

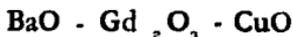
1
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA



T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS**

P R E S E N T A :

ING. DAVID LOPEZ MORALES

MEXICO, D. F.

A 1 DE ABRIL DE 1990

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO.

RESUMEN.

CAPITULO 1.

INTRODUCCION Y GENERALIDADES.

		4
1.1	INTRODUCCION.	4
1.2	ANTECEDENTES HISTORICOS.	6
1.3	BREVE INTRODUCCION A LA SUPERCONDUCTIVIDAD.	12
1.3.1	Características de transporte ; conductores, semiconductores , aislantes y superconductores.	12
1.3.1.1.	Materiales conductores y aislantes.	15
1.3.1.2.	Semiconductores intrínsecos y fotoexcitados.	16
1.3.1.3.	Semiconductores tipo p.	18
1.3.1.4.	Semiconductores tipo n.	19
1.3.1.5.	Superconductores.	19
1.3.1.5.1	Diagramas de bandas en los superconductores.	19
1.3.1.5.2.	Fenómeno de percolación.	24
1.3.1.5.3.	Características de los superconductores.	25
1.3.1.5.3.1.	Resistencia eléctrica cero.	25
1.3.1.5.3.2.	Temperatura de transición superconductor.	26
1.3.1.5.3.3.	Efecto Meissner.	28
1.3.1.5.4.	Tipos de superconductores.	31

1.4	OBJETIVOS.	33
1.5.	GENERALIDADES SOBRE DIAGRAMAS DE FASE.	36
1.6.	ANTECEDENTES EXPERIMENTALES.	39
1.6.1.	Sistema BaO-CuO x.	40
1.6.2.	Sistema BaO-Gd O 2 3	42
1.6.3.	Sistema Gd O -CuO. 2 3	42

CAPITULO 11.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1	SISTEMA, Gd O -BaO-CuO (GBC), 2 3	43
2.2	OTROS SISTEMAS.	44

CAPITULO 111.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1	SISTEMA Gd O -BaO-CuO. 2 3	45
-----	-------------------------------	----

3.2	PATRONES DE DIFRACCION USADOS EN LA IDENTIFICACION DE LOS COMPUESTOS.	47
3.2.1.	Reflexiones caracteristicas del BaCuO . 2	47
3.2.2.	Reflexiones caracteristicas del BaGd O . 2 4	48
3.3.	COMPUESTOS BINARIOS BaGd O y BaCuO 2 4 2 (BC y BG)	49
3.4.	DESCRIPCION DEL OXIDO TERNARIO ENCONTRADO Y DE ALGUNOS TRIANGULOS ADYACENTES	50
3.4.1	Compuesto GdBa Cu O (123) 2 3 6.5 + t	50
3.4.2.	Triángulo BaGd O - BaCuO - GdBa Cu O 2 4 2 2 3 6.5+ t (BG-BC-123).	52
3.4.3.	Triángulo BaGd O -CuO-GdBa Cu O 2 4 2 3 6.5+ t (BG-C-123).	53
3.4.4.	TRIANGULO BaCuO - CuO- GdBa Cu O 2 2 3 6.5+ t (BC-C-123) Y REGION DE SOLUCION SOLIDA.	54

3.4.4.1.	Triángulo BaCuO -CaO- BaOa Cu O 2 2 3 6.5+ε (BC-C-123.)	54
3.4.4.2.	Región de solución sólida.	56
3.4.5.	TRIANGULO BaO-BaGd O -Ba CuO (B-BG-B2C.) 2 4 2 3	58
3.4.6.	RESULTADO USANDO OTROS OXIDOS DIFERENTES. A Gd O , 2 3	59
3.4.7.	RESISTENCIA ELECTRICA.	61
3.4.8.	MICROSCOPIA ELECTRONICA.	64

CAPITULO 10

<u>CONCLUSIONES</u>	66
---------------------	----

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	68
---------------------	----

ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA BaO-Gd O -CuO.

2 3

Abstract.

The compatibility relations in the system Gd-Ba-Cu-O were studied with the objective of establishing them and to identifying those phase which may exhibit superconductivity. A tentative diagram is presented. Also compounds in the system X-Ba-Cu-O, where X=Gd₂O₃, Yb₂O₃, ZrO₂ and TiO₂ or mixes of them were studied with the objective of finding superconductor compounds with simple relations type X-Ba₂Cu₃O_{7-x}.

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo es el estudio y la obtención de relaciones de compatibilidad en sistemas que presenten compuestos con posibles propiedades superconductoras, en la región del subsólido, en el intervalo de 900-1000 °C.

Se prepararon varias composiciones en el sistema ternario X-BaO-CuO, donde X = Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 y TiO_2 seguidas por reacción en estado sólido a 900°C.

Se obtuvieron 7 triángulos de compatibilidad en el sistema Gd_2O_3 -BaO-CuO, una área de solución sólida y un óxido ternario de composición $GdBa_2Cu_3O_{6.5+\epsilon}$ el cual presentó propiedades superconductoras, con temperatura crítica de 90 K.

Adicionalmente se obtuvieron 3 óxidos binarios en el sistema ZrO_2 -BaO-CuO, mezclas de fases en el sistema TiO_2 -BaO-CuO y 4 óxidos complejos ternarios de los cuales el compuesto $1/2 (Gd_2O_3 La_2O_3) Ba_2Cu_3O_5$ presentó propiedades superconductoras con $T_c=67K$.

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y GENERALIDADES.

1.1 INTRODUCCION.

En abril de 1986 la revista "Zeitschrift für Physik" (1) recibió un artículo del laboratorio de investigación de la IBM en Zurich titulado "Posible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system" el cual fue publicado varios meses después. El artículo reportó evidencia del fenómeno de superconductividad a temperaturas alrededor de 30K, muy por arriba del último record de 23K (que había permanecido durante los últimos 13 años), ello provocó una avalancha de trabajo experimental posterior, que hoy en 1990 aún perdura. La reacción en la comunidad científica internacional puede ser valorada por los comentarios de los siguientes científicos internacionales: John Bardeen de la Universidad de Illinois quien recibió el Premio Nobel por su trabajo sobre la teoría microscópica de superconductividad mejor conocida como la teoría "BCS" comentó "Este descubrimiento es el más grande avance en los materiales superconductores desde la segunda guerra mundial". Theodore Gaballe de la Universidad de Stanford opina "Una de las características más importantes de los nuevos materiales para una posible aplicación tecnológica es que son simples para hacer una vez que se sabe como hacerlos, a este estado de opiniones se

adhirió Douglas Finmore del "The Ames Laboratory" del estado de Iowa: "Un centenar de laboratorios alrededor del mundo, está tratando de sintetizar el material incluyendonos".

Los autores de este artículo que tanto revuelo causó fuerón J. George Bednorz y K. Alexander Muller (1) , Sus resultados se confirmaron independientemente por grupos de la Universidad de Tokyo y de la Universidad de Houston.

Hasta hoy la máxima temperatura crítica que estos materiales pueden alcanzar es desconocida, los investigadores de todo el mundo están tratando de encontrar la respuesta hoy en día.

La aplicación de los superconductores es muy amplia debido a que abarca desde sistemas en gran escala, incluyendo electroimanes de campo, motores eléctricos, generadores, líneas de transmisión de alto poder etc , hasta pequeños sistemas tales como computadoras digitales de alta velocidad, detectores ultrasensitivos de radiación electronica etc.

Para las aplicaciones en gran escala , la temperatura característica de la transición superconductorá debería ser alcanzada bastante antes del punto de ebullición del fluido criogénico usado para enfriar el material superconductor. En pequeña escala, una temperatura de transición unos grados abajo de la temperatura de ebullición es suficiente.

1.2 ANTECEDENTES HISTORICOS.

En 1908 Kamerlingh Onnes (2) obtuvo la licuefacción del helio y en 1911 estudio el comportamiento eléctrico de algunos metales a bajas temperaturas y encontró que para algunos metales como Hg y Pb la resistencia repentinamente cae a cero. Al estado en el cual el metal pierde su resistencia, K. Onnes lo denominó "estado superconductor". Observó que si se hace fluir a través de un alambre superconductor una corriente de un cierto valor la resistencia desaparece, a este valor de corriente lo llamó corriente crítica. Asimismo encontró que si un campo magnético se aplica a un superconductor y este excede un cierto valor, el estado superconductor desaparece, a este valor de campo magnético se le dio el nombre de "campo magnético crítico".

En 1933 Meissner y Ochensfeld descubrieron que un superconductor siempre repele el campo magnético. En el mismo año Ehrenfest y Ruttgers(2) presentaron una descripción termodinámica del estado superconductor, en 1934 fue perfeccionada por Gorter y Casimir. Los hermanos London en 1935 presentaron una teoría sobre las propiedades electromagnéticas de los superconductores. Con esta teoría se predijo que el campo magnético no desaparece en la superficie del superconductor, sino que decae exponencialmente en el interior del material, esto fue confirmado

por Schoenberg(2) en 1940, Corak(2) en 1953 efectuó el primer experimento en el cual se mostró que el calor específico varia exponencialmente con el inverso de la temperatura. En el año de 1957 J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer (2) proponen un modelo microscópico para describir el estado superconductor; con él logran predecir y describir muchas de las propiedades del estado superconductor.

En 1973 se conocían dos compuestos con una T_c mayor a 10K, en el sistema Li-Ti-O, uno de los cuales LiTi_2O_4 tenía una T_c de 13.7K estos óxidos fueron sintetizados por Johnston y --- colaboradores (3), su análisis de rayos X reveló la presencia de tres diferentes fases cristalinas, a una de ellas con estructura tipo espinel correspondía la alta T_c ; otros óxidos probablemente perovskitas exhibían superconductividad, no obstante sus pequeñas concentraciones. En 1975 Sleight y col. (3) observaron propiedades superconductoras en el sistema Ba-Pb-Bi-O en el compuesto $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, con $x=0.35$. En los materiales anteriores, la desproporción de carga o valencia mixta se pensó que podría jugar un papel especial para aumentar la T_c del estado superconductor. La estructura de este compuesto, es también de una perovskita. En 1973 Gavalier registró la más alta temperatura superconductoras crítica obtenida y que fue de 23.7 K. A este --- respecto las aleaciones de metales de Nb-Ge y Nb-Ni habían

mostrado las mas altas temperaturas de transición. Gavalier y colaboradores, así como Testardi y colaboradores cuidadosamente obtuvieron capas delgadas de una aleación de Nb-Ge, cercanamente a la composición estequiométrica Nb₃Ge que fue la fase que obtuvo esta alta temperatura de transición.

