación entre los filamentos es de orden de  $\lambda(B)$ , pero hay interacción entre ellos. Cuando el campo externo aumenta, el tamaño de los filamentos no aumenta, lo que aumenta es el número de ellos. Esto implica que más líneas de flujo penetran en el espécimen a través de filamentos normales. Así, el promedio de la distancia entre los filamentos se reduce, por lo que al aumentar el campo, la interacción es más fuerte hasta que el campo externo llega al valor del campo crítico y desaparece toda la zona superconductora.

Finalmente, cuando el campo externo alcanza el valor de  $H_{c2}$ , los cilindros cubren todo el superconductor, volviendo la muestra al estado normal. La magnetización para el estado mixto deja de ser cero, debido a la existencia de los fluxoides. Conforme se aumenta el campo, el número de fluxoides por unidad de área crece, aumentando el flujo que penetra en la muestra, provocando que la magnetización tienda a cero suavemente. (Fig. 1.6-6)

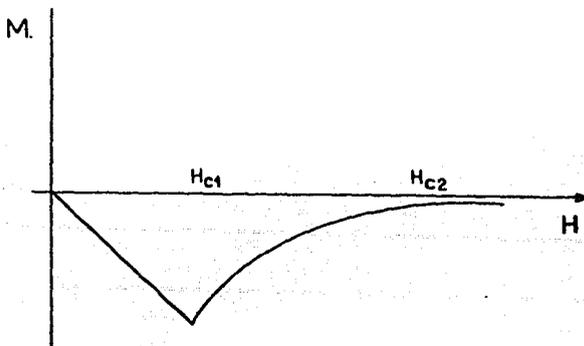


Fig. 1.6-6 Magnetización de un superconductor tipo II.

## 1.7 Busqueda de Superconductores

Se presenta a continuación una breve descripción de los materiales superconductores, que se han encontrado de 1911 a 1981.

El mercurio (Hg) fue el primer elemento encontrado por K. Onnes que empleo para el descubrimiento de la superconductividad, posteriormente corroborada con plomo (Pb) y los primeros estudios de la materia se hicieron con metales. Algunos ejemplos con su temperatura de transición son V (5.38), Nb (9.20), Ta (4.48), Tc (7.7), Hg (4.15), Pb (7.19), Sn (3.72). (En grados Kelvin)

Las primeras aleaciones se estudiaron entre 1920 y 1930<sup>2</sup> encontrandose temperaturas de transición muy similares a las actuales.

Alrededor de 1920 Meissner y su grupo encuentran superconductividad en compuestos del tipo CuS (1.5K) y NbC (10 K) y para 1941 G. Aschermann, E. Frederich y J. Kramer, encontraron que el NbN es superconductor a 15 K. Con lo cual se piensa en la posibilidad de enfriar con hidrógeno líquido para determinar Tc y no con helio líquido empleado hasta entonces.

En 1953 se encontró que las soluciones sólidas NbN - NbC de estructura cloruro de sodio tiene un valor de Tc de 18 K. Uno de los descubrimientos mas sorprendentes de la epoca, fue la preparación de compuestos con estructura " Beta-Tungsteno " como el V<sub>3</sub>Si (Tc = 17 K) que dio origen a una familia de superconductores tales como :

$Nb_3Sn$  (18 K),  $V_3Ga$  (13 K).

El compuesto pseudobinario  $Nb_3(Al_{0.8} Ge_{0.2})$  (20.8 K) y el último obtenido 20 años después  $Nb_3Ge$  (23.2 K).

Desde fines de la década de los cincuenta a la fecha se han preparado una gran cantidad de compuestos de interclación superconductores<sup>22</sup>.

En 1965 Hannay N. B. concluye, preparando compuestos de gráfito intercalados con metales alcalinos, que los valores de Tc son menores de un grado Kelvin y corresponden a los que tienen mayor contenido metálico<sup>20</sup>.

También en 1965 W. A. Little<sup>31</sup> de la Universidad de Stanford se encontraba impresionado por el gran orden del - estado superconductor y estudiando la transferencia de calor en superconductores metálicos, se le ocurrió que si el código genético estaba protegido para no ser afectado fácilmente por factores externos, como la transmisión del calor, por que no moléculas genéticas como el ácido desoxirribonucleico (DNA), podrían estar dentro de los lineamientos de la superconductividad. Con esta idea, los fundamentos de la teoría BCS y la posibilidad de formar centros positivos con mayor rapidez que los - formados por núcleos de metales, diseñó un modelo hipotético unidimensional consistente en una molécula orgánica, con cadenas laterales especiales que podría ser un superconductor a temperatura ambiente.

El modelo propuesto por Little se considera unidimensional por que la molécula esta formada por dos partes (Figura 1.7-1)

Una cadena larga llamada espina (A) y una serie de cadenas

laterales (B) unidas a (A). La espina debía tener electrones, que funcionaría como un sistema conductor. Las cadenas laterales (B) debían ser polarizables para favorecer la conductividad a través de la espina.

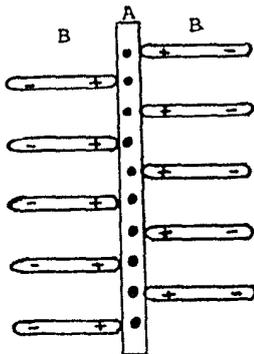


Figura 1.7-1 Modelo de Little

La espina (A) podría ser, por ejemplo, un sistema de dobles ligaduras conjugadas y las cadenas polarizables moléculas orgánicas grandes con dobles enlaces delocalizados que favorecieran el movimiento de electrones en dirección opuesta a la espina, para provocar una deficiencia de electrones cerca de la espina.

El físico ruso V. L. Ginzburg<sup>32</sup>, propuso un modelo teórico bidimensional, para obtener superconductores con altas temperaturas de transición. Sugiere sistemas de compuestos filamentosos, laminares o emparedados, formados por combinaciones dieléctrico-metal-dieléctrico (Fig.

1.7-2

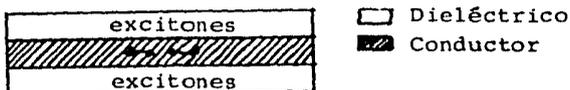


Figura 1.7-2 Modelo de Ginzburg

La formación de pares de electrones se favorecía mediante el intercambio de excitones propagados en las regiones dieléctricas.

Aún antes que Ginzburg propusiera su modelo Glover III<sup>32</sup> Gamble y su grupo, habían preparado sistemas formados por superconductores de poco espesor en los que se depositaron moléculas orgánicas dieléctricas. La temperatura de transición superconductor del metal aumentó un poco.

En 1969 Weiss y Ruthart reportan la intercalación de moléculas orgánicas dentro de estructuras MX<sub>2</sub>, ellos describen la intercalación de hidrazina y algunas amidas alifáticas dentro del TiS<sub>2</sub>. Para el año de 1971 Gamble, Di Salvo y Geballe<sup>14,18,19</sup> hacen un estudio de intercalación de moléculas orgánicas dentro de capas de dicalcogenuros al mismo tiempo que estudian las propiedades electrónicas de la conductividad y superconductividad de los mismos.

Para la preparación de compuestos de intercalación de la presente investigación, se tomaron como base las siguientes ideas :

El modelo bidimensional de Ginsburg sistema metal-superconductor-metal que sugiere un compuesto de intercalación formado por un dicalcogenuro de metal de transición laminar y un polímero para facilitar la superconductividad.

Como matriz superconductor se usó disulfuro de tantalio - en su forma politrópica 2H, por que estudios previos demostraron que es en el que se efectúan más fácilmente las reacciones de intercalación.

Se formaron compuestos de coordinación poliméricos con diferentes ligantes y metales de coordinación<sup>30</sup>. Los metales usados fueron : cobre, níquel, paladio y platino - en estado de oxidación (II).

Se obtuvo poliglicina por calentamiento de glicinamida y también a partir de glicina en hidróxido de amonio, mediante un tratamiento térmico.

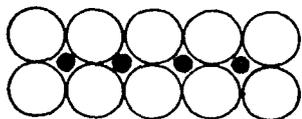
Como es sabido la mayoría de los superconductores conocidos hasta la fecha, han sido más el producto de una búsqueda sistemática que el fruto de una predicción teórica.

Aunque modelos como el de Little y el Ginzburg, no han proporcionado resultados experimentales con temperaturas tan altas como las predichas, si han creado estímulos en la búsqueda de superconductores en sistemas que podrían llamarse no tradicionales.

CAPITULO II. PREPARACION DE SISTEMAS  
INTERCALADOS SUPERCONDUCTORES

El objetivo del presente trabajo es medir temperatura de transición superconductor de sistemas intercalados, los cuales se preparan en el I.I.M.

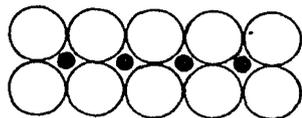
Para preparación de los sistemas se utiliza como materia prima el disulfuro de tantalio ( $TaS_2$ ) que pertenece a la familia de los dicalcogenuros de metales de transición, siendo los últimos, compuestos que cristalizan en capas delgadas. Cada capa está formada por tres planos de átomo, dos planos de calcogenuros grandes y un plano intermedio de átomos metálicos pequeños (Fig. 2.1)



Brecha de Van der Waals



Calcogeno (Azufre)



Atomo metálico (Tantalio)

2 Capa de calcogenuro laminar

El orden y simetría de empaquetamiento origina distintas - formas politrópicas. El  $TaS_2$  presenta dos formas politrópicas de interés para el estudio de la intercalación, que son:

1T y 2H. La diferencia que existe entre ellos es el arreglo cristalino. La primera (1T) tiene una coordinación octaédrica, la cual es estable a temperaturas mayores de 700°C, y la segunda (2H) presenta una coordinación trigonal prismática, siendo estable a temperaturas menores de 500°C. (Fig. 2.2)

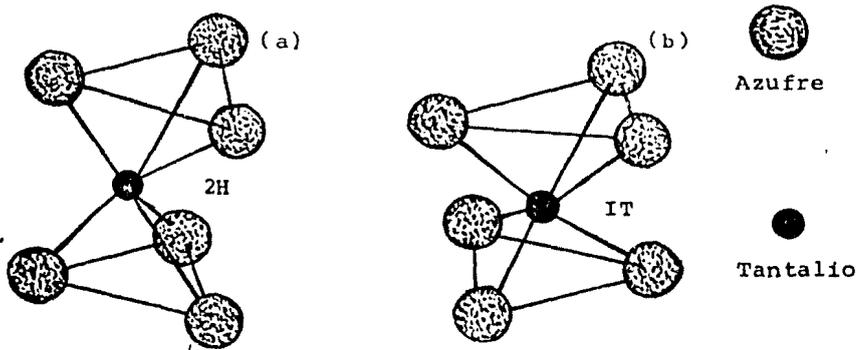


Fig. 2. Coordinación trigonal prismática<sup>a</sup> y octaédrica<sup>b</sup>

Los compuestos de intercalación se forman por sólidos laminares (llamados anfitriones) como por ejemplo el TaS<sub>2</sub>, entre cuyas capas se insertan átomos, moléculas o iones (llamados huéspedes).

Como resultado de la intercalación, la distancia entre las capas aumenta, y como consecuencia ocurren modificaciones en las propiedades de la matriz anfitriona. Algunas propiedades que pueden modificarse son: la conductividad eléctrica, el calor específico, propiedades estructurales del sistema, temperatura de transición superconductor<sup>35</sup>, etc. Los compuestos de intercalación generalmente se obtienen por el método de reflujo o de tubo cerrado al vacío. Se utiliza -

tubo cerrado al vacío cuando se tiene un huésped a intercalar líquido a temperatura ambiente o de punto de fusión menor a 250°C. Cuando se cuenta con un disolvente adecuado se utiliza el método de reflujo.

Los métodos usados para caracterizar las muestras fueron : difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopía de absorción atómica.

La difracción de rayos X se usó para comprobar si la intercalación había sido efectuada, y detectar si la muestra es cristalina y determinar el incremento en la brecha de Van der Waals. En el análisis termogravimétrico se evaluó la pérdida de peso del intercalado en un intervalo de temperatura previamente determinado. La espectroscopía de absorción atómica se utiliza para determinar la concentración de metal en los sistemas intercalados.

Una vez obtenida la muestra y caracterizada según los métodos anteriores, se le midió su temperatura de transición superconductor, que es precisamente el objetivo del presente trabajo.

La temperatura se obtuvo por medio de un aparato construido en el IIM, donde el intervalo de temperatura que se puede usar abarca de 1.5 a 15 K, y el valor de  $T_c$  así obtenido corresponde al valor en grados Kelvin cuando la muestra comienza a ser superconductor.

## Síntesis y Caracterización

Para obtener los compuestos intercalados que se emplearon en la presente investigación, fué necesario preparar la matriz anfitriona, el disulfuro de tantalio, el método para obtenerla fué el de síntesis directa en tubos de cuarzo cerrado al vacío y calentamiento con programas especiales de temperatura.

La forma politrópica (1T) a temperatura de 950°C se transformó a la estructura (2H) mediante un recocido a 450-500°C, obteniéndose así el disulfuro de tantalio (2H-TaS<sub>2</sub>). Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de Rayos X.

Los compuestos de coordinación que se intercalaron pueden formar diferentes sistemas, los cuales interactúan en forma diferente con las capas superconductoras. Para obtener los compuestos de coordinación intercalados se pueden seguir dos caminos diferentes :

- a) Sintetizarlos y luego intercalarlos<sup>25</sup>
- b) Intercalar los ligantes en 2H-TaS<sub>2</sub> y formar<sup>30</sup> los compuestos de coordinación in situ

Se seleccionaron metales en estado de oxidación (II) Cu, Ni, Pd, Pt y como ligantes se emplearon ácidos picolínicos AP y Pirazín 2-3 dicarboxílico APD<sup>30</sup>

El ácido picolínico se intercaló por el método de reflujo

y los ácidos picolínico y pirazín 2-3 dicarboxílico, se intercalaron en muestras de 2H-TaS<sub>2</sub>, previamente intercalados con NH<sub>4</sub>OH diluído a temperatura ambiente.

Para formar los compuestos de coordinación dentro del disulfuro de tantalio 2H, se partieron de dos tipos de muestras para el ácido picolínico. Las preparadas por intercalación directa y las de doble intercalación, intercaladas previamente con NH<sub>4</sub>OH diluído<sup>30</sup>. El ácido pirazín 2-3 dicarboxílico (APD) no se intercaló directamente, se intercaló en una matriz previamente intercalada con NH<sub>4</sub>OH diluído. Los resultados se muestran en la tabla II. Cap. V.

Se probaron reacciones con soluciones de CuSO<sub>4</sub> a distintos tiempos con 2H-TaS<sub>2</sub> intercalado, así como muestras de 2H-TaS<sub>2</sub> intercaladas directamente con ácido picolínico (AP) y con ácido pirazín 2,3 dicarboxílico (APD) se hicieron reaccionar además de con las soluciones de CuSO<sub>4</sub> con soluciones de acetato de cobre (ACE).

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, Análisis termogravimétrico, espectroscopía de absorción atómica y los resultados estan resumidos en la tabla III. Cap. V.

Como se puede observar de la tabla II, los materiales ya intercalados con moléculas orgánicas son todos superconductores y debería esperarse que al reaccionar con el Cu siguieran siendo superconductores, sin embargo, la tabla III muestra que no siempre es así una explicación plausible podría ser que las soluciones de preparación afectaron la superconductividad de los metales, dejando de ser cristalinos y provocando la desintercalación.

A las muestras que se les determinó su  $T_c$  fueron preparadas con los intercalados de los ligantes y tratadas con soluciones de los iones metálicos : Pt, Pd, Ni y así intentar formar in situ los compues de coordinación. Encontrandose valores que oscilarón entre 24 K y 3.2 K con anchos de transición finos, aquí se obtienen tres grupos uno por cada elemento (o ión metálico) a cada grupo se le caracterizó por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía de absorción atómica. Cada muestra se preparó a distintos tiempos de reacción, ya que no se sabía a que tiempo se intercalaría. Los tiempos fueron de 30' a 20 h. y aunque en algunos compuestos se encuentra que a menor tiempo de reacción mayor  $T_c$  no fue reproducible para tomarse como tendencia general.

La información del resultado de las caracterizaciones y la determinación de  $T_c$ , se encuentran descritos en las tablas IV, V y VI, Capítulo V.

Los compuestos de glicina y glicinamida - - intercalados previamente en  $2H-TaS_2$ , se prepararon por el método de tubo cerrado al vacío, con condiciones adecuadas de reacción para obtener la polimerización in situ y así se dañaran menos los cristales de  $2H-TaS_2$ .

Los compuestos y derivados de glicina, se caracterizaron por el método de rayos X y por el método de análisis termo gravimético.

Los resultados obtenidos al efectuar la polimerización in

situ, se encuentran reportados en la tabla VII. En general los valores de las temperaturas de transición superconductoras de los intercalados de  $2H-TaS_2$  con glicina, poliglicina y glicinamida oscilan entre 2.2 K y 4.1 K - con un ancho de transición fino, lo cual da idea del gran arreglo cristalino logrado.

Con la información obtenida, fué posible establecer un conjunto de distintos compuestos para determinar su temperatura de transición superconductoras y así observar el fenómeno de la superconductividad.

### CAPITULO III.

#### DESCRIPCION DEL DISPOSITIVO EMPLEADO

##### 3.1 Introducción.

Para poder determinar la temperatura de transición superconductora de compuestos intercalados, objetivo de la presente investigación, fué necesario utilizar un aparato diseñado en el I.I.M., dicho aparato aprovechó el cambio en la susceptibilidad magnética de la muestra, propiedad que presentan los superconductores y que fué usada para poder determinar la temperatura de transición superconductora.

Para observar el cambio en la susceptibilidad magnética, se utilizaron dos bobinas cilíndricas, una dentro de otra. Con la muestra dentro de la bobina (2) (Fig. 3.1-1), se hace pasar una corriente eléctrica por la bobina (1), y se enfría hasta que ocurra la transición superconductora; entonces, debido al efecto Meissner la muestra expulsa la inducción magnética  $\bar{B}$  de su interior, por lo que el flujo de inducción magnética cambia de acuerdo a:

$$\phi = \int \bar{B} \cdot d\bar{s} \quad (3.1-1)$$

y así también cambia el coeficiente de inductancia mutua de acuerdo a:

$$I = \frac{N_1 \phi_{12}}{i_2} = \frac{N_2 \phi_{21}}{i_1} \quad (3.2-2)$$

donde  $N_1$  = es el número de vueltas de bobina externa (1)  
 $N_2$  = es el número de vueltas de la bobina interna (2)  
 $i_1$  = corriente que pasa por la bobina (1)  
 $i_2$  = corriente que pasa por la bobina (2)  
 $\phi_{12}$  = flujo de inducción magnética que atraviesa -  
 la bobina (1) debido a la corriente que pasa  
 por la bobina (2)  
 $\phi_{21}$  = flujo de inducción magnética que atraviesa -  
 la bobina (2) debido a la corriente que pasa  
 por la bobina (1)

conociendo  $M$  y  $B$  , y sabiendo que :

$$M = \chi B \quad (1.2-2)$$

se puede obtener la variación de la susceptibilidad magnética. Para obtener la temperatura de transición superconductor no fué necesario medir la susceptibilidad magnética.

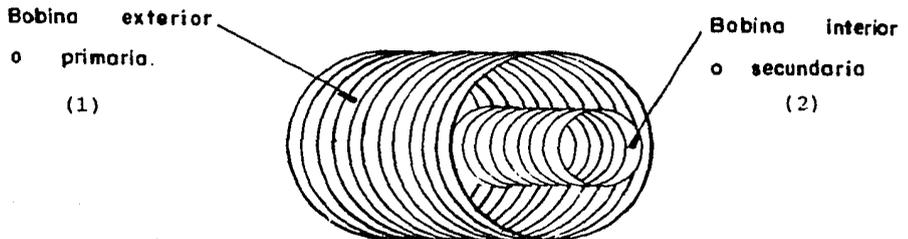


Fig. 3.1-1 Bobinas cilíndricas externa e interna.

Para una mejor descripción del dispositivo empleado en la presente investigación, se dividió en tres partes: la primera, a la cual se le llamó parte interna del sistema, cuenta con dos bobinas cilíndricas, dos resistores Allen-Bradley, calentador de papel resistivo, pelusa de cobre y la muestra. La segunda se llamó Dewar y consta de un Dewar de helio líquido, un Dewar de nitrógeno líquido, una pantalla interna a temperatura del nitrógeno líquido. Y por último o tercera parte, fué llamada sistema electrónico, consistente en :

- Graficadora  
marca Hewlett Packard  
modelo 7004 BX-Y
  
- Patrón de resistencia de 100  $\Omega$   
marca Radio Standar  
modelo No. 1113 RE 5H
  
- Controlador de temperatura  
marca "Cryogenic Temperature Controller"  
modelo DTC-500
  
- Lock-in amplifier 2HZ- 210 KHZ  
marca Princeton Applied Research  
modelo 124A
  
- 530 Type-all-system  
marca "Keithley Instruments"  
modelo 530-29

### 3.2 Parte Interna

En la parte interna se encuentran las bobinas cilíndricas, una dentro de la otra. En realidad la bobina interna - también llamada secundaria (2) son dos pequeñas bobinas -

debanadas en sentido contrario, dentro de las cuales, - con el objeto de controlar la temperatura, se encuentra papel resistivo formando un cilindro de 3 cm. de largo y 0.6 cm. de diámetro, que sirve para calentar el interior de las bobinas secundarias y así poder controlar la temperatura dentro de las mismas. (Fig. 3.2-1) Uno de los resistores Allen-Bradley se encuentra colocado dentro de una bobina secundaria y es usado como sensor para el controlador de temperatura.