Soportados por muy poco fundamento teórico sobre la posibilidad de incrementar la temperatura critica, Bednorz y Müller (1) comenzaron a trabajar en 1983, Müller se interesó en los óxidos superconductores conocidos hasta esa época, particularmente en una mezcla de bario, plomo y bismuto, con la estequiometria siguiente $Ba_{1-x}Pb_xBi_2O_{7-3x}$ (el compuesto de Sleight y colaboradores) con Tc de 13K con una estructura tipo perovskita. Müller unió esfuerzos con Bednorz y experimentaron con perovskitas conteniendo niquel o cobre por dos años sin tener éxito. En 1984-1985 se enteraron de reportes de los químicos franceses Bernard Raveau y Claude Michel (5) de la Universidad de Caen quienes habían sintetizado un material metálico tipo Ba-La-Cu-O conteniendo además de bario; estroncio y calcio. En el intento de síntesis de este compuesto, Bednorz y Müller variaron el procedimiento usado por el grupo de Raveau, obteniendo un compuesto en el cual el Ba, tenía el valor $0.15 \leq x \leq 0.2$. El

comportamiento sugestivo de superconductividad fue publicado en septiembre de 1986.(1) En breve los investigadores encontraron que la resistencia eléctrica disminuía a medida que la temperatura bajaba, por ejemplo, en una muestra con una fracción mol de Ba igual a 0.15, la resistividad disminuía por un factor de 1000 a un valor menor a la sensibilidad del aparato de medida, en el intervalo de temperatura de 35K a 13K y de esta forma abrieron el interés mundial por el estudio de los superconductores. A partir de este momento, los descubrimientos comenzaron a sucederse rápidamente. En un reporte remitido para su publicación en octubre de 1986 Bednorz y Müller y un consultor japonés M. Takashige describieron pruebas en muestras que mostraron grandes caídas de resistividad (indicativas de comportamiento diamagnético) y susceptibilidades magnéticas negativas no obstante la magnitud de este diamagnetismo fue pequeña lo cual implica que al menos una parte de la muestra era superconductora.

En 1986 el grupo japonés dirigido por S. Tanaka (6) de la Universidad de Tokyo publicó dos artículos, el primero de los cuales se mandó para su publicación en noviembre en este año se reportó una pequeña susceptibilidad negativa en un compuesto con la relación de cationes siguiente La:Ba:Cu = (1-X) : X : 1, para X=0.15; el análisis de difracción de rayos X indicó que el compuesto presentaba una estructura tipo perovskita,

probablemente similar a la del óxido binario $(La, Ba)_2 Cu_3 O_4$ mezclado con capas de $(La, Ba)_2 Cu_4 O_7$, este compuesto se observó que variaba según las condiciones de reacción. Al tomar en cuenta las medidas de susceptibilidad concluyeron que alrededor del 10% de la muestra era superconductor a 5K.

No obstante, su reporte de diciembre presentado en el congreso de la Material Research Society fue el que causo interés debido a que estudios de difracción de rayos X realizados en IBM, Tokyo y Houston mostraron que el material original estaba formado por tres fases, la primera tenía una estructura tipo perovskita compartiendo al azar los mismos sitios de la red con una relación de concentraciones de Ba y La a Cu de 1:1, la segunda fase tenía una estructura tipo perovskita tetragonal, en la cual capas formadas de cubos de perovskita están dispuestas diagonalmente esta fase tenía una relación de Ba y La a Cu de 2:1 y fórmula $(La, Ba)_2 Cu_5 O_{13}$, la tercera fase era CuO .

Del análisis anterior se concluyó que el material anterior sintetizado con una relación 1:1 estaba produciendo una mezcla de tres fases. Tomando esto en cuenta S. Tanaka y colaboradores (6) prepararon una fase con una relación 2:1 la cual tenía la fórmula $(Ba_x La_{1-x})_2 Cu_4 O_{10}$ donde x=fracción de bario con un valor de 0.075, al realizarse las mediciones pertinentes, encontraron una

gran caída en la resistividad así como una gran susceptibilidad magnética negativa. Estos resultados indicaron que una fracción substancial de esta muestra era superconductor. De este resultado el grupo japonés concluyó que 'LA FASE PEROVSKITA CON CAPAS ALTERNAS ERA LA FUENTE DE SUPERCONDUCTIVIDAD' resultado que coincidía con los datos obtenidos por los investigadores de I.B.M quienes estudiaron muestras con esta misma relación.

En Houston P. Chu y colaboradores (7) trabajaron con una relación de concentraciones de 2:1 con $x=0.1$. Con esta fase se obtuvo una susceptibilidad negativa pequeña con un principio de transición de 39K. Al someter la fase anterior a una presión de 12 Kilobars * obtuvieron una T_c de 52K. Con este resultado se comprobó el efecto de la presión que es el de aumentar la T_c , en materiales que tienen valores bajos en esta propiedad.

En este punto podrían escribirse páginas y más páginas de información, no obstante se piensa que el poner los hechos más significativos motivo del dilud de información actual se cumple con el objetivo de presentar con los antecedentes de este trabajo.

* 1bar = 1.01atm.

1.3 BREVE INTRODUCCION A LA SUPERCONDUCTIVIDAD (8y2)

Tradicionalmente los sólidos se han clasificado desde el punto de vista de su comportamiento eléctrico como conductores , aislantes y semiconductores, sin embargo dentro de los materiales considerados como conductores existe otro tipo de comportamiento diferente al los conductores clásicos. A estos materiales con propiedades características a determinadas condiciones se les denomina superconductores .

1.3.1 Características de transporte ; conductores , semiconductores , aislantes y superconductores. (8)

Para comprender el comportamiento de los materiales mencionados anteriormente se debe examinar que es lo que sucede cuando un número pequeño de átomos interactúan entre sí. Por simplicidad se examina el caso de los átomos de litio . La interacción entre orbitales $2s$ de los átomos de litio da lugar a los niveles energéticos de enlace sigma y de antienlace sigma* (Fig 1) .

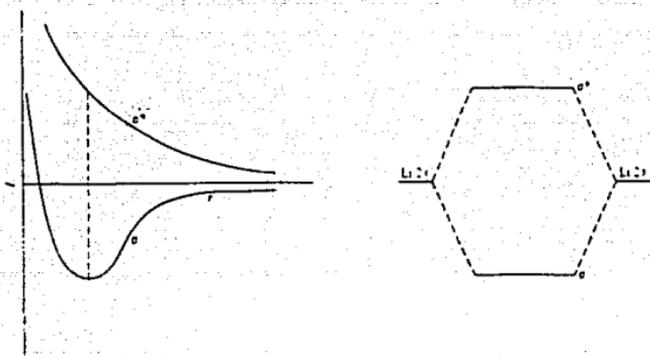


Fig.1 Interacción de los orbitales $2s$ de dos átomos de litio para formar orbitales moleculares σ y σ^* . (tomado de J.E.Huheey(8))

La interacción de n átomos de litio dá lugar a n niveles energéticos, la mitad de enlace y la mitad de antienlace (Fig.2).

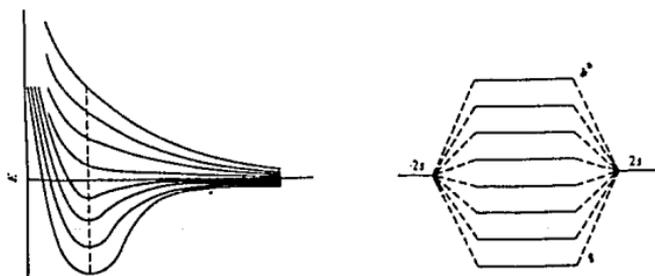


Fig.2 Interacción de ocho átomos de litio (tomado J.E.Huheey (8)).

Una mol de litio producirá un número de Avogadro de niveles energéticos muy cercanos entre sí, a dicho conjunto se le denomina "Banda", a los mas estables se les denomina de enlace y a los mas inestables de antienlace.

Cada átomo de litio tiene un electrón y el número de niveles energéticos es igual al número de átomos de litio. La mitad de los niveles energéticos estarán llenos. Así la banda en el metal estará semillena (Fig.3), esto es, la mitad de los niveles estará doblemente ocupada y semivacia la mitad superior menos estable.

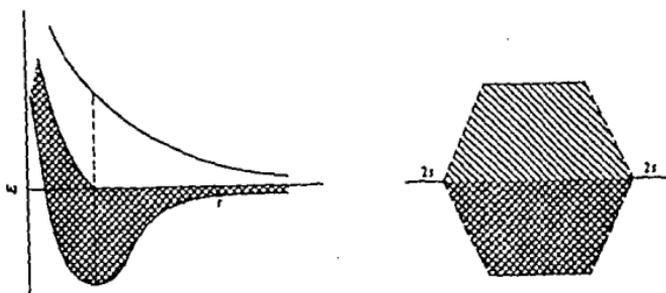


Fig. 3 Enlace de un mol de átomos de litio para formar una banda semillena la porción mas sombreada indica la parte llena de la banda (tomado de J. E. Huheey (8)).

1.3.1.1 Materiales conductores y aislantes.(8)

Cada estado energético se relaciona con un movimiento ondulatorio ya sea a la izquierda o a la derecha. Si no existe potencial en el sistema, el número de estados cuyos electrones se mueven a la izquierda es exactamente igual al número de electrones que se desplazan a la derecha y en consecuencia no se presenta un flujo de corriente eléctrica. Sin embargo, si se aplica al metal un potencial eléctrico, la energía potencial de los estados en los que el electrón se mueve hacia la carga positiva es menor que la que lo hace hacia la carga negativa. Así la ocupación de los estados ya no es 50-50 (Fig.3). Esta situación cambiará hasta que las energías de los estados (Fig.4) sean iguales, de esta forma se obtendrá una transferencia neta de electrones en los estados que se mueven hacia la carga positiva y se tiene que el metal es un conductor neto de corriente .

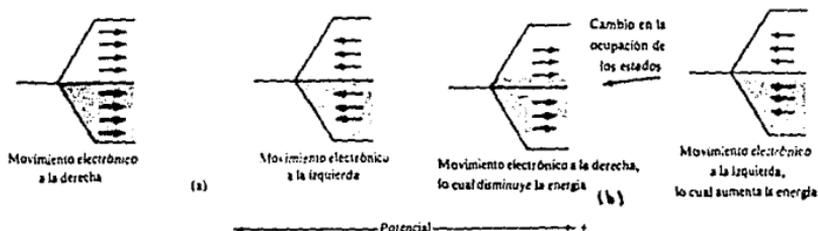


Fig. 4 Efecto de un campo eléctrico sobre los niveles energéticos de un metal : (a) si falta un campo no se presenta un flujo neto de electrones ;(b) si se aplica un campo se tiene un flujo neto de electrones (tomado de J.E.Huheey (8))

Si la banda esta totalmente llena no existe la posibilidad de transferir electrones y a pesar de la presencia de un potencial fluye un número igual de electrones en ambos sentidos y la corriente neta que se obtiene es cero (Fig.5) , por consiguiente el material es aislante .