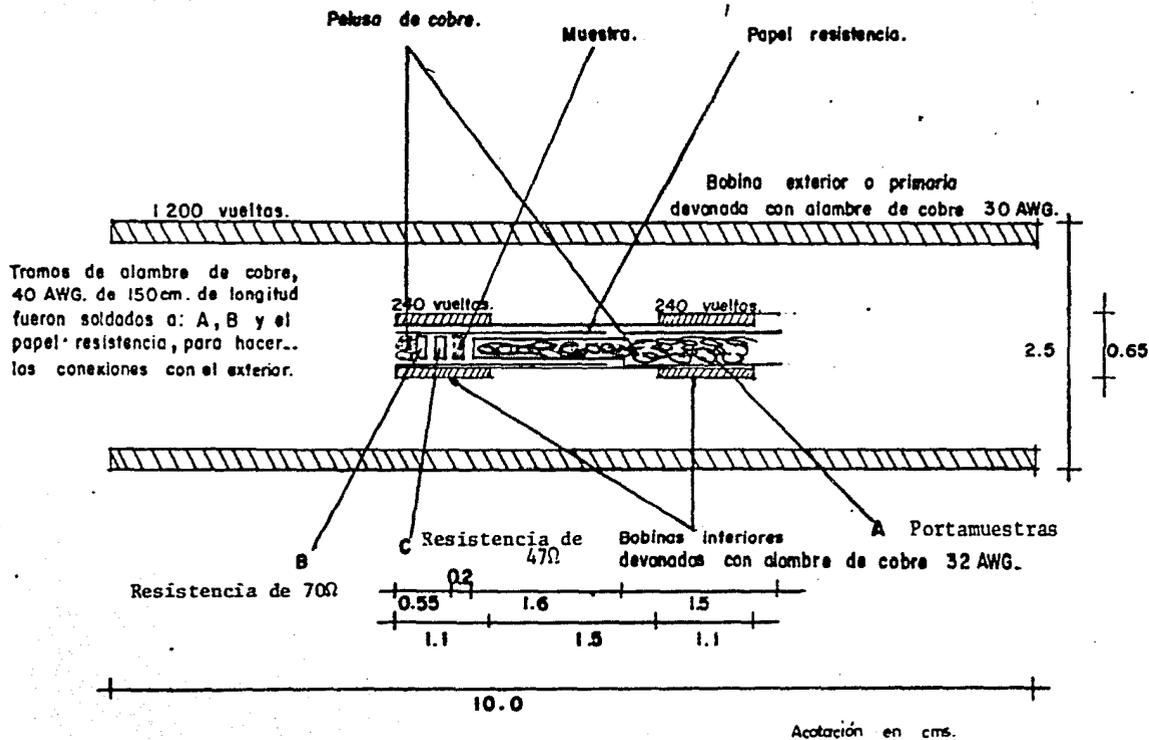
Para tener un mejor contacto térmico entre el interior de la bobina secundaria y el resistor, se le quitó el recubrimiento, consiguiéndose de esta forma que el controlador de temperatura detectara más rápidamente los cambios de temperatura.

El otro resistor, también Allen-Bradley, se utilizó para medir las temperaturas, a las cuales ocurrían las transiciones. En cada uno de los extremos, se tienen pegados dos contactos por medio de los cuales se midió la resistencia del resistor.

La pelusa de cobre que se utilizó, fué con objeto de uniformizar la temperatura dentro de las bobinas secundarias.

Se cuenta con un portamuestras de papel en forma de cilindro, el cual está relleno de pelusa de cobre y en la base del cilindro tiene enrollado masking-tape, que sirve como tapa, de tal modo que el portamuestras puede entrar y salir de las bobinas secundarias y de todo el sistema interno, llevando las muestras (Fig. 3.2-2)

Fig. 3.2-1 Diagrama del Sistema Interno



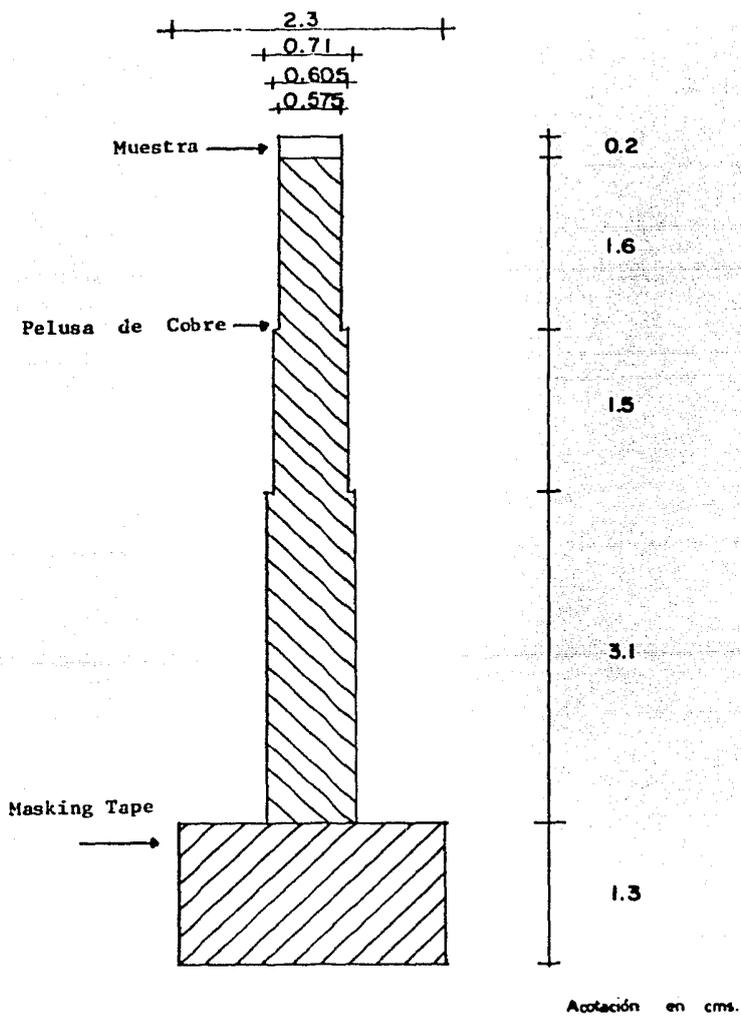


Fig. 3.2-2 Diagrama del Portamuestras

Como ya se mencionó, se tienen dos bobinas una externa y una interna; para llenar el hueco que hay entre ambos se relleno de algodón, y para proteger todo el sistema tiene pegado con barniz "General Electric 7031" papel - bond alrededor de la bobina externa completando un diámetro de 2.5 cm. Todo el sistema interno se encuentra - unido a un tubo de acero inoxidable, por el cual se pasaron los alambres de cobre que se usaron para conectar el dispositivo interno al sistema electrónico correspondiente. Con objeto de colocar sobre el nivel de helio el tubo de acero inoxidable puede entrar y salir verticalmente dentro del Dewar.

### 3.3 Dewar

El Dewar, como ya se mencionó, consta de:

- un contenedor para helio líquido
- un contenedor para nitrógeno líquido
- una cubierta
- una pantalla de cobre interna a temperatura del nitrógeno líquido

Se utilizó un sistema de vacío mediante dos bombas, una mecánica y otra de difusión, las cuales hicieron un - vacío de  $10^{-5}$  torr entre la pantalla externa y la pantalla de cobre. Debido a que la pantalla interna está orada, existe el mismo vacío entre la pantalla de cobre y el contenedor de helio líquido. Se tiene un contenedor de nitrógeno que sirve para pre-enfriar todo el sistema, alcanzando una temperatura de 77 K (Fig. 3.3-1).

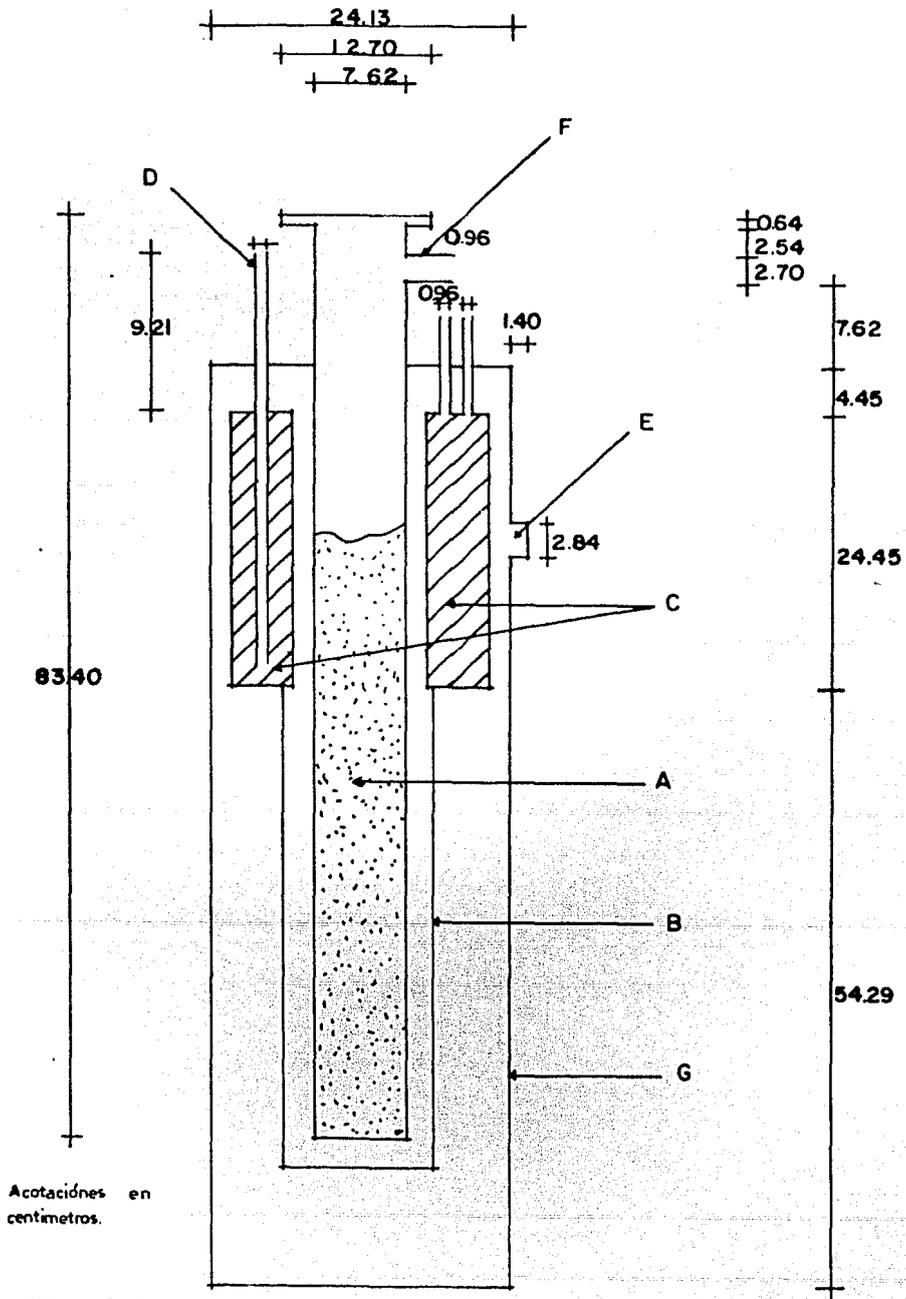
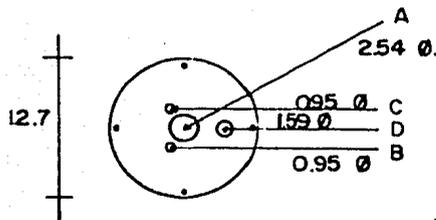


Fig. 3.3-1 Diagrama del Dewar

- A. Helio líquido
- B. Pantalla de cobre a temperatura de nitrógeno líquido
- C. Nitrógeno líquido
- D. Tubo para el llenado de nitrógeno líquido
- E. Válvula para hacer vacío
- F. Recuperación de helio gas
- G. Pantalla externa a temperatura ambiente

La tapa del Dewar es de latón, presenta orificios con sus respectivos tapones que se emplean para bajar y subir el sistema interno con la muestra del Dewar sin que sea necesario quitar la tapa del mismo (Fig. 3.3-2A) para transferir el helio (Fig. 3.3-2B) y para medir el nivel del helio (Fig. 3.3-2C). Tiene un tubo de cobre conectado a la bomba de vacío de 1200 HP, que sirve para bajar la presión del helio y así disminuir aún más su temperatura (Fig. 3.3-2D)



Acotaciones en centímetros.

Fig. 3.3-2 Tapa del Dewar

Se cuenta con un manómetro de vidrio Pyrex de 10 mm. de diámetro exterior y 8 mm. de diámetro interno, éste se usó para medir la presión de vapor de helio líquido y así calibrar el resistor que sirve como termómetro - - (Fig. 3.3-3).

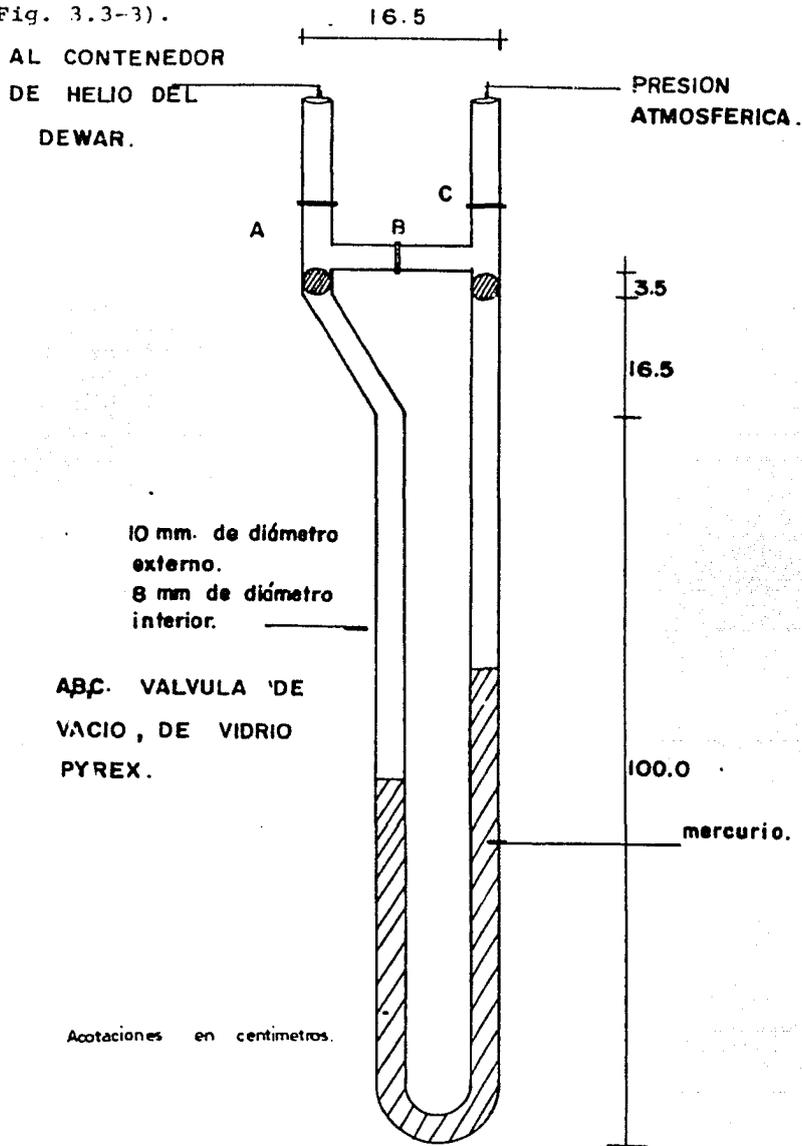


Fig. 3.3-3 Manómetro utilizado para medir la presión de vapor de helio líquido.

### 3.4 Sistema Electrónico

El amplificador lock-in sirvió para detectar el cambio del coeficiente de la inductancia mutua (cuando la muestra sufría la transición superconductor), rescatando señales ac y dando mediciones de alta resolución, proporciona una salida dc que se conectó al eje " y " de la graficadora.

El " type all system " se utilizó para medir la resistencia del resistor que se usó como termómetro. La salida del type all system se conecta al eje " x " de la graficadora y se usa para calibrar el intervalo de temperatura, donde se trabaja, conectado al mismo se encuentra un patrón de resistencia de  $100 \Omega$  que también se usó para ayudar a calibrar el intervalo de temperatura así como al mismo type all system. (fig. 3.4-1)

El resistor de  $70 \Omega$  así como el papel resistivo, se conectaron al controlador de temperatura, usándose como sensor el resistor y como calentador el papel resistivo. La Fig. 3.4-1 muestra un diagrama de bloques de los aparatos electrónicos que fueron usados así como la forma en que se conectaron.

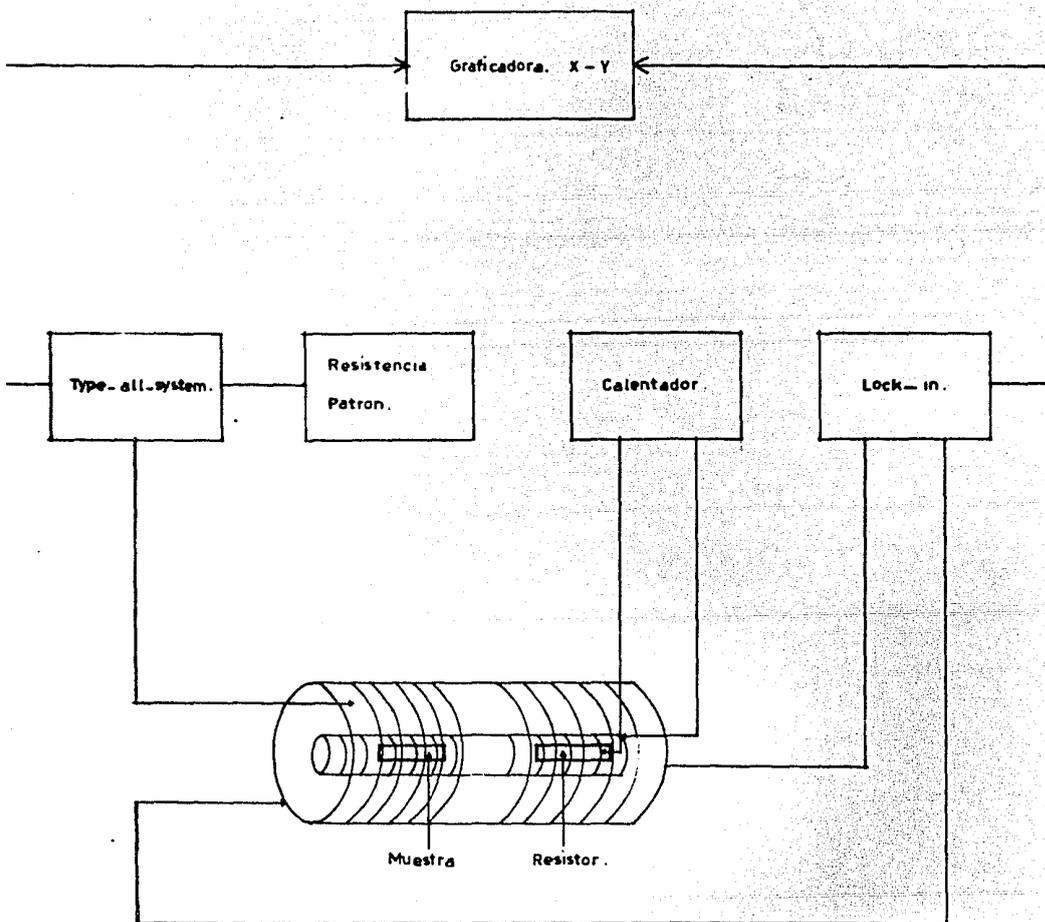


Fig. 3.4-1 Diagrama de bloques del Sistema Electrónico.

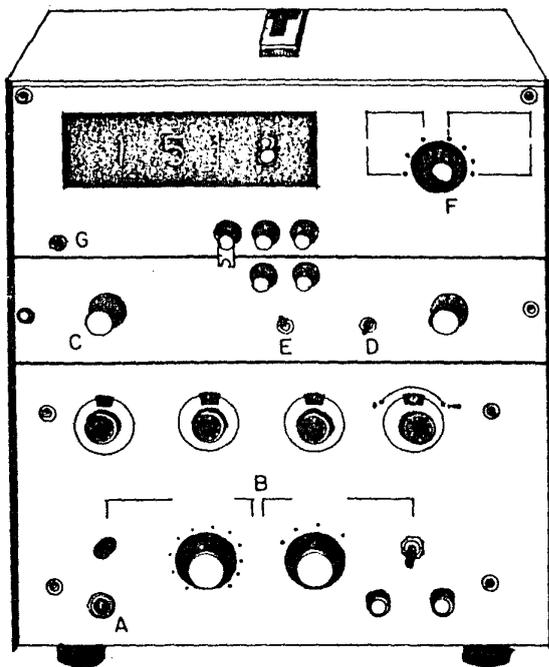
#### CAPITULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha descrito brevemente el dispositivo utilizado para determinar la temperatura de transición superconductor. Sin embargo, para poderse emplear debidamente los aparatos electrónicos deben estar perfectamente conectados y ajustados, así como tener bien calibrado el resistor que se usó como termómetro.

Primeramente se saca el sistema interno del Dewar, se coloca la muestra a la cual se le va a medir la temperatura de transición superconductor en el portamuestras y se vuelve a introducir el sistema en el Dewar, procurando que el sistema interno quede hasta el fondo del Dewar (se hace esto para que la muestra quede completamente sumergida en el helio líquido).

Posteriormente, se pre-enfría con nitrógeno líquido llenando con el mismo completamente el Dewar y se espera tiempo suficiente (2 hrs.), rellenando cada vez que sea necesario, hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido (aproximadamente 4hrs) 77 K.

Se encienden los aparatos electrónicos. Se conecta a la corriente el " type-all-system " (Fig. 4.1-1) y se enciende el interruptor de la fuente de corriente, el de potencia y el voltímetro digital. Se coloca el selector de función en " stand by " (Fig. 4.1-c) y se ajusta a cero el voltímetro mediante un tornillo que se encuentra en la parte posterior del aparato, y se selecciona la corriente que se va a utilizar mediante los controles de la fuente de corriente (Fig. 4.1-b).



- A Encendido del aparato
- B Controles de la fuente de corriente
- C Selector de función
- D Selector de Sonda
- E Interruptor de potencia
- F Selector de escala del voltímetro
- G Encendido del voltímetro

Fig. 4.1-1 " Type - All - System "

Para los experimentos que se hicieron se utilizó una corriente de  $10\mu\text{ amp}$ ; se coloca el selector de función en  $V_{\text{fwd}}$  y se escoge una escala de 100 mv en el selector de voltímetro. El selector de sonda, que se encuentra en el "type-all-system" se coloca en A, pues en sonda A se conectó el resistor que se usó como termómetro; en sonda B se conectó la década de resistencias que se usó para calibrar el intervalo de temperaturas en que se trabajó. Tal intervalo se encuentra en 10 mv., 100 mv. y 1 v. del voltímetro digital correspondiendo a  $1000\Omega$ ,  $100\Omega$  y  $10\Omega$ , de escala total.