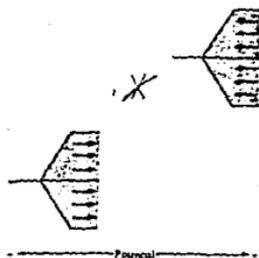


Fig 5 Efecto de un campo eléctrico sobre un aislante .Aún cuando se aplica el potencial ,el flujo de corriente es igual en ambas direcciones(tomado de J. E.Huheey (8)).

1.3.1.2. Semiconductores intrínsecos y fotoexcitados. (8)

Todos los aislantes tendrán una banda de valencia llena y adicionalmente numerosas bandas completamente vacías que se encuentran a mayores energías las cuales tienen su origen en los

orbitales atómicos de mayor energía. Por ejemplo el átomo de silicio presentará electrones en las capas internas que se encuentran esencialmente en orbitales atómicos 1s, 2s y 2p que se encuentran llenos, y una banda de valencia compuesta de orbitales 3s y 3p. Posteriormente se observarán orbitales vacíos que provienen de combinaciones 3d, 4s, 4p y orbitales atómicos de mayor energía. Si la temperatura es lo suficientemente alta algunos electrones serán excitados por medios térmicos desde la banda de valencia hasta la banda vacía de menor energía denominada banda de conducción (Fig. 6). y los electrones en la banda de conducción podrán moverse libremente bajo la influencia de un potencial. No obstante en la banda de valencia quedan huecos al ser transferidos los electrones a la banda de conducción, estos huecos también pueden conducir electricidad al tener la influencia del potencial. Sin embargo dado que el número de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia es limitado se tendrá un cambio limitado en la ocupación de los estados energéticos y por consiguiente la conducción de electricidad no será tan alta como en los conductores. A este fenómeno se le conoce como "semiconducción intrínseca".

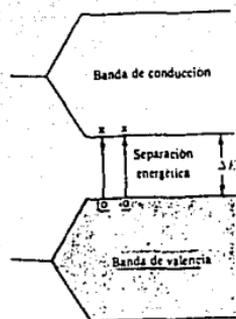


Fig.6 Excitación térmica de electrones en semiconductor intrínseco. Las 'X' simbolizan a los electrones y las '0' a los huecos. (tomado de J.E. Huheey (8)).

Si en lugar de excitación térmica un fotón de luz excita a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se obtiene la misma situación de transporte del electrón y del hueco observandose el fenómeno de fotoconductividad.

1.3.1.3 Semiconductores tipo p.(8)

Considerese un cristal puro con una baja conductividad a bajas temperaturas. Si se le adicionan algunas impurezas, con un átomo que contenga menos electrones en la banda de valencia que el

crystal original, se estarán formando huecos, tales huecos pueden conducir la electricidad (Fig. 7) El sistema resultante se denomina aceptor o semiconductor de tipo 'p'.

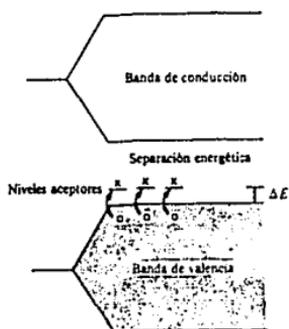


Fig.7 Conducción mediante huecos en un semiconductor aceptor o de tipo 'p'.(tomado de E.J.Huhey (8))

1.3.1.4 Semiconductores tipo "n".

En forma opuesta si se le adiciona una impureza con mas electrones, se produce un exceso de electrones y se forma un semiconductor donador o semiconductor tipo 'n'.

1.3.1.5 Superconductores.(2)

1.3.1.5.1 Diagrama de bandas en los superconductores (2).

Para comprender el mecanismo de transporte en los superconductores , consideremos que sucede si dos láminas

construidas de un metal normal estan separadas por una pequeña distancia el diagrama de bandas (Fig. (8)).

Bajo condiciones ordinarios en ambas láminas un electrón no puede dejar el metal, debido a que su energía es considerablemente menor que la energía potencial de un electrón libre en el vacío entre las 2 láminas no obstante si la separación entre las dos láminas es muy pequeña un electrón en un metal puede cruzar o conducirse al otro por medio de un efecto mecánico cuántico conocido como tunelaje. En este proceso el electrón es representado fuera del metal por medio de una onda atenuada cuya amplitud cae según la

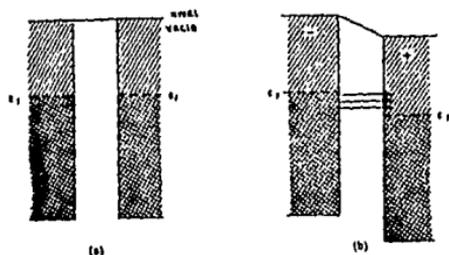


Fig. (8) Efecto Tunel entre metales normales el asurado simple representa estados vacios y el doble, estados ocupados : (a) el tunelaje es completamente prohibido por el principio de Pauli , (b) al aplicar un voltaje positivo de tal forma que el nivel de fermi no coincida existiran estados ocupados a la izquierda y niveles vacios a la el tunelaje puede tomar lugar como es mostrado por medio de las flechas (Tomado de A.C.Rose I. (2)).

ecuación $e^{-x/E}$, substituyendo a la onda viajera que representa al electrón en el metal. La longitud E es típicamente del orden de 10^{-8} cms. así que la onda es atenuada muy rápidamente, sin embargo si la longitud es muy pequeña (10^{-7} cms) hay una pequeña pero significativa oportunidad de que un electrón pueda pasar a través de la barrera de potencial, que separa las dos láminas y un intercambio de electrones entre las láminas es posible.

Existen dos condiciones para que el Tunelaje tenga lugar:

- a) Que la separación entre los metales no debe ser grande comparado con la longitud de atenuación.
- b) El efecto tunel puede tomar lugar unicamente si los estados para los electrones tunel estan vacios.

En la fig(8a) en la que hemos supuesto por simplicidad que las láminas estan separadas por medio de vacío, y se encuentran al cero absoluto no hay posibilidad de que se efectue el tunelaje debido a que los estados se encuentran llenos. No obstante si hay una diferencia de voltaje entre los metales, los niveles de energía se modifican de acuerdo al esquema de la fig.(8b), la cual muestra uno de los estados con mayor energía que el otro, por lo que el estado energético de la derecha no presenta sus estados ocupados.

y por consiguiente se presenta la conducción por medio del efecto tunel del estado de mayor al de menor energía.

En los superconductores se presenta un efecto similar no obstante un poco diferente debido a que las bandas de los superconductores son diferentes a las de los conductores metálicos. Esto se debe a que cuando se representa un diagrama de bandas para un metal ordinario se muestra el rango de energías permitido para un electron individual. Los electrones son independientes uno de otro de tal forma que la energía de un electron particular no es afectado si aparece o no otro nivel de energía para ser ocupado. En el caso de un superconductor esto no es tan cierto, debido a que los electrones de un superconductor no son independientes y su contribución a la energía total depende mucho de que ellos tengan un patrón con momento igual o momento opuesto, por consiguiente no se puede dibujar una banda como la que representa a los metales ya que como hemos señalado, todos los pares tienen la misma energía porque todos están representados por la misma función de onda ψ . Por consiguiente el diagrama de bandas de los superconductores (Fig. 9.). En el diagrama de energía para dos superconductores idénticos (Fig. 10.), se supone que la corriente está arriba del cero absoluto de tal forma que los estados de energía de las cuasipartículas están parcialmente ocupados. Es posible que estas sean conducidas en ambas direcciones por medio

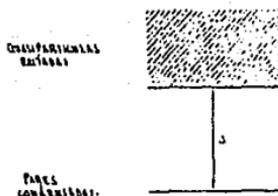


Fig.9 Diagrama de bandas para un superconductor (Tomado de A.C.Rose Innes (2).

de este efecto debido a que los estados energéticos no están completamente llenos sin embargo el tunelaje de izquierda a derecha es el mismo en ambas direcciones y el flujo completo de corriente es cero. No obstante si un voltaje es aplicado, sucede que uno de los estados tiene mayor energía que el otro y por consiguiente existe un flujo de corriente (Fig. 10).

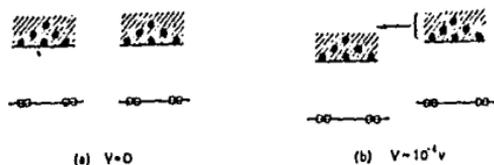


Fig. 10 Tunelaje entre superconductores idénticos.
(tomado de A.C Rose Inness (2)).

1.3.1.5.2. Fenómeno de percolación .

Supongase una matriz de un materia aislante en a cual se encuentra un material superconductor a una concentración menor que la del material aislante, si el material es homogeneizado, se presenta una situación en cual los cristales del superconductor se encuentran , repartidos sobre todo el volumen del material aislante, si se aplica una diferencia de potencial y se disminuye la temperatura se dara una situación semejante al de las dos laminillas de superconductor y se presenta una conducción de electrones por medio de tunelaje cuando sucede esto se dice que ha sucedido el " fenómeno de percolación " .

1.3.1.5.3 Características de los superconductores.(2)

1.3.1.5.3.1 Resistencia eléctrica cero.

La resistencia eléctrica de algunos materiales como los metales y aleaciones disminuye cuando son enfriados debido a que los electrones de conducción son menos frecuentemente desviados, no obstante otra causa de resistencia en materiales es provocada por defectos en la red cristalina o por impurezas en el material donde la impureza o defecto desvia los electrones de conducción y provoca una cierta resistividad residual ρ_0 (Fig,11) , sin embargo al disminuir la temperatura si los materiales son puros esta resistividad residual es cero , y al enfriarlos notamos que la resistividad disminuye a cero .

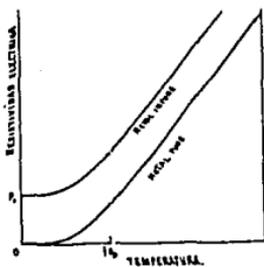


Fig.11 Variación de la resistencia de metales con la temperatura (tomado de A.C. Rose Innes (2)).

No obstante algunos metales muestran un comportamiento extraordinario cuando son enfriados, su resistencia eléctrica disminuye en la forma usual, pero al llegar a una temperatura unos grados arriba del cero absoluto, pierden rápidamente toda traza de resistencia eléctrica, es esta pérdida repentina de resistencia lo que diferencia a los superconductores de otro tipo de materiales conductores y por consiguiente los caracteriza. (Fig.12).

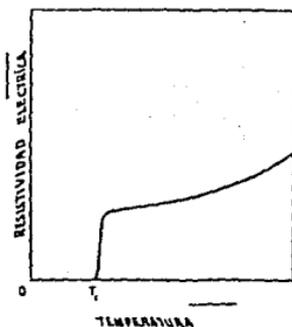


Fig. 12 Pérdida de resistencia de un superconductor a baja temperatura. (tomado de A.C. Rose Innes (2)).