Se enciende el lock-in, se deja estabilizar aproximadamente 30 min. y se sigue la calibración indicada a continuación. Fig. 4.1-2.

Se checa que el " signal channel " se encuentre en 500 mv, la fase en  $0^\circ$  y el " zero off set " a la mitad.

- La constante de tiempo debe estar en 300 mseg
- En el canal de referencia se encuentra la frecuencia; en este caso se usó de 111 HZ (se busca la frecuencia y se multiplica por un factor de 100).
- En la pantalla se busca el máximo, aumentando la escala de sensibilidad.
- Se pone la fase en  $90^\circ$  y se calibra a cero en cada escala, variándola hasta 200 mv. en el "signal channel "
- Se coloca el seguro (hacia abajo) y se regresa el " signal channel "
- Se regresa la fase a cero
- En caso de " over-load " se ajusta a cero con el selector fino

- Se coloca la perilla marcada con " zero offset " - en (-), luego en (+) y se vuelve a calibrar con el " signal channel ".
- El preamplificador diferencial tiene dos salidas, en la salida A se conecta la bobina secundaria, un switch se coloca en A y otro switch se coloca en - " transform ".
- En el canal de referencia se encuentran dos salidas, en " out " se conecta la bobina primaria.

Para encender y operar el controlador de temperatura, se procede de la manera siguiente: se coloca el selector - de " set point " en 0.0, el de " gain " en 100, el de " auto reset " en máximo y " Max heater-amp " en el valor 10. (Fig. 4.1-3)

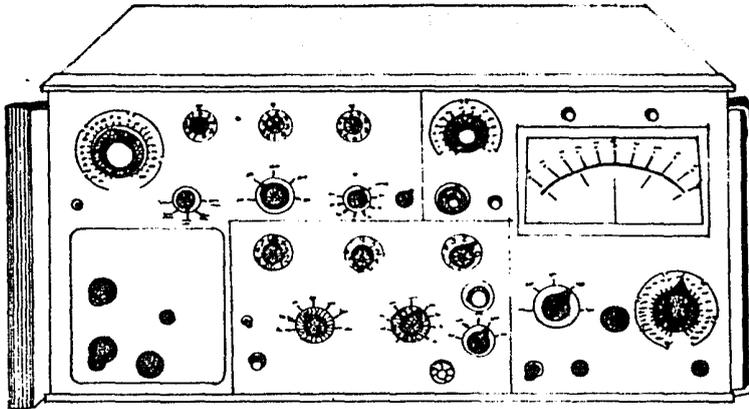


Fig. 4.1-2 Lock - in

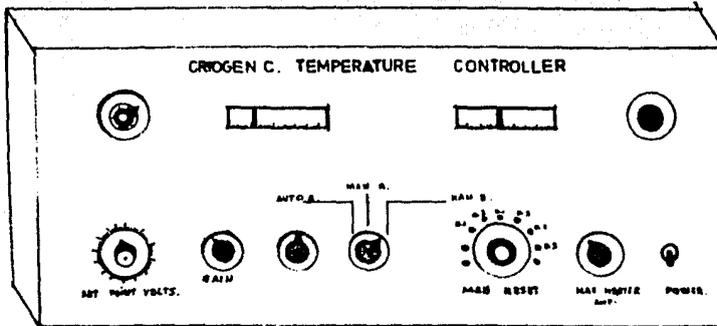


Fig. 4.1-3 Controlador de Temperaturas

Para encender y ajustar la graficadora xy, se hace lo siguiente: se coloca el papel Hewlett Packard 9270-1004 y la pluma en la graficadora. Se oprime el botón " chart " para detener el papel y el " servo " para que pinte la pluma.

Se escoge la escala adecuada para el eje " x " para el eje " y " no hubo calibración la escala tiene un valor arbitrario y relativo. Se uso el eje " x " para la temperatura y el eje " y para el coeficiente de inductancia mutua. La escala para el eje " x " fué 100 mv. y 1v. fsd

Con el objeto de calibrar el intervalo de temperaturas en que se va a trabajar, se coloca el eje " x " en 100 mv/in y al " type all-system " se le coloca en sonda " B " una resistencia patrón de 100  $\Omega$ .

Se ajusta el eje de las abscisas de tal forma que el intervalo de temperatura en que se quiera trabajar quede contenido en la hoja de la graficadora, buscando el cero con el " check " y los 100% con el vernier.

Se hacen tres marcas en el papel de la graficadora a 0 , 100 y 1000  $\mu$  con la escala en el voltímetro digital de 100 mv y 1 v. (fig. 4.1-4).

Teniendo ya calibrado el intervalo de temperaturas, se coloca el selector de sonda " type all-system " en sonda " A " donde estaba conectado el resistor que se usó como termómetro.

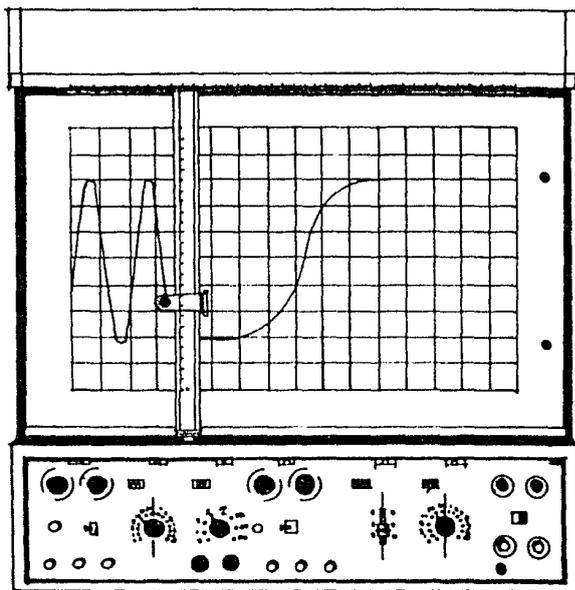


Fig. 4.1-4 Graficadora XY

Cuando ya los aparatos electrónicos están perfectamente bien calibrados y el Dewar se ha pre-enfriado con nitrógeno líquido, la muestra colocada en el sistema, interno y antes de transferir el helio, se debe abrir la válvula de recuperación (para que pueda salir el helio que se esté evaporando al realizar la transferencia), se debe abrir la llave del aguay conectar el sistema de bombeo, una vez hecho

esto, se transfiere el helio del termo al contenedor de helio en el Dewar, cuidando que la presión del termo no aumente demasiado (<350 millibar).

Cuando se ha llenado aproximadamente las tres quintas - partes del Dewar del helio líquido, se retira el tubo de transferencia, teniendo la muestra a la temperatura de helio líquido (K).

Se bombea para bajar la temperatura hasta encontrar la - transición superconductora, si la muestra es superconductora la temperatura de transición se podría encontrar - entre 1.5 y 15 K y se observará en la gráfica una curva de tipo de la figura 4.1-5, si no es superconductora, la gráfica será una línea horizontal.

Para encontrar la transición, se comienza con una escala de 100 mv en el " type-all-system " y cuando se ha corrido toda la hoja se cambia de escala a 1 V para continuar con la búsqueda.

Una vez que ya se haya enfriado y encontrado la transición (si es que la hay), se calienta la muestra, se apaga la bomba y se abre la válvula de vacío poco a poco para que la gráfica siga la línea de calentado, ya que la transición es reversible. Se usaron plumas color rojo y azul para identificar calentamiento y enfriamiento respectivamente. En los experimentos que se realizaron, se graficó varias veces la transición, con el fin de tener mayor número de datos y así tener mayor precisión en las Tc que se obtengan.

Para cambiar de muestra se cierra la válvula de recuperado

ción, se apagan las bombas, se cambia el papel y se saca el sistema interno del Dewar, se le coloca la siguiente muestra, se vuelve a meter al Dewar y se procede como la vez anterior.

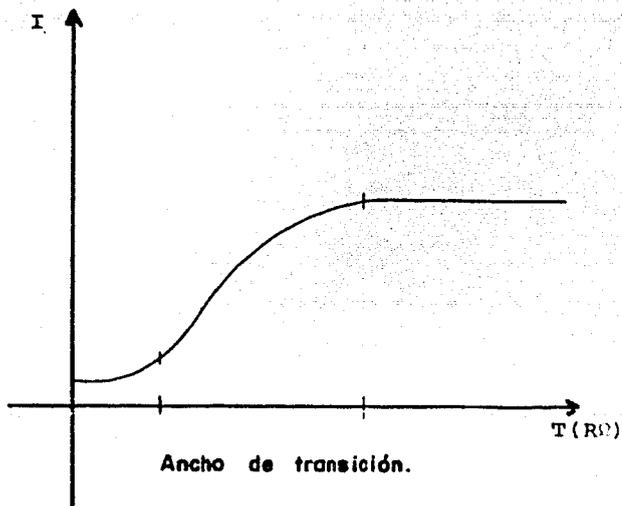


Fig. 4.1-5 Gráfica de la Transición de un Compuesto Superconductor.

## 4.2 Calibración del Termómetro

Para determinar la temperatura de transición superconductora, fué necesario calibrar el resistor ALLEN-BRADLEY que se usó como termómetro. La calibración se dividió en dos partes, una para cuando se tienen temperaturas menores de 4 K y otra para temperaturas entre 4 K y 15 K. Se construyó una gráfica (Fig. 4.2-1) que relaciona la presión de vapor de helio con la resistencia del resistor del termómetro. Para obtener los valores usados en la construcción de la gráfica, se tuvo el sistema interno, sin muestra, completamente sumergido en el helio líquido; se cerró la válvula de recuperación, se abrió la válvula de vacío y se bombeó para bajar la temperatura. Conforme se estaba haciendo vacío, la diferencia de alturas de las columnas de mercurio en el manómetro, aumentaban llegando al máximo en 580 mm.

Teniendo esta diferencia de alturas entre las columnas, se coloca el " type-all-system " en sonda " A " y se cierra la válvula de vacío; debido a que el helio se está evaporando, la presión aumenta y la diferencia entre las columnas disminuye.