1.3.1.5.3.2. Temperatura de transición superconductor (2).

La temperatura a la cual un superconductor pierde resistencia es conocida como 'Temperatura de transición superconductor' o

Temperatura crítica', y generalmente se abrevia T_c , la T_c es diferente para cada metal o compuesto superconductor.

La T_c es disminuida por impurezas magnéticas, y en un valor de campo magnético llamado 'Campo Magnético crítico' la superconductividad puede ser destruida, esta propiedad también puede desaparecer si se hace fluir a través del material superconductor una corriente mayor que un cierto valor crítico, a este valor se le conoce como 'Corriente Crítica'. En el enfriamiento la transición hacia el estado superconductor puede ser aguda si el espécimen es puro y físicamente perfecto, por ejemplo en un buen espécimen de galio, la transición se ha observado que ocurre en un rango de 10^{-5} grados, si el espécimen es impuro o tiene defectos cristalinos la transición puede ser ampliada considerablemente (Fig. 13).

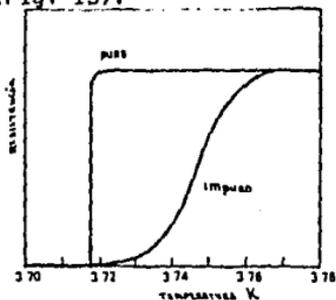


Fig.13 Transición superconductora en Pb (tomado de A.C Rose Innes (2).)

1.3.1.5.3.3 Efecto Meissner (2).

Es la expulsión del flujo magnético del interior del superconductor. Para comprender esta definición consideremos que le sucede, en primera instancia a un conductor y posteriormente a un superconductor al aplicarles el efecto de un campo eléctrico, y una disminución de temperatura en dos trayectorias o formas de comportamiento. Considerando que una de las propiedades magnéticas de un conductor perfecto es que la densidad de flujo magnético, en cada punto de su interior no varía con el tiempo, podemos analizar una primera forma de comportamiento, al enfriar un material conductor estando ausente de un campo magnético (Fig. 14a), al comenzar esta trayectoria el campo magnético inicial B es igual a cero, posteriormente (Fig 14b), el material es enfriado hasta que su resistencia sea cero, al alcanzar este estado, le aplicamos al material un campo magnético $B=a$ diferente de cero, un poco después al disminuir el campo magnético aplicado podemos observar que este no queda atrapado en el interior del conductor (Fig.14d) debido a que la densidad de flujo magnético en cada punto de su interior debe ser invariante como se dijo anteriormente. Sin embargo si a este mismo material le aplicamos un campo magnético B_0 diferente de cero a temperatura ambiente

(Fig. 14e) y posteriormente le disminuimos la temperatura a un valor en el cual la resistencia previamente medida es cero (Fig. 14f) en este punto el valor de campo magnético sigue siendo B_0 , puesto que en este momento no se ha disminuido aún, finalmente al quitar el campo magnético aplicado inicialmente este no se hace cero sino que toma un valor diferente de cero esto se debe a

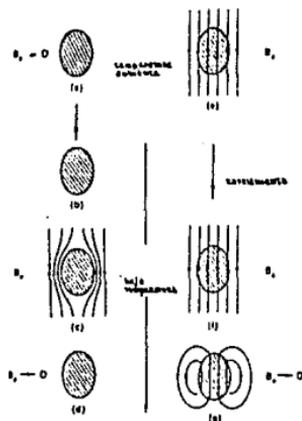


Fig. (14) Comportamiento magnético de un conductor perfecto, Siguiendo dos trayectorias diferentes al aplicar campos magnéticos y disminuir la temperatura (tomado de A.C. Rose Innes (2))

que como se dijo antes la densidad de flujo magnético no debe variar en el interior de material conductor. En los materiales superconductores se presenta una situación diferente, ya que al

experimentar la primera trayectoria (Figs. 15a a 15d) los resultados son similares, sin embargo si se realiza la segunda trayectoria , en el instante en el cual el superconductor alcanza la T_c , el campo magnético es expulsado del material , al disminuir a cero el campo aplicado inicialmente.(Fig. 15e a 15f) En general si un material cumple con las dos condiciones anteriores puede ser considerado como un superconductor.

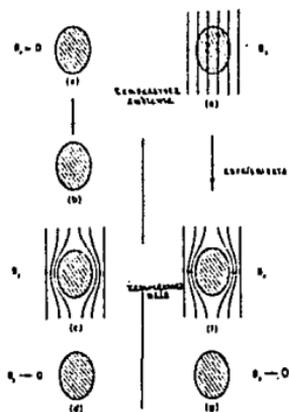


Fig.(15) Comportamiento magnético de un superconductor perfecto , Siguiendo dos trayectorias diferentes al aplicar campos magnéticos y disminuir la temperatura (tomado de A. C. Rose I , (2)).

1.3.1.5. Tipos de superconductores(2).

En general existen dos tipos de superconductores los cuales presentan características diferentes en presencia de campos magnéticos:

- a) Superconductores de tipo 1.
- b) Superconductores de tipo 2.

Se ha observado que el diamagnetismo perfecto de un superconductor proviene de corrientes eléctricas fluyendo a través del cuerpo del material. No obstante las corrientes no pueden estar en la superficie, de hecho la corriente fluye en una muy delgada capa de grosor 10^{-5} cm sin embargo el valor varía para metales diferentes. Cuando una mezcla superconductora está en un campo magnético aplicado, las corrientes inducidas que circulan para cancelar el flujo en el interior del superconductor fluyen en esta superficie. Consecuentemente la densidad de flujo magnético no disminuye abruptamente a cero en la frontera del metal sino que disminuye en la región donde las corrientes inducidas se hacen cero. Por esta razón la profundidad en la cual las corrientes se hacen cero se ha llamado "longitud de penetración".

Cuando el camino medio electrónico es reducido por las impurezas o por el tamaño de la muestra se observa que la longitud de penetración de campo magnético es mayor que la longitud de

coherencia (distancia a la cual la brecha energética no cambia drásticamente con el campo magnético).

El campo magnético puede penetrar parcialmente en el superconductor , sin destruir totalmente sus propiedades superconductoras , o un material que presente esta fenomenología se le conoce como superconductor de tipo dos. Sus propiedades termodinámicas son muy diferentes a las de los superconductores puros o de tipo uno. El hecho de que soporten campos críticos mas altos que los superconductores de tipo uno, les da mayor importancia tecnológica , además de diferenciar ambos tipos de superconductores . Los superconductores cerámicos son superconductores de tipo 2.

1.4 OBJETIVOS.

En este trabajo se trazaron los objetivos siguientes :

1. Obtener relaciones de fase de sistemas conteniendo compuestos con posibles propiedades superconductoras . En esta parte podemos decir que el sistema del cual se obtuvieron sus relaciones de fase fue el sistema $Gd-Ba-Cu-O$, esto fue debido a que los primeros sistemas superconductores tipo II presentaban estructuras $A-Ba_2-Cu_3-O_x$ del tipo perovskita donde : $A = La$ ó Y en el presente trabajo se pensó substituir A por algún otro catión con una configuración electrónica lo mas semejante al lantano e itrio que en el momento de comenzar este trabajo eran los óxidos que se sabia formaban compuestos superconductores con estructura tipo perovskita. De entre los posibles candidatos , los más semejantes al lantano y al itrio se encuentran los lantánidos o tierras raras , ya que en el caso de esta familia (elementos núm. 58 a 71) (8) los niveles $5d$ y $4f$ se encuentran extremadamente cercanos en lo que respecta a su energía , en el átomo de lantano parece ser que el electrón $5f$ entra dentro del nivel $5d$ en lugar del $4f$. A continuación el nivel $4f$ empieza a llenarse . La diferencia de energía entre una configuración $5d^{n+1} 4f^m$ y una $5d^n 4f^{m+1}$ es muy

pequeña. Para fines prácticos todos los elementos lantánidos se comportan como si tuvieran una configuración común electrónica $4s^2 4f^n$ o sea el estado de configuración estable es el que corresponde a la pérdida de tres electrones $4s$ y $5d$, Por consiguiente puede esperarse que tengan un comportamiento químico similar.

Desde un punto de vista geométrico (17) no existe ningún impedimento para que cualquiera de los elementos lantánidos substituyan al itrio o al lantano en la red de perovskita debido principalmente a que el radio de los cationes lantánidos es muy semejante a los radios de los cationes de itrio y lantano para el mismo número de coordinación, por consiguiente se espera que los lantánidos se substituyan en los sitios que ocupa el itrio en la red de perovskita. De aquí que en principio podamos substituir cualquiera de los lantánidos por itrio y lantano. Se escogió el gadolinio para este estudio debido a que:

a) Forma parte de los lantánidos y por consiguiente se espera que se comporte en forma similar al itrio y al lantano en la red de perovskita.

b) El tamaño de Gd sin ser igual al de lantano e itrio es semejante y por consiguiente se espera que no tenga ningún impedimento geométrico para ocupar el lugar de estos en la red del cristal.

2.- Sintetizar compuestos del tipo $X - Ba_2 - Cu_3 O_x$, donde $X = Gd$, Zr, Ti, Yb y La. En este punto nosotros sustituimos al Gd, Yb y La por las razones anteriores. En el caso de Ti y Zr los tamaños de los iones son diferentes a los de lantánidos no obstante se probaron con el fin de observar si se formaban óxidos binarios o terciarios.

3.- Obtener la resistividad eléctrica a bajas temperaturas para los compuestos obtenidos en los puntos uno y dos con objeto de conocer las T_c . El nuevo impulso que ha recibido el estudio de los óxidos cerámicos con propiedades superconductoras, se debe principalmente a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas que serán posibles, como son electroimanes de alto campo, motores eléctricos, generadores, líneas de transmisión de alta potencia, ciclotrones para ser usados en computadoras digitales etc. El entusiasmo actual reside en el aumento de la T_c tan alta como sea posible, hecho significativo sin duda, ya que el incremento en dicha temperatura haría posible el uso de estos materiales mas económico.

1.5 GENERALIDADES SOBRE DIAGRAMAS DE FASE. (9)

Debido a que el concepto de diagrama de fase es de importancia para el desarrollo del trabajo presente a continuación se expone en forma sencilla una vista general sobre este tema.

Los diagramas de fase (9) son una representación clara y concisa del equilibrio de compuestos representando una herramienta útil para la caracterización de sistemas químicos en estado sólido en general. Un sistema representado por un diagrama de fases está en equilibrio térmico, mecánico y químico. La condición para poder alcanzar este estado es que la energía libre de Gibbs sea un mínimo. Para entender y estudiar los diagramas de fases, es necesario conocer la regla de las fases de Gibbs, que está dada por la siguiente ecuación:

$$P + F = C + 2$$

Donde :

- P = Número de fases presentes en el equilibrio.
- F = Número de grados de libertad independientes.
- C = Número de componentes para describir el sistema completamente.

Cuando la presión se considera constante , la ecuación adquiere una forma condensada y esta dada por :

$$P + F = C + 1$$

En un sistema ternario hay 3 componentes y de acuerdo a la regla de las fases , se necesitan 3 variables independientes , temperatura y 2 composiciones para definir el sistema. Un diagrama de fases ternario se representa por medio de un triángulo equilátero , en el que los puntos en su interior , representan las composiciones , la temperatura se representa por medio de un eje vertical perpendicular al plano del triángulo.

Desde un punto de vista experimental un diagrama de fases se construye en la región del subsólido de la siguiente forma:

Para determinar las estabildades de fase del diagrama , hay varios métodos ; en el primer método y comenzando con el diagrama limpio , se representan los componentes y los compuestos en el diagrama a continuación se trazan las diferentes posibilidades de compatibilidad .(Fig. 16)

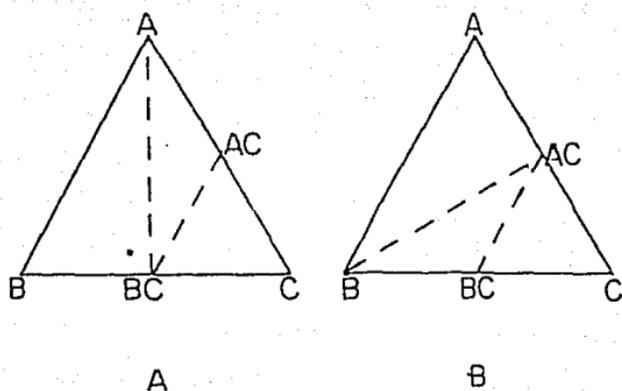


Fig.16 .- Posibles triángulos de compatibilidad en el sistema ABC.

En el presente caso , únicamente se tienen dos posibilidades A y B , observando la figura 16 se tiene que el triángulo de compatibilidad AC,BC,C existe , ya que no hay otra alternativa en esta parte del sistema , para la otra parte del sistema existen dos posibilidades. la primera es que exista la línea de unión A-BC y la segunda posibilidad es que exista la línea B-AC en el sistema ternario hipotético presente , para saber que línea es la que existe , se preparan varias muestras con composiciones en la unión , si se obtiene una mezcla de los componentes BC-A , esto significa que esta unión es la que existe y que BC y A son

compatibles y por consiguiente B-AC no existe. Experimentalmente otra forma de hacer esto, es mediante composiciones en los triángulos de compatibilidad, por ejemplo la composición X (Fig.16B) si después de reaccionar la mezcla se obtienen los compuestos A, B, BC, ello quiere decir que este triángulo existe y no el triángulo formado por los vértices B-AC-BC y por consiguiente existe la línea A-BC y que los compuestos A, BC, AC son compatibles en el equilibrio. El procedimiento se sigue para encontrar las otras líneas de unión y triángulos de compatibilidad en el diagrama. Puede haber la existencia de nuevas fases y/o compuestos en el sistema, debido a esto el número de posibilidades de formación de los triángulos se incrementa a medida que aumenta el número de compuestos.

1.6 ANTECEDENTES EXPERIMENTALES

El método de este tipo de investigación exige en su inicio contar con la mayor cantidad de datos, con que se pueda disponer, esto con la finalidad de evitar duplicidad ó trabajo inútil, al aprovechar la información obtenida por otros investigadores en trabajos realizados anteriormente. En razón de que uno de los objetivos del presente trabajo es obtener el diagrama de fases del sistema Gd-Ba-Cu-O a continuación se presenta la información encontrada para este sistema.

Sistemas binarios.

1.6.1. Sistema $BaO-CuO$.

Ningún diagrama de fases había sido reportado en este sistema (10) no obstante el compuesto $BaCuO_2$ es bien conocido, su red es cúbica, con parámetro de longitud $a = 18.2855 \text{ \AA}$.

Arjomand y colaboradores (11) reportaron haber preparado una fase $BaCuO_{2.5}$ no obstante su patrón de difracción de rayos X parece

contener $Ba_2Cu_3O_{12}$, El compuesto $Ba_2Cu_3O_{12}$ también fue mencionado, no obstante Arjomand y colaboradores no estaban seguros de su existencia.

Las fases $Ba_2Cu_3O_{12}$ y $Ba_3Cu_4O_{20}$ fueron sugeridas en un reporte de higroscópicos y se decompusieron durante el análisis, en un artículo de G. Wang y colaboradores (16), fue confirmada la existencia del compuesto binario $Ba_2Cu_3O_{12}$ determinando su patrón de difracción de rayos X de polvos.

Posteriormente R.S. Roth y colaboradores (11) elaboraron una tentativa de diagrama de fases, que es presentada en la figura 17. el $BaCuO_2$ tiene su punto de fusión entre 1000°C . y 1010°C . y probablemente funde congruentemente, el eutéctico entre $BaCuO_2$ y CuO se encuentra a 900°C . cerca de 60% de CuO . La temperatura del eutéctico fue extraída de la literatura, (11).

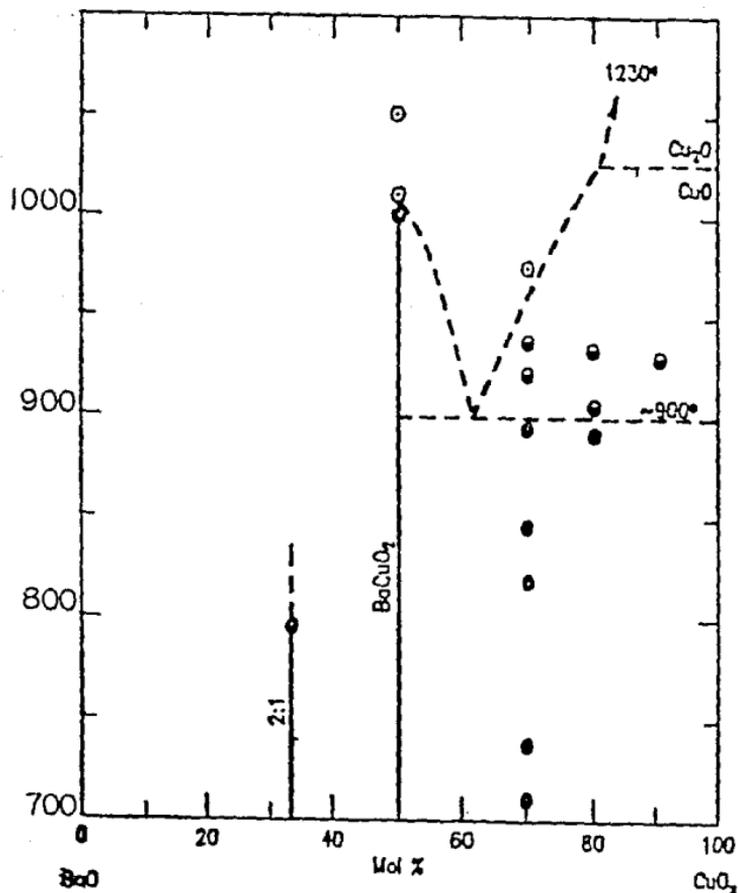


Fig. 17.- Diagrama de fases preliminar para el sistema BaO-CuO₂ en aire (Tomado de R.S. Roth (1))

Miggeon y col. reportaron el patrón de difracción de polvos del compuesto $BaCuO_2$ (12), este patrón de difracción se encuentra asimismo reportado en la tarjeta A.S.T.M. 30-123 y 30-123A. Se menciona que este patrón fue obtenido de material formado por reacción a 800 grados °C. de CuO , BaO y tratamiento de presión a 10-2 torr.

1.6.2 SISTEMA $BaGdO_2$

Se ha reportado el óxido complejo $BaGdO_{2.4}$, por Barry and Roy (13). este patrón también se encuentra reportado en la ficha ASTM 19-105. En este sistema no esta reportado ningun otro óxido binárico.

1.6.3 Sistema GdO_2-CuO

En este sistema ha sido reportado el compuesto $CuGd_2O_4$, tetragonal por Gooden and Mc Carthy (14) con los siguientes parámetros de red $a = 3.889, c = 11.86$. Este patrón de difracción tambien se encuentra reportado en la tarjeta A.S.T.M. 24-422. En este sistema no está reportado ningún otro óxido binárico.

CAPITULO 11.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 Sistema $Gd_2O_3 - BaO-CuO$ (GBC).

Se prepararon aproximadamente 30 composiciones ; partiendo de los reactivos Gd_2O_3 , $BaCu_3$ y CuO . Se mezclaron con acetona en un mortero de ágata moliendo hasta la evaporación del solvente , con objeto de formar una mezcla homogénea , el área superficial resultante fue de aproximadamente $500 \text{ cm}^2/\text{g}$. (10) . Posteriormente las mezclas se hicieron reaccionar en crisoles de porcelana a 900°C en muflas eléctricas , por varios hrs . Debido a que el $BaCu_3$ se descompone en BaO con desprendimiento de CO_2 , se tiene que elevar la temperatura en una forma lenta de 300°C a 800°C , aproximadamente en 6 horas para que la descarbonatación sea lo menos violenta posible y posteriormente se eleva la temperatura en forma gradual a 900°C .

Después de la reacción inicial. Se analizaron los productos por medio de difracción de rayos X en un difractómetro Phillips los difractogramas obtenidos se compararon con los datos de referencia de la ASTM . Posterior a la caracterización se formaron pequeñas pastillas por compactación y se oxigenaron en

una mufla a 400°C por 4 horas aproximadamente. Se realizaron medidas de resistividad eléctrica, a bajas temperaturas para conocer la T_c de los óxidos y con esto determinar sus posibles propiedades superconductoras. Adicionalmente se realizaron estudios de microanálisis y de morfología por microscopía electrónica de barrido en las muestras que presentaron superconductividad, para lo que las muestras se recubrieron con una película de carbón.

2.2 OTROS SISTEMAS.

Seguindo la misma técnica anterior se prepararon también otras composiciones con otros óxidos de tierras raras como Yb_2O_3 , Y_2O_3 y La_2O_3 , con el objeto de sintetizar compuestos con relaciones estequiométricas sencillas del tipo BaO_2-CuO_3-X donde X son los óxidos de tierras raras mencionados anteriormente, siendo la finalidad, obtener compuestos que pudieran presentar propiedades superconductoras, así como de mejorar la T_c . También se prepararon varias composiciones usando los óxidos ZrO_2 y TiO_2 con el objetivo anterior.