Al ir disminuyendo la diferencia entre las columnas de mercurio, se anotaban marcas en la hoja de papel de la graficadora (líneas verticales), de tal manera que para distintos valores de la presión se tenían distintos valores de resistencia del resistor o termómetro. Se escribía una línea vertical cada que el " type-all-system " - daba una lectura diferente en la pantalla y cuando se cambiaba la lectura, la válvula " A " del manómetro se cerraba; se continuó en esta forma hasta que las dife -

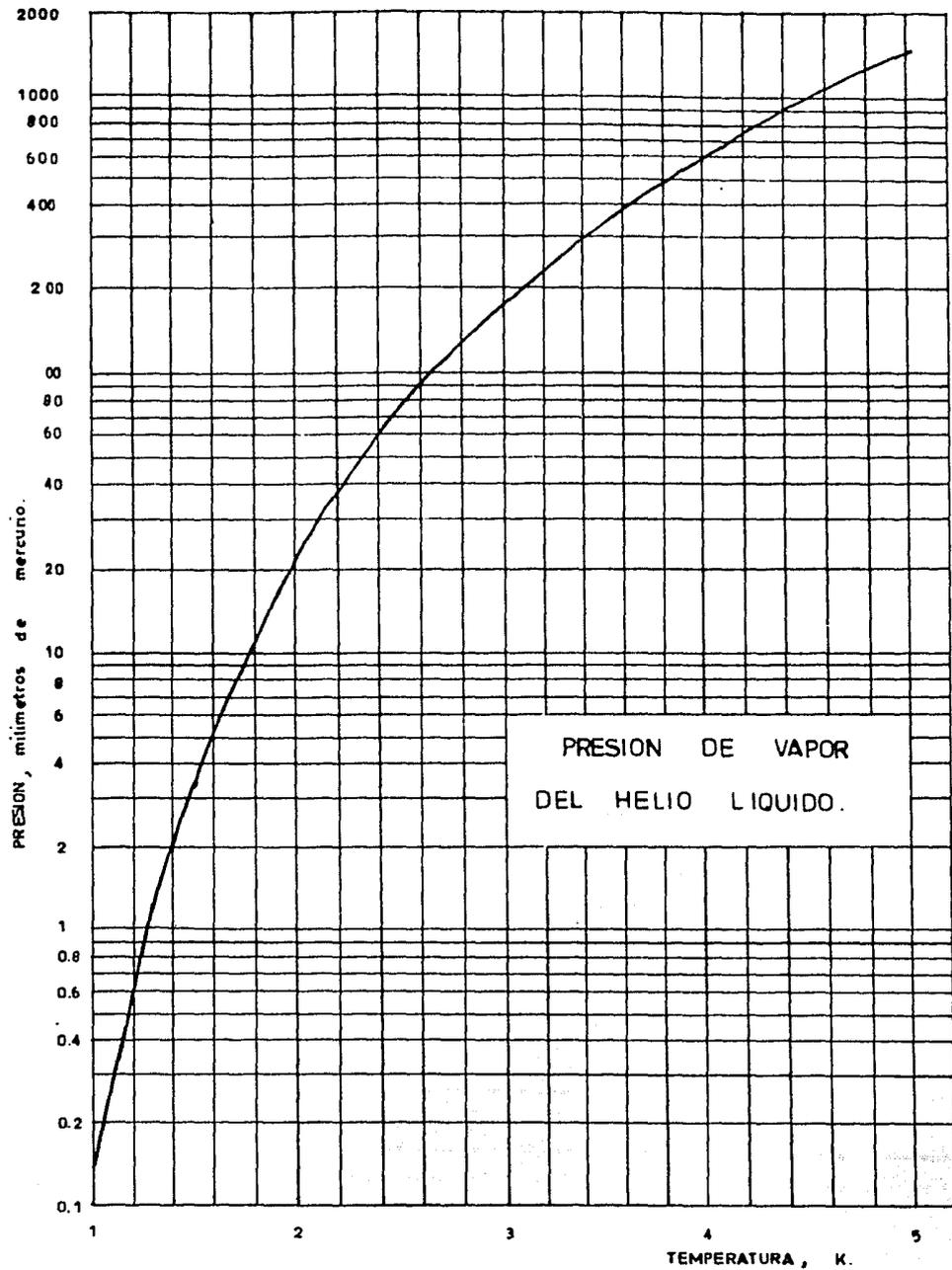


Fig. 4.2-1

rencias de alturas entre las columnas era cero, obteniéndose así un número considerable de datos, tanto de valores para la presión de vapor como de valores de la resistencia.

Para calibrar el resistor por arriba de 4 K, se obtuvieron las temperaturas de las transiciones superconductoras de Nb, Pb, Ta, los valores de las temperaturas son Nb ( - 9.12 K), Pb (7.15 K), Ta (4.26 K), Re (1.95) In (3.35). la calibración se hizo ajustando los valores obtenidos - con los reportados en la literatura.

TABLA Q

Elemento	Tc K Encontrado	Tc K Esperado
Nb	9.12	9.26
Pb	7.15	
Ta	4.26	4.48
Re	1.95	1.69
In	3.35	3.40
V	5.21	5.30

Valores de Tc de las muestras empleadas para calibrar el termómetro.

## CAPITULO V. RESULTADOS

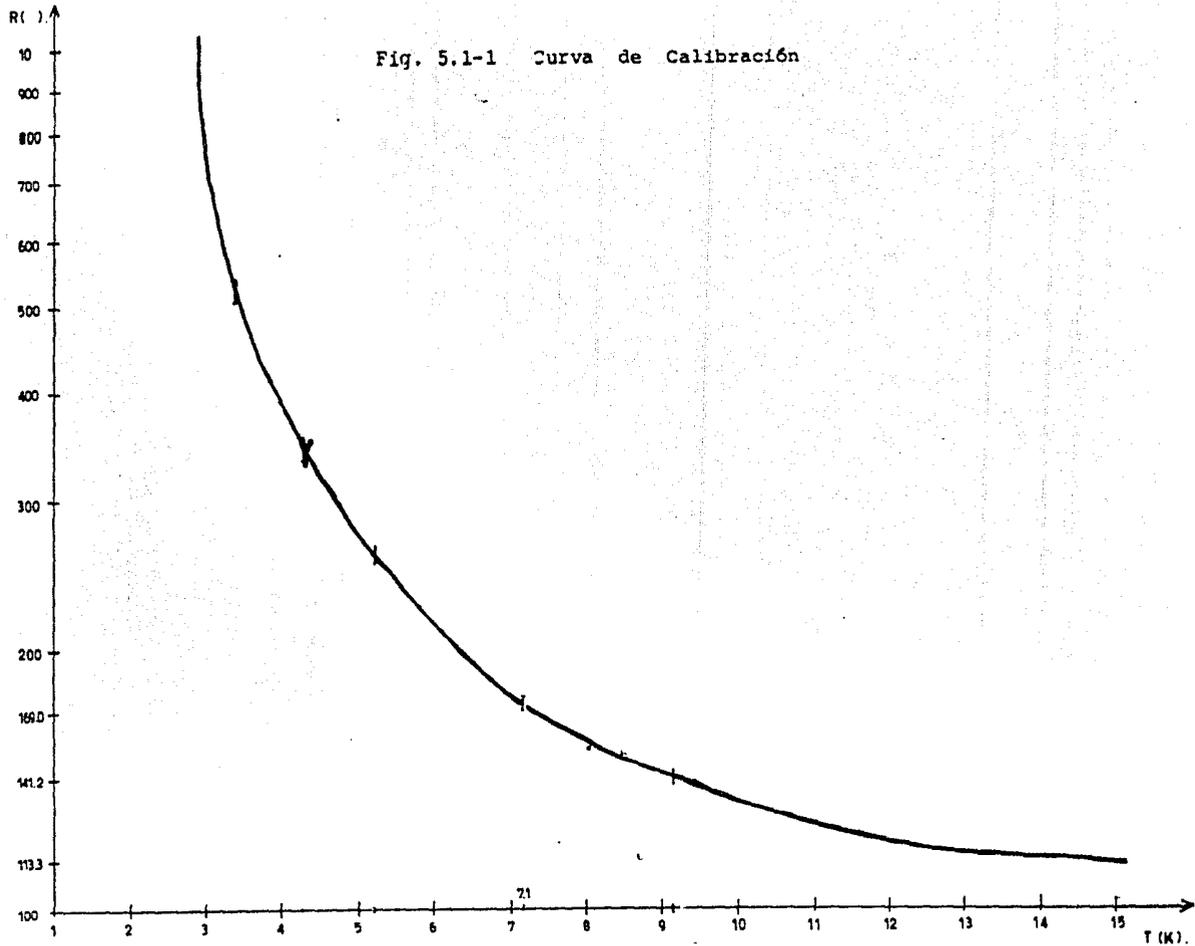
Los resultados se obtuvieron de la siguiente manera : una vez que se tienen las gráficas de las transiciones superconductoras, se mide la T. de transición superconductora. Para el propósito se construyó un termómetro con ayuda de una gráfica de calibración obtenida por el " Centre de Recherches Sur les Tres Basses Temperatures " perteneciente al " Centre National de la Recherche Scientifique " ubicado en Grenoble, Francia (Fig.5.1-1 )

La curva de calibración de resistencia contra temperatura fué obtenida por un grupo de resistores ALLEN-BRADLEY de 47  $\Omega$ , al cual pertenece el resistor que se utilizó.

El termómetro se construyó como sigue :

Se tomó un pedazo de papel de la graficadora de 2.5 cm. de ancho y del largo de todo el papel (largo sobre el eje x, 40 cm.)

Se marcó cada valor de la temperatura correspondiente a un valor de la resistencia, para obtener el valor de la temperatura se colocó una regla paralela al eje " x " en la gráfica de la curva de calibración, la regla cruza al eje " y " en algún valor de la resistencia y a la curva de calibración, en la curva se pone un punto de referencia, enseguida, se coloca la regla paralela al eje " y ", tocando al punto de referencia, y el valor de la temperatura se obtiene en el punto de intersección de la regla con el eje " x ". Teniendo identificado el valor de la resistencia en la línea de papel que sirve como termómetro, se marca el valor de la temperatura correspondiente.

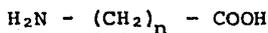


Para obtener la temperatura, que se tomó como temperatura de transición superconductor, primeramente se toman los valores inicial y final de cada transición. Como la transición se repitió varias veces, se tienen al menos dos valores del inicio y dos valores del final de cada una de las transiciones. Se sobrepone el termómetro que se construyó sobre la gráfica de las transiciones y se lee el valor de inicio y final de cada transición para enfriamiento; y para calentamiento, se hace el promedio de los valores y se obtiene el valor de  $T_c$ , el cual se muestra en las tablas de la 5.1-I a la 5.1-VII. Dentro de estos valores también se encuentra la anchura de la transición.

Este proceso se utilizó para transiciones " gruesas " correspondientes a todos los compuestos (Fig. 4.1-5); para los elementos que sirvieron para calibrar el termómetro se obtuvieron transiciones " delgadas " (Fig. 5.1-2) en ellas se coloca el termómetro encima de la gráfica y se toma el valor del centro de la transición.

Una vez que se tuvieron los resultados de las caracterizaciones y el valor de  $T_c$  se construyeron las tablas y gráficas correspondientes.

De la gráfica número uno se puede notar que la  $T_c$ , tiene a disminuir al incrementar el número de átomos de carbono en la cadena intermedia ( $n$ ) de los aminoácidos intercalados.



El número  $n$  va de uno para el compuesto correspondiente a glicina, hasta  $n = 7$  donde el compuesto es aminocaproico Tabla I. Los resultados son consistentes con los de Geballe (1971) quién intercaló aminas-alifáticas de número creciente de átomos de carbono en la cadena alifática y además con los resultados obtenidos por el Dr. Chapela (1979) quién intercaló triaminas alifáticas con cadenas alifáticas laterales que también incrementan su número de átomos de carbono.

Se puede observar de la gráfica número uno que, para un número non de átomos de carbono en la cadena que une el carboxilo con el grupo amina tienden a tener valores de temperatura superconductoras menores que para un número par de átomos de carbono en dicha cadena de unión.