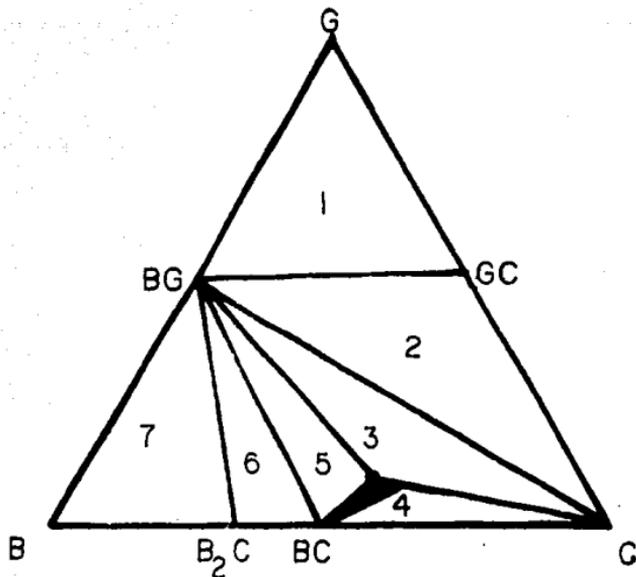
CAPITULO 111

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1. SISTEMA $Gd_2O_3 - BaO - CuO$

Descripción del triángulo de compatibilidad encontrado

El diagrama obtenido es el que se muestra en la fig.18 se observa que esta formado por siete triángulos de compatibilidad . Incluye un óxido complejo ternario de composición $Gd_2Ba_3Cu_6.5O_{18}$ una región de solución sólida , así como diversos óxidos complejos como puede ser observado (Fig. 18) en el lado formado por los los óxidos Gd_2O_3 y CuO se encuentra el óxido binario Gd_2CuO_4 , en la arista $Gd_2O_3 - BaO$ se encuentra el óxido $Ba_2Gd_3O_7$ y finalmente en la arista formada por los óxidos BaO y CuO se encuentran los óxidos Ba_3CuO_2 y Ba_2CuO_3 .



G-Gd₂O₃; B-BaO, C-CuO

NOMENCLATURA.

C	= CuO	GC	= Gd ₂ CuO ₄
G	= Gd ₂ O ₃	BG	= BaGd ₂ O ₄
B	= BaO	BC	= Ba ₂ CuO ₃
BC	= BaCuO ₃	GB ₂ C	= GdBa ₂ Cu ₃ O _{12.5}

Fig.18 Relaciones de compatibilidad propuestas para el sistema Gd₂O₃(G)-BaO(B)-CuO(C). *

3.2 PATRONES DE DIFRACCION USADOS EN LA IDENTIFICACION DE DE LOS COMPUESTOS

3.2.1 reflexiones caracteristicas del BaCuO₂

2

En el presente estudio se obtuvo el patrón de difracción de BaCuO por reacción en estado sólido entre CuO y BaO a 900°C. y presión atmosférica, debido a que es diferente del patrón de difracción obtenido a condiciones de presión.

En la tabla 1 se muestran siete picos principales del patrón de difracción obtenido, y que se utilizó en la identificación de fases.

TABLA 1 Algunos reflexiones principales del patrón de difracción de rayos X obtenido a 880°C. y presión atmosférica de BaCuO₂. d(A) es la distancia interplanar e I/I₀ es la intensidad relativa de las reflexiones características en el patrón de difracción.

<u>d(A)</u>	<u>I/I₀</u>
3.29	22
3.09	77
3.02	77
3.02	100
2.94	60
2.61	24
2.22	26
2.13	21

3.2.2 Reflexiones características del BaGd₂O₄.

De la misma forma el patrón de difracción de rayos X para BaGd₂O₄ está un poco desplazado con respecto al patrón reportado en la ficha A.S.T.M 24-422. En la tabla 2 se presentan las reflexiones principales del patrón de difracción del compuesto BG obtenido y que es con el que se hizo la comparación.

TABLA 2 muestra el patrón de difracción de rayos X del compuesto BaGd₂O₄ obtenido por nosotros. $d(A)$ es la distancia interplanar e I/I_0 es la intensidad relativa de las reflexiones en el patrón de difracción de rayos X de polvos.

<u>d(A).</u>	<u>I/I₀.</u>
3.06	14
3.01	100
2.95	71
2.85	48
2.82	36
2.75	8
2.22	23
2.00	30
1.67	20.

3.3 COMPUESTOS BINARIOS BaO_2 y $BaCuO_2$ (BG Y BC).

En esta sección del trabajo se ha pensado comentar algunos de los problemas que se presentaron en la interpretación de los difractogramas. Uno de los principales problemas que se presentaron fue la semejanza de los patrones de difracción de los óxidos $BaCuO_2$ (BC) y BaO_2 (BG) ambos con red cúbica (12,13) en la siguiente tabla podemos notar la semejanza que existe en los picos de ambos compuestos.

TABLA 3 Muestra la semejanza que existe en las reflexiones de mayor intensidad de los compuestos BG y BC. $d(A)$ representa la distancia interplanar e I/I_0 representa la intensidad relativa de los picos en el patrón de difracción (11 y 13).

<u>BC</u>		<u>BG</u>	
<u>d(A)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>d(A)</u>	<u>I/I₀</u>
3.29	22	3.06	---
3.09	77	3.01	100
3.02	100	2.95	71
2.94	60	2.85	48
2.62	24	2.82	36
2.23	26	2.75	8
2.14	21	2.22	23
		2.00	30
		1.67	20

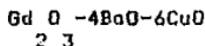
De la tabla 3 puede ser observado que las reflexiones de mayor intensidad ocurren a distancias similares creando la confusión interpretar los patrones, como son las siguientes: el compuesto BG tiene una reflexión característica a $2.82^{\circ}A$ junto a la de $2.85^{\circ}A$, que no se encuentra en $2.94^{\circ}A$ en BC. En BG aparece una reflexión a $2.75^{\circ}A$ que no aparece en BC, la reflexión característica del compuesto BC a $2.94^{\circ}A$ es más intenso que la reflexión a 2.85 que caracteriza al compuesto BG.

3.4 DESCRIPCION DE TRIANGULO DE COMPATIBILIDAD ENCONTRADO Y DE ALGUNOS TRIANGULOS ADYACENTES

A continuación se presenta una descripción del óxido complejo ternario y de algunos de los triángulos que rodean a este compuesto. (Fig. 19).

3.4.1. Compuesto $Gd_2O_3 \cdot CuO$ (123)

El único compuesto observado como se mencionó anteriormente, se preparó con la relación de óxidos siguiente:



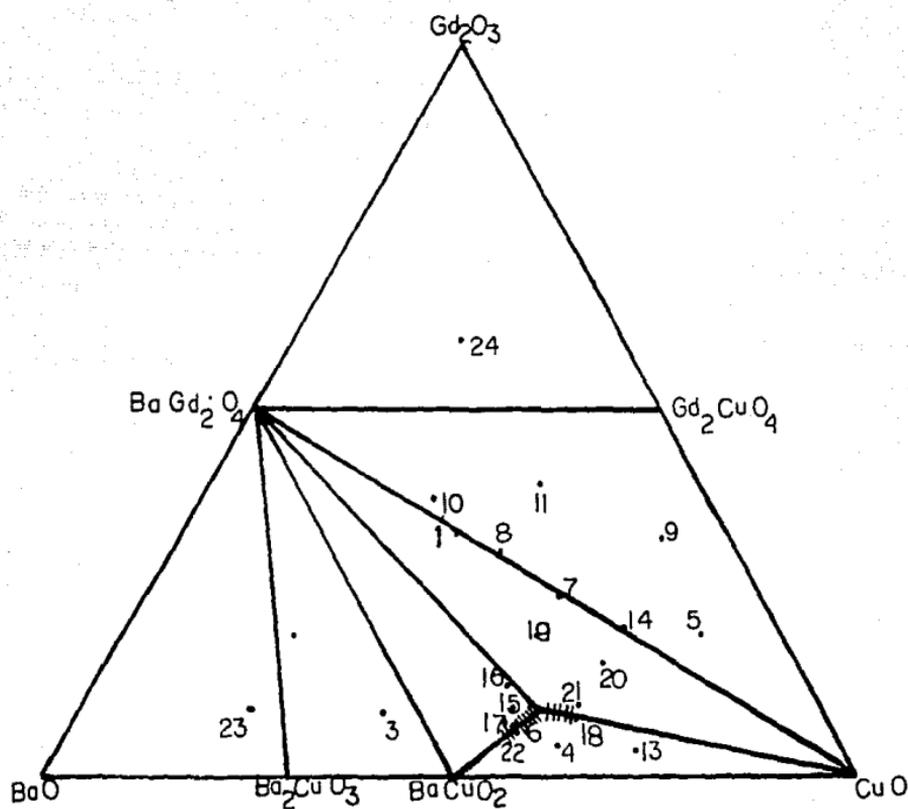


Fig. 19 Composiciones preparadas para obtener el sistema ternario BaO-Gd₂O₃-CuO.

Este compuesto se forma aproximadamente a 900°C., el patrón de difracción fue medido y se muestra en la tabla siguiente (4).

TABLA 4 Patrón de difracción del compuesto
GdBa Cu O
2 3 6.5+

<u>d(Å)</u>	<u>I/I₀</u>
3.86	16
2.73	100
2.32	8
2.33	8
2.23	17
2.01	23
1.94	18
1.92	11.

Este compuesto presenta superconductividad a aproximadamente 90K.

3.4.2 Triángulo $\frac{\text{BaGd O}}{2 \ 4} - \frac{\text{BaCuO}}{2} - \frac{\text{GdBa Cu O}}{2 \ 3 \ 6.5+}$ (BG-BC-123).

Se obtuvo a partir de Gd₂O₃, BaO y CuO preparando una composición (en la relación estequiométrica 10Gd O - 30BaO - 52CuO)
2 3

Este compuesto se forma aproximadamente a 900 °C., el patrón de difracción fue medido y se muestra en la tabla siguiente (4).

TABLA 4 Patrón de difracción del compuesto
 $GdBa_2Cu_3O_{6.5+\epsilon}$

<u>d(Å)</u>	<u>I/I₀</u>
3.86	16
2.73	100
2.32	8
2.33	8
2.23	17
2.01	23
1.94	18
1.92	11.

Este compuesto presenta superconductividad a aproximadamente 90K.

3.4.2 Triángulo $BaO_d \frac{O}{2} - BaCuO_2 - GdBa_2Cu_3O_{6.5+\epsilon}$ (BG-BC-123).

Se obtuvo a partir de Gd_2O_3 , BaO y CuO preparando una composición (en la relación estequiométrica $10Gd_2O_3 - 38BaO - 52CuO$)
 2 3

en esta muestra se identificaron los compuestos BG-BC-123 .El patrón de difracción se muestra en la figura 20, etiquetado como composición 15. En un principio se pensó que se tenía la línea BC-123 (debido a la semejanza de BG y BC como se menciona anteriormente). El resultado anterior se comprobó por otros caminos diferentes , uno de los cuales fue preparando un compuesto a partir de GC y BC (en la relación estequiométrica GB-3BC) .El resultado que se obtuvo fue la línea BG-123 , que demuestra la existencia de este triángulo. Otras composiciones dieron resultados similares.

3.4.3 Triángulo $\frac{BaGdO}{2\ 4} - \frac{CuO}{-} - \frac{GdBa\ Cu\ O}{2\ 3\ 6.5\ +\ 6}$ (BG-C-123).

Se prepararon varias composiciones seguidas de reacción en estado sólido a 900 °C . La fig . 20 (composición 19) muestra el patrón de difracción que indica las reflexiones características de BG , 123 y C que definen a este triángulo. Esta composición fue preparada con la relación de óxidos siguiente

$$\frac{2GdO}{2\ 3} - 3BaO - 5CuO.$$

Para comprobar este triángulo se prepararon varias composiciones más obteniéndose resultados similares , algunas de ellas se muestran a continuación:

<u>Composición</u>	<u>Fases reaccionantes</u>	<u>Fases obtenidas</u>
20	$4\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6\text{BaO} + 15\text{CuO}$	$\text{BaGd}_2\text{O}_7 + \text{CuO} + 1/2(\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO} + 6\text{CuO})$
21	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO} + 6\text{CuO}$	$\text{BaGd}_2\text{O}_7 + \text{CuO} + 12\text{C}$

Algunas otras se muestran en la figura 19. De aquí se observa que se obtiene el mismo resultado de equilibrio usando diferentes composiciones.

3.4.4. TRIANGULO BaCuO - CuO - GdBa₂Cu₃O_{6.5} + c (BC-C-123)
Y REGION DE SOLUCION SOLIDA.

3.4.4.1. TRIANGULO BaCuO - CuO - GdBa₂Cu₃O_{6.5} + c (BC-C-123).

Se prepararon varias composiciones. En la figura 20 se muestra el difractograma característico de la composición 4 (de estequiometría $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 7\text{BaO} - 12\text{CuO}$).

Los óxidos que se pueden observar en este patrón son los que forman los vértices del triángulo de compatibilidad o sea BC, 123 y C. Otras composiciones preparadas arrojaron resultados similares. Algunas de ellas se muestran a continuación:

<u>Composición.</u>	<u>Fases reaccionantes.</u>	<u>Fases obtenidas.</u>
13	$4\text{Gd}_2\text{O}_3 + 26\text{BaO} + 7\text{CuO}$	$\text{BaCuO} + \text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO} + 6\text{CuO}$
	2 3	2 3
		+ CuO (trazas).

(Fig. 19).

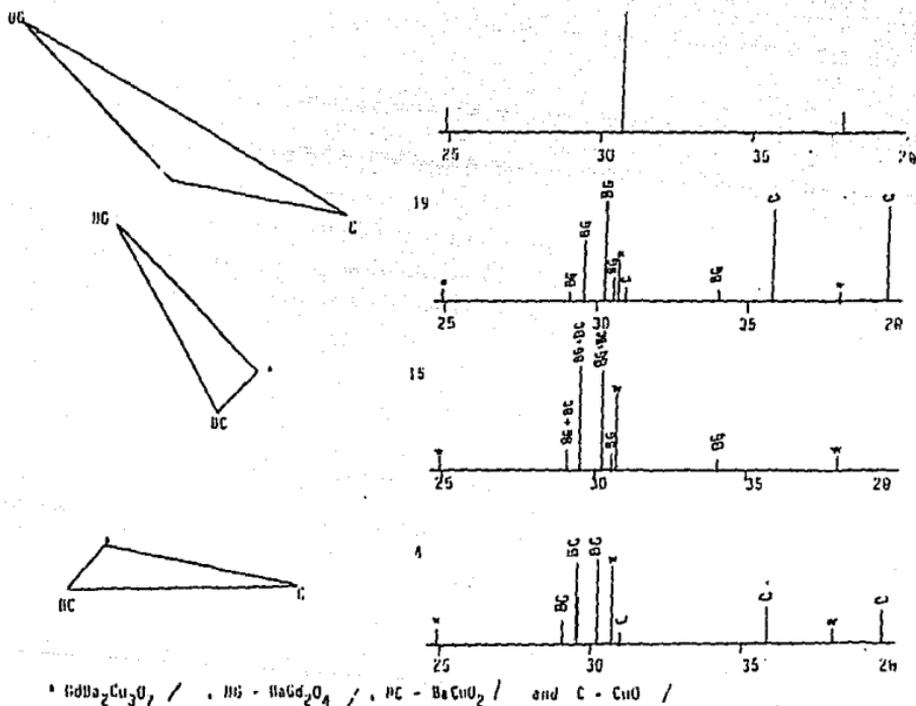


Fig. 30 Patrones de difracción de rayos X donde se observan reflexiones características de BG y BC.

3.4.4.2 Región de solución sólida.

La figura 21 muestra el patrón de difracción característico de varias composiciones indicando la región de solución sólida. En esta figura se observa la disolución del óxido de cobre, por el compuesto $GdBaCuO_{2.36.5\pm\epsilon}$, en la composición 6 apenas aparecen las reflexiones características del cobre, esto nos indica que esta composición está dentro de la región de solución sólida. En la composición 4 los picos característicos del óxido de cobre comienzan a ser notorios lo que es una clara indicación de que la región de solución sólida se encuentra entre estas dos composiciones. Debido a la incertidumbre del lugar donde se encuentra este punto, se preparó otra composición a partir de los óxidos $GdBaCuO_{2.36.5\pm\epsilon}$ y CuO ($GdBaCuO_{2.36.5\pm\epsilon} - 0.6CuO$), esta composición está etiquetada como composición 18 y corresponde con su patrón de difracción con el del compuesto $GdBaCuO_{2.36.5\pm\epsilon}$. Con este resultado se puede inferir que la frontera de la solución sólida se encuentra entre las composiciones 6 y 18. No obstante esta más cercana a la composición 18, por consiguiente se determina la extensión de la solución sólida comenzando en el compuesto $GdBaCuO_{2.36.5\pm\epsilon}$ y terminando aproximadamente en la composición 18. en este diagrama de fases preliminar.

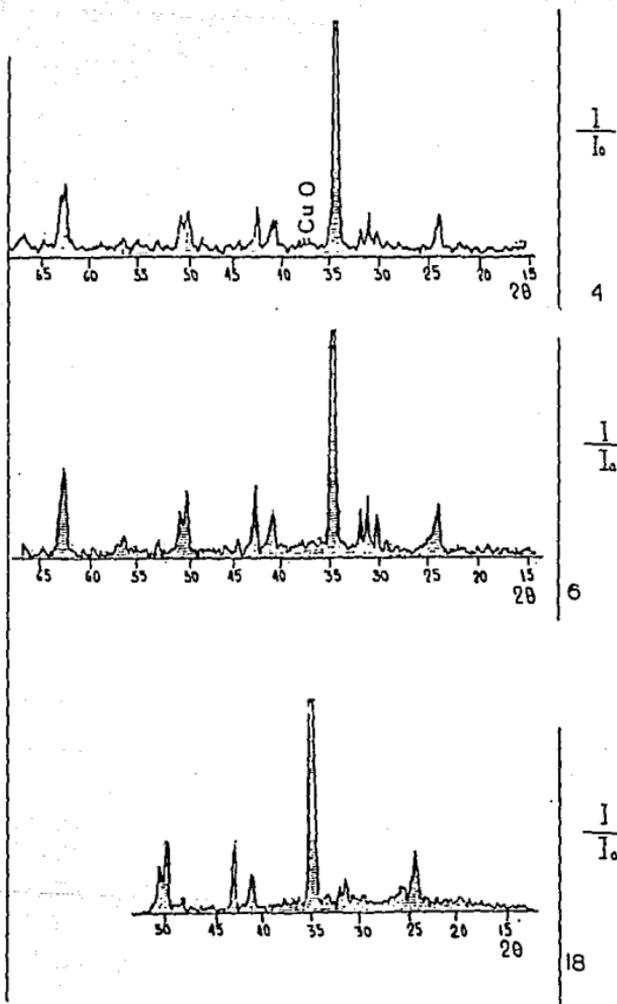


Fig. 21 Patrones de difracción que definen la región de solución sólida. Se muestran las reflexiones del cobre en la composición 4.

3.4.5 Triángulo $\text{BaO} - \text{BaGd}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (B-BG-B₂C).

Anteriormente se puso de manifiesto que el compuesto $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (B₂C) estaba en controversia debido a que algunos autores (11) reportaban su existencia, condicionada a una rápida descomposición mientras que otros la negaban nosotros lo consideramos en nuestro diagrama de fases preliminar y preparamos una composición de estequiometría $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 7\text{BaO} - 2\text{CuO}$ etiquetada con el número 23 y después de ponerla a reaccionar se obtuvo el patrón de difracción mostrada en la figura 22 y que corresponde a la del compuesto B₂C. Con este resultado se confirma la existencia del, Triángulo B-BG-B₂C.

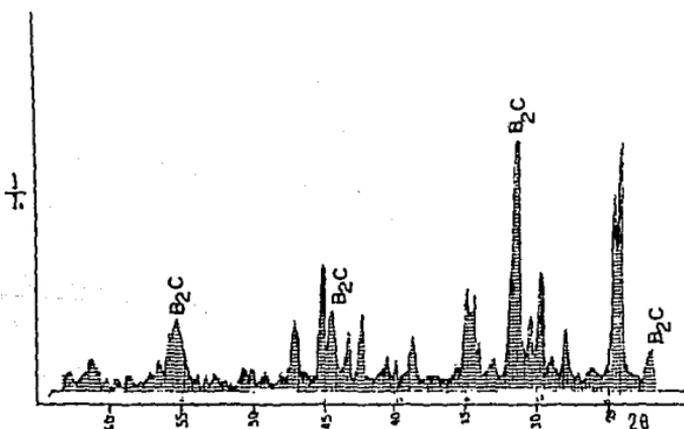


Fig. 22 Patrón de difracción de rayos X de la composición 23, que define el triángulo B-BG-B₂C.

3.4.6 RESULTADOS USANDO OTROS OXIDOS DIFERENTES A Gd_2O_3

Se estudiaron las relaciones de compatibilidad en el sistema X-Ba-Cu-O donde X representa un componente formado por una tierra rara , una asociación de tierras raras ,ZrO₂ y TiO₂ con el objetivo de establecer e identificar aquellas fases que pudiesen presentar superconductividad.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación en las tablas 5 , 6 y 7 . Como puede ser observado de la tabla 5 , para las diferentes composiciones preparadas en el sistema Z-B-C , únicamente se obtuvieron combinaciones de óxidos binarios.