En las tablas III, IV, V y VI, se encuentra el resumen de las muestras tratadas con Cu, Pt, Pd y Ni respectivamente, en ellas se muestra el tiempo de reacción ( $t$ ), el porcentaje de pérdida de peso de la muestra al reaccionar en los intercalados (ATG %). La temperatura de transición superconductoras ( $T_c$ ) en grados Kelvin y el ancho de transición ( $\Delta$ ). Con el grupo de datos de las tablas mencionadas anteriormente, se construyeron las gráficas II, III, IV, para Cu, Pt, Pd, en las cuáles se puede observar que el valor de la temperatura de transición disminuye al aumentar el tiempo de reacción.

Para el caso del Ni gráfica V, la concentración de me

tal dentro de la muestra es muy baja, lo cual podría - explicar el incremento en los valores de  $T_c$  al aumentar el tiempo de reacción.

Notese que en general, se observó de los datos medidos una disminución en los valores de  $T_c$ , al aumentar la - concentración del metal.

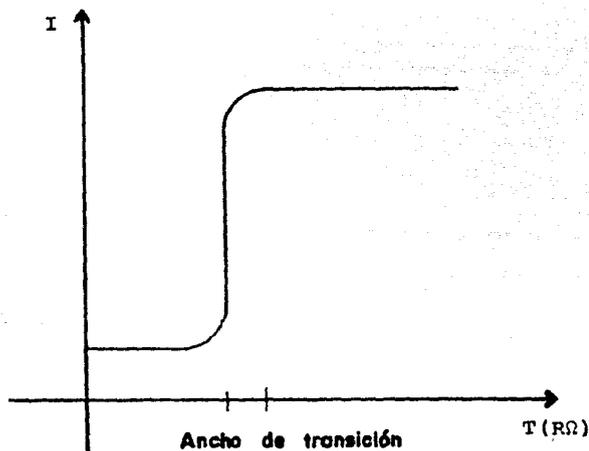


Fig. 5.1-2 La gráfica muestra la transición de un elemento superconductor

## 1.1 TABLAS

La nomenclatura usada en las tablas es :

AP	Acido Picolínico
APD	Acido Pirazín 2,3 Dicarboxílico
ATG%	Pérdida de Peso en %, durante el análisis Gravimétrico
%M	Porcentaje de Metal en las muestras.
T	Tiempo de reacción en minutos y horas
Tc	Temperatura de transición Superconductora
T°C	Temperatura de reacción en Centígrados
$\Delta$	Ancho de Transición en Kelvin
*	Muestras Intercaladas Primero con $\text{NH}_4\text{OH}$
Ac	Acido
ACE	Acetato de
-	No se determinó
NS	No superconductora
$\delta$	Aumento en la brecha de Van der Waals
n	Número de átomos de carbono en la cadena intermedia de los aminoácidos.

TABLA I

NOMBRE	T	n	Tc	$\Delta$
Glicina $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	7 días	1	3.1	0.7
$\beta$ -alanina $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-COOH}$	12 días	2	3.0	0.4
Ac 4-amino Butírico $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	8 días	3	2.75	0.55
Ac 5-amino Valérico $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-COOH}$	3 días	4	2.87	0.39
Ac 6-amino Cáprico $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-COOH}$	7 días	5	2.71	1.31

Resultados de los Aminoácidos

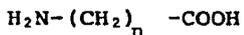


TABLA II

Intercalado	ATG %	Tc K	$\Delta$
AP	7.6	2.2	0.44
NH <sub>4</sub> OH	20	2.2	0.37
NH <sub>4</sub> OH AP	14	4.4	2.77
NH <sub>4</sub> OH APD	7.4	2.7	0.78

Materiales Intercalados con moléculas Orgánicas .

TABLA III

Intercalado	T	%M	ATG %	Tc K	$\Delta$
CuSO <sub>4</sub>	60 '	1.7	-	N S	-
CuSO <sub>4</sub>	20 h	8.17	2.7%	N S	-
APCuSO <sub>4</sub>	30 '	0.28	6.4	4.7	1.29
APCuSO <sub>4</sub>	60 '	0.96	8	1.9	0.28
APCuSO <sub>4</sub>	140 '	0.54	9	-	-
APCuSO <sub>4</sub>	240 '	2.25	9.3	-	-
APCuSO <sub>4</sub>	20 h	5.3	9.52	3.05	1.45
APCuSO <sub>4</sub>	24 h	4.81	10.58	3.1	1.4
APCu	240 '	-	-	2.55	0.68
CuSO <sub>4</sub>	30 '	12.15	19	-	-
APCuSO <sub>4</sub>	30 '	9.82	15	-	-
APCuSO <sub>4</sub>	60 '	12.55	17	-	-
APDCuSO <sub>4</sub>	30 '	3.7	15	4.4	0.69
APDCuACE	30 '	4.31	16	-	-
APDCuSO <sub>4</sub>	20 h	10.44	11.3	-	-
APDCuACE	20 h	14.67	10.5	-	-

Muestras tratadas con Cu (II)

TABLA IV

Intercalado	T	%M	ATG %	Tc K	$\Delta$
Pt	20 h	6.41	5.5	N S	-
AP Pt	60 '	0.20	5.5	2.8	0.91
AP Pt	240 '	0.41	5.5	2.8	0.88
AP Pt	20 h	0.37	4.5	2.7	0.77
APD Pt*	30 '	0.66	6	3.1	1.1
APD Pt*	20 h	1.25	6	2.6	0.63

Resultados del tratamiento con Pt (II)

TABLA V

Intercalado	T	SM	ATG %	Tc K	$\Delta$
Pd	20 h	31.9	8	N.S.	-
AP Pd	20 h	30.9	11	2.4	0.61
APD Pd*	30 '	16.27	7.5	2.5	0.65
APD Pd*	20 h	17.45	16	2.7	0.88

Resultados con Tratamiento de Pd (II)

TABLA VI

Intercalado	T	%M	ATG %	Tc K	$\Delta$
Ni	20 h	0.04	0	2.19	0.64
AP Ni	48 h	0.21	-	3.5	0.60
APD Ni*	30 '	0.09	-	2.6	0.85
APD Ni*	20 h	0.76	-	3.2	1.6

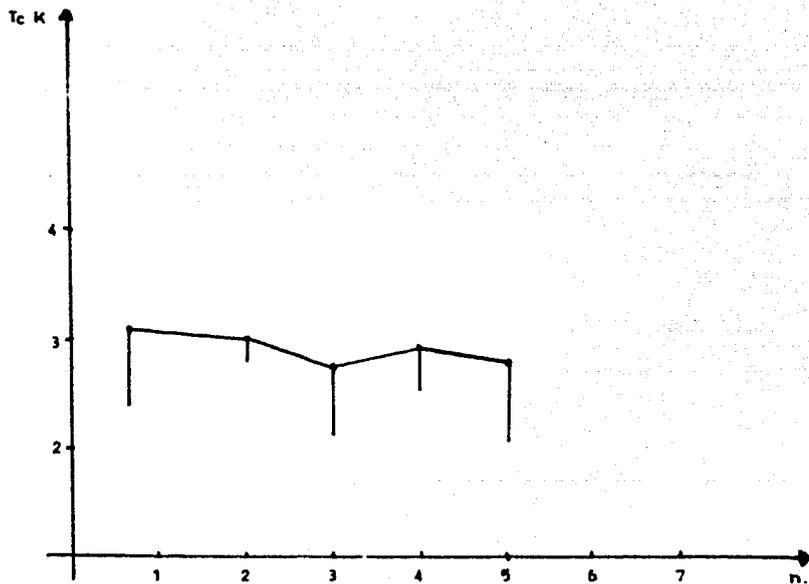
Resultados de tratamiento con Ni (II)

TABLA VII

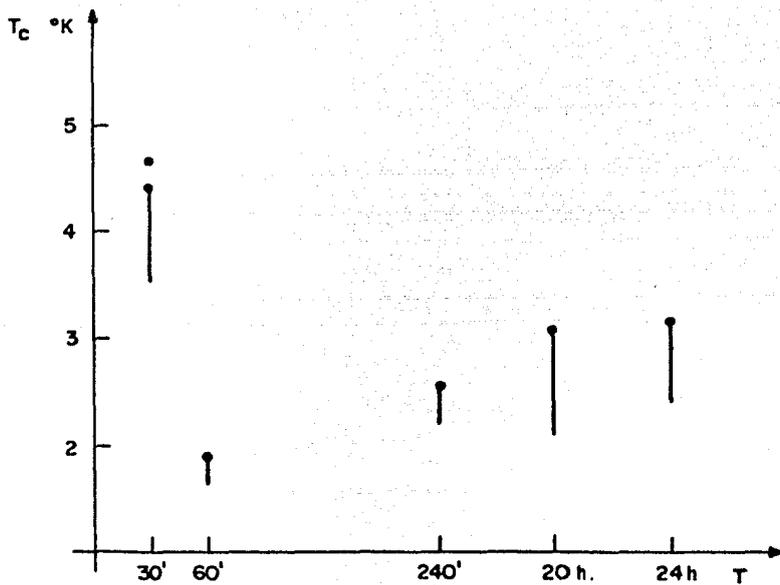
	Compuesto	T°C	ATG %	Tc K	Δ
1	NH <sub>3</sub> /MeOH	20	15.58	2.6	1.04
2	Glicinamida	40	20	4.1	0.77
3	Glicina	80	3.5	2.4	0.62
4	Poliglicina	140	13	2.2	0.27
5	2+NH <sub>4</sub> OH	140	-	-	-
6	3+NH <sub>4</sub> OH	140	10.5	2.6	0.73
7	3+NH <sub>4</sub> OH	80	9	3.2	0.9

Resultados de la caracterización de los intercalados de 2H-TaS<sub>2</sub> con glicina, glicinamida y poliglicina

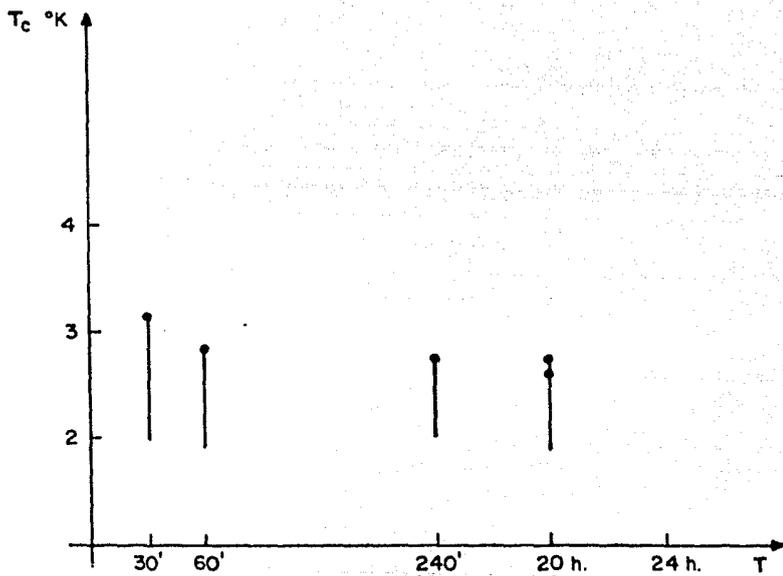
# GRAFICAS



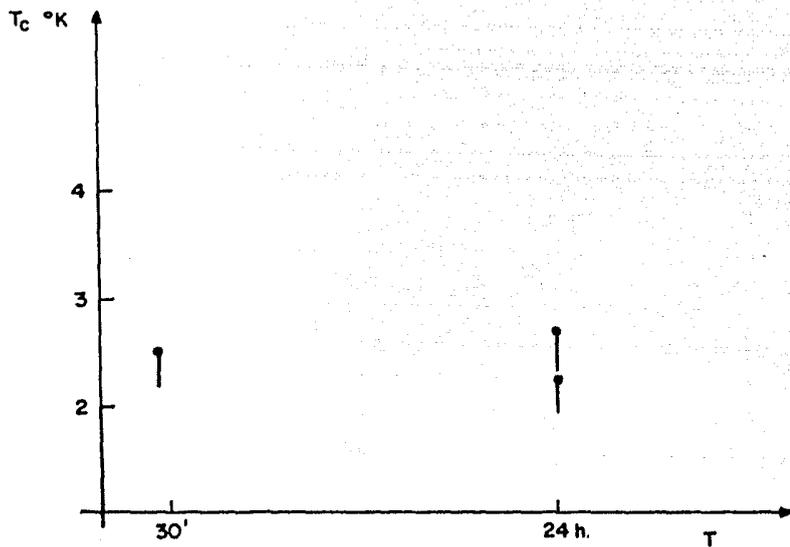
Gráfica I. Resultados de Aminoácidos  
Correspondiente a la Tabla I



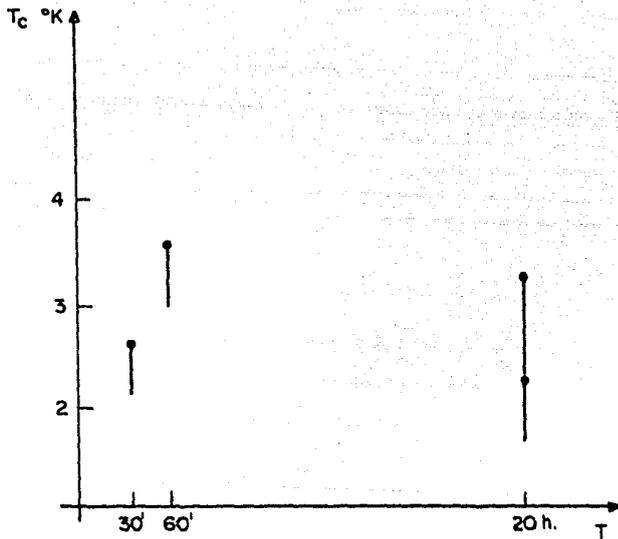
Gráfica II. Muestras tratadas con Cu  
Correspondientes a la Tabla III.



Gráfica III. Muestras tratadas con Pt  
Correspondiente a la Tabla IV



Gráfica IV. Muestras tratadas con Pd  
Correspondiente a la Tabla V.



Gráfica V. Muestras tratadas con Ni  
Correspondiente a la Tabla VI

## DISCUSION

Se midió la temperatura de transición de elementos conocidos tales como Pb, In, Nb, Re y Ta con el objeto de calibrar el dispositivo empleado, así como las muestras de compuestos intercalados. El dispositivo empleado para medir la  $T_c$ , así como los compuestos preparados fueron proyectos de investigación en el I.I.M.

La serie de datos obtenidos se clasificaron en tablas de acuerdo a sus propiedades químicas y física: variación de la brecha expandida de Van der Waals, tiempo de reacción, concentración de metal y temperatura de transición superconductor. Algunos de los compuestos no presentaron temperaturas de transición superconductor. Esto puede ser por varias causas; pudiera ser por que el compuesto no es superconductor en el intervalo estudiado

Debido a que el resistor-termómetro nada más se calibró en el intervalo de temperatura de 1.5 a 15 K, sólo se pudieron medir temperaturas en dicho intervalo. La gráfica de la transición de cada compuesto se repitió varias veces con el fin de tener más precisión en las medidas, notándose que en la gráfica de enfriamiento se muestra unagran reproducibilidad en el punto de transición, mientras que en las gráficas de calentamiento había cierta variación.

Cabe mencionar que la presente investigación, fué una investigación en equipo donde químicos y físicos colaboraron íntimamente unos preparando muestras y caracterizándolas y otros los físicos (esta tesis es producto de la parte física) construyendo el equipo y midiendo la temperatura de transición superconductor con el propósito -

de buscar nuevos superconductores y al mismo tiempo in vestigar el efecto de variables químicas tales como metal de transición usado y estereoquímica en el comportamiento superconductor de los intercalados en dicalcogenuros laminares.

Se puede interpretar la congruencia lógica de dichos experimentos con otros anteriores<sup>14, 25</sup> simplemente al compa rar que la densidad del nitrógeno (número de átomos de nitrógeno, por unidad de volumen del anfitrión en el huesped) disminuye. Se ha observado que al disminuir la densidad de nitrógeno, dentro del disulfuro de tantalio intercalado con moléculas orgánicas, la temperatura de transición superconductoras disminuye, fenómeno que se ha explicado en forma tentativa por Geballe y Chapela como interacción de transferencia de carga de moléculas intercaladas al disulfuro de tantalio, donde principalmente la carga estaría localizada sobre el átomo de ni trógeno.

Después de un análisis minucioso de los resultados, se ve que la dispersión de los datos de  $T_c$  y  $\delta$  hacen pensar que se deben hacer experimentos mucho más delicados y sistematizados, que tomen en cuenta datos como humedad de la muestra, contenido de metal de la misma, pérdida de peso, en el caso que se hallan puesto a reaccionar los ácidos con iones metálicos; para el caso de los com puestos de glicina, se debe tomar en cuenta el tiempo de reacción. Se propone preparar otros tipos de compuestos de intercalación superconductores teniendo como anfitrión el  $NbSe_2$ , así como obtener monocristales para efectuar reacciones de intercalación y polimerización.

Como se mencionó en la sección 1.7 para la preparación de compuestos de intercalación de la presente investigación, se tomaron como base las siguientes ideas: El modelo bidimensional de Ginzburg sistema dieléctrico-metal-dieléctrico que se sugiere así mismo como un compuesto de intercalación formado por un dicalcogenuro de metal de transición laminar y un polímero intercalado que funcionaria como el aislante y quizás dado el medio ambiente que rodea el polímero presentase superconductividad.

Como es sabido la mayoría de los superconductores conocidos hasta la fecha han sido más el producto de una búsqueda sistemática que el fruto de una predicción teórica, aunque modelos como el de Little y el de Ginzburg, no han proporcionado resultado experimentales con temperaturas tan altas como las predichas, se han creado estímulos en la búsqueda de superconductores en sistemas que podrían llamarse no tradicionales.

El modelo propuesto de un dicalcogenuro de metal de transición superconductor y con posibilidad de ser intercalado con un polímero orgánico o un polímero formado por compuesto de coordinación que pudiera ser que el sistema fuese superconductor a mayor temperatura no fue una realidad, sino parcialmente se puede interpretar de los datos de esta tesis, que se logró polimerizar tanto poliglicina como un polímero del ácido pirazín 2,3 dicarboxílico con diferentes iones metálicos dentro de la matriz superconductora del disulfuro de tantalio, sin embargo - también como se puede observar de los datos proporcionados por esta tesis la temperatura de transición superconductora no sufrió un cambio significativo; por lo anterior nos atrevemos a proponer que se continúe este tipo de estudios para que quizás en un futuro cercano pueda la humanidad contar con un superconductor a temperatura ambiente.

## REFERENCIAS

1. H. K. Onnes, Leiden Comm. 122b, 124C (1911)
2. H. K. Onnes, W. Tuyn, Proc. Acad. Sci., Amsterdam 12, 443 (1923)
3. W. Meissner, R. Ochsenld, Naturwissen Schafte, - 21, 787 (1933)
4. C. J. Gorter, Arch. Teyler. 7, 387 (1933)
5. V. L. Ginzburg, L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20, 1064 (1950)
6. F. London, H. London, Physica 2, 341 (1935)
7. F. London " Macroscopic Theory of Superconductivity " Dover (1965)
8. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. - Rev. 108, 1175 (1957)
9. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Nobel - Prize Acceptance Speeches. Physics today 26 July - (1973)
10. A. W. B. Taylor " Superconductivity ", Taylor, - Francis L. T. D. London pp. 5 y 6 (1970)
11. M. Tinkham M, " Introduction to Superconductivity " Mc Graw Hill New York (1970)
12. T. Will Heyne " Notas Seminario de Superconductividad " Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M. (1970)
13. Lynton E. A., " Superconductivity ", Ed. Methuen, 3a. Ed. (1969)
14. T. H. Geballe " New Superconductors " Scientific - American July (1972)
15. J. K. Hulm, B. T. Mattias , J. E. Kunzler Phys. today 1981.

29. J. M. Arellano Vázquez, Tesis Lic. " Síntesis y Caracterización de Picolinatos y Pirazín 2,3-dicarboxílatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Pd (II) y Pt (II). - U.A.P. (1982).
30. G. R. Acosta Alvares, Tesis M en C " Preparación de Sistemas intercalados con Poliglicina y los ácidos picolínico y pirazín 2,3-dicarboxílico con Cu (II), Ni (II), Pd (II), Pt (II) en una matriz superconductor de  $2H-TaS_2$ ", U.N.A.M. (1983).
31. W, Little, Scientific American, 212, 21, (1965)
32. V. L. Ginzburg, Contemp Phys., 9, 4, 355-374, (1968)
33. R. E. Glover III, M. D. Sherrill, Phys. Rev. Lett, 5, 5 248, (1960).

16. J. Di Salvo, Ph. D. Thesis, Stanford University (1971)
17. F. R. Gamble, B. G. Silvernagel, J. Chem. Phys., 63, 2544 (1975)
18. F. R. Gamble, J. H. Osiecki, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, Science, 174, 493, (1971)
19. T. H. Geballe, A. Menth, F. J. Di Salvo, Phys. - - Rev. Lett, 27, 6, 314-6, (1971).
20. P. G. Gennes, " Superconductivity of Metals and - Alloys ", Ed. Benjamin, (1966)
21. B. T. Matthias, T. H. Geballe y V. B. Compton, Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963)
22. J. Oró, C. L. Guidry, Nature, 186, 156, (1960)
23. J. Oró, C. L. Guidry, Arch. Bio. Chem. P. O. Phys., 93, 166 (1961)
24. V. M. Chapela, Master of Science " Measurement of - Superconducting Transition Temperature of High - Purity Niobium ", New Mexico State University, (1972)
25. V. M. Chapela, Ph. D. Thesis " Crystallization and Intercalation Behaviour of Layer Dichalcogenides " Imperial College, London University, (1979)
26. A. Barrera, Tesis Lic. " Construcción de un Aparato para medición de Temperatura de Transición Superconductora " F.C. , U.N.A.M. (1981)
27. F. L. Becerra Espinoza, Tesis Lic. " Sobre la - Superconductividad de los Cuerpos a Bajas Temperaturas " F.C. , U.N.A.M. (1982)
28. M. A. Escobar Balderrama, " Predicción Analítica de un Ciclo de Histéresis Ferromagnética "., F.C. U.N.A.M. (1983)