Lo mismo se observa en la tabla 6 para los compuestos del sistema T-B-C .En el sistema X-B-C-O se obtuvieron los 4 compuestos mostrados en la tabla 7 de los cuales el segundo compuesto presenta superconductividad,La Tc que presenta es de 67K . estos compuestos son isoestructurales con el YBa₂Cu₃O₇ .
(13) las otras composiciones no mostraron superconductividad.

TABLA 5 Algunos compuestos obtenidos en el sistema BaO-CuO-ZrO₂.

COMPOSICION	CANTIDADES ESTEQUIOMETRICAS.			FASES OBTENIDAS	SC*
	Z	B	C		
1	1	1	1	BZ+C	No.
2	1	2	3	BZ+C	No.

TABLA 5 Sigue.

3	5	11	4	BZ+B Z +BC 3 2	No.
4	5	2	3	BZ+C+Z	No.
5	1	7	2	B Z+BC+B 2	No.
6	1	-	2	Z+BC	No.

Sc* superconductor.

TABLA 6 .- Algunos compuestos obtenidos en el sistema BaO-CuO-TiO₂.

	COMPOSICION CANTIDADES ESTEQUIOMETRICAS.			FASES OBTENIDAS	SC*.
	TiO ₂	BaO	CuO		
1	1	1	1	BT+C	No
2	1	2	3	B T+C+BC 2	No.

TABLA 7 Algunas fases obtenidas en el sistema X-B-C donde X=Gd O , Y O , Yb O y La O .
 $\begin{matrix} 2 & 3 & & 2 & 3 & & 2 & 3 & & 2 & 3 \end{matrix}$

	COMPOSICION CANTIDADES ESTEQUIOMETRICAS.						FASES OBTENIDAS.	SC*	Tc.
	G	Yb	Y	L	B	C			
1	1/3	1/3	1/3	-	2	3	1/3(G, Y, B)B C ²	No	-
2	1/2	-	-	1/2	2	3	1/2(G, L)B C ^{2 3}	Si	67K
3	1/3	1/3	1/3	-	2	3	1/3(G, Yb, Y)B C ^{2 3}	No	-
4	1/3	-	1/3	1/3	2	3	1/3(G, L, Y)B C ^{2 3}	No	-

3.4.7 RESISTENCIA ELECTRICA.

Se midió la resistencia eléctrica (Fig. 23) obteniendose el gráfico resistencia eléctrica vs. temperatura de varias composiciones que presentaron superconductividad.

El hecho que algunas composiciones (6,16 21)tengan una Tc.menor se puede explicar desde diversos puntos de vista , desde el punto de vista de la teoría de los superconductores se puede decir que esta disminución en la Tc se debe a que les falta oxigenación a las muestras (15) esto debido al fenómeno físico conocido como percolación (Ver efecto tunel en la primera parte).

Posiblemente esta disminución en la Tc puede ser atribuida también al hecho de que el óxido complejo 123 esté presente

en menor concentración. Observando la composición 6 (Fig. 19) podemos notar que esta en la línea de unión 123-BC , hecho que concuerda con el patrón de difracción de rayos X en el que son obtenidas las fases 123 y BC. Para esta composición la T_c obtenida es de 78K como puede ser observado (Fig.23), esta temperatura es menor que la T_c del compuesto 123 que es de 90K la disminución puede deberse a que compuesto 123 no este completamente puro.

Las composiciones 16 y 21 son casos similares. Sin embargo en la última composición, las impurezas son BG y C ya que esta composición esta en el triángulo de compatibilidad BG-123-CuO. Las T_c para estas composiciones son 34K y 54K respectivamente.

En el caso de la región de solución sólida (22,6, Área) se esta en presencia de 123 disolviendo a CuO en estas composiciones la T_c es de 87K , temperatura un poco menor que la del compuesto 123 en estado puro, sin embargo esta disminución de temperatura es muy pequeña .(esto puede ser atribuido a inhomogeneidades del material, al formar la pastilla que se va a medir, debido a la poca cantidad de muestra).

Este hecho es significativo en el caso de que este superconductor se hubiese tenido que producir en gran escala , ya que para fabricarlo no se tendría que recurrir a una composición exacta , sino trabajar en una área de solución sólida sin que la T_c disminuya sensiblemente.

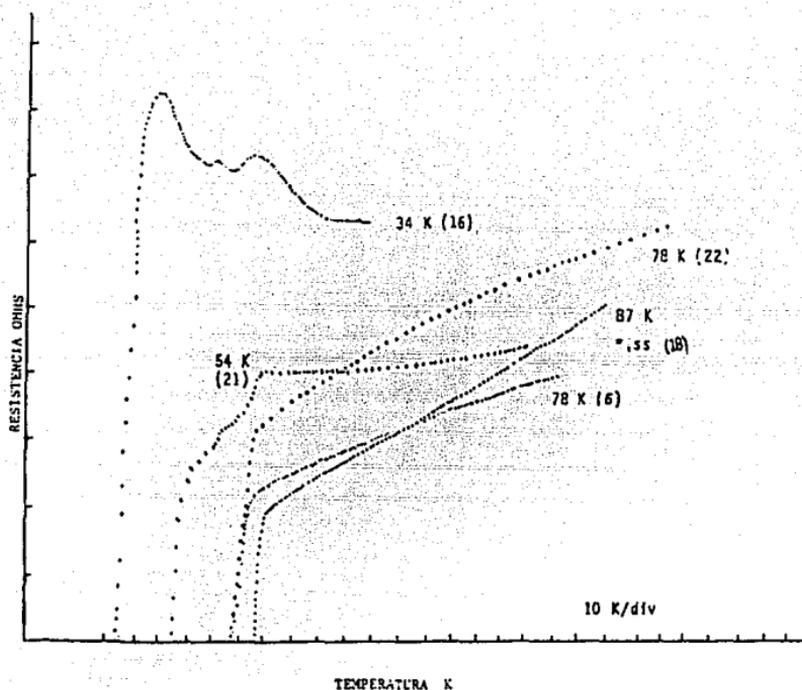


Fig. 23 Gráfico resistividad vs, temperatura de algunos compuestos que presentaron superconductividad en el sistema B-G-C.

3.4.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Se obtuvieron micrografías con la técnica de microscopía electrónica de barrido, con objeto de identificar y confirmar las fases preparadas, así como estudiar la morfología de las diferentes fases superconductoras.

Para mostrar que la composición nominal de las muestra es la composición real, se efectuó un microanálisis, por medio de la microsonda, los datos obtenidos al utilizar la K del Ba, Cu, Gd, y E mostraron que la composición en la superficie es uniforme y sus promedios están dados en la tabla B

TABLA (B) Composición nominal y la composición real obtenida por microanálisis en una microsonda.

Muestra	Z	Ba	Cu	Gd	Yb
GdBa Cu O 2 3 6.5	W	43.42	32.55	24.05	0
	at	34.21	52.22	15.57	0
Gd Yb Cu O 0.5 0.5 3 6.5	W	49.89	38.61	10.17	13.14
	at	32.30	53.42	5.02	7.62.

Puesto que las propiedades mecánicas , son determinadas por la morfología de la superficie del material, se investigó también esta propiedad , encontrándose superficies homogéneas en las muestras estudiados , (Fig. 24) .

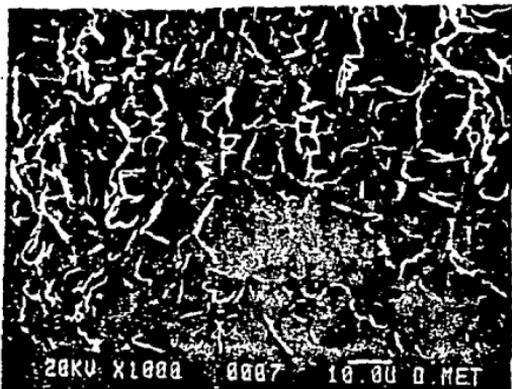


Fig. 24 Imagen de conjunto de microscopía de barrido de la muestra Gd Yb Cu O .
0.5 0.5 3 6.5+2

CONCLUSIONES.

1. Se obtuvieron 7 triángulos de compatibilidad en el sistema $Gd_2O_3-BaO-CuO$, una área de solución sólida, y un óxido ternario de composición $Gd_2Ba_3Cu_{6.5+E}O_{23}$ el cual presentó propiedades superconductoras con T_c 90K.

2. Se prepararon 6 composiciones diferentes en el sistema $BaO-CuO-ZrO_2$ obteniendo mezclas de fases, en las cuales sobresalen los óxidos ternarios $Ba_3Zr_2O_7$, $Ba_2Zr_2O_4$ y $Ba_3Zr_2O_7$ estos óxidos no presentaron superconductividad.

3. Se presentaron 2 composiciones en el sistema $BaO-CuO-TiO_2$, obteniendo mezclas de fases en las cuales existen los óxidos binarios $BaTiO_3$, $BaCuO_2$ y Ba_2TiO_4 estas mezclas no presentaron superconductividad.

4. Se prepararon 4 composiciones en el sistema $X-Ba_2-CuO_3$ donde $X=Gd_2O_3, Yb_2O_3-La_2O_3, Y_2O_3$ obteniendo 4 óxidos complejos ternarios de los cuales el compuesto $\frac{1}{2}(G,L)Ba_2Cu_3O_7$ presentó propiedades superconductoras, la T_c obtenida fue de 67 K.

5. Al medir la T_c en algunas de las composiciones en el sistema $Gd_2O_3-BaO-CuO$ se notó una disminución en la T_c de algunos de los 2 3

compuestos con respecto a la de óxido ternario puro. Esto puede ser debido a una oxigenación deficiente o posiblemente a que el compuesto superconductor se encuentra mezclado con otros óxidos. No se notó una disminución apreciable en la T_c en la región de solución sólida.

6. Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido, se encontró que las superficies son homogéneas y que las composiciones sí corresponden con las de las muestras preparadas.

7. Se ahorra trabajo al sintetizar nuevos compuestos en el sistema en cuestión, debido a que una vez que se conoce el triángulo de compatibilidad en una composición determinada no tiene sentido sintetizar algún compuesto que de antemano sabemos nunca se va a obtener.

BIBLIOGRAFIA.

1. J.G Bednorz and K.A.Müller.
Z.Phys. B -condensed Matter 64 , 189 (1986).
2. A.C. Rose-Innes and E.H Rhoderick.
Introduction To Superconductivity. Pergamon Press 2 Ed.
(1978).
3. D.C Jhonston , H. Prakash W.D , and R.Viswanathan. Mat.
Res.Bull 8 (1973) 777.
4. A.W.Sleight , J.L.Gillson and F.E. Bierstend.
Solid State Comm. 17 (1957) 27.
5. C.Michel.
Rev.Chimie Mineral 21 (1984) 407.
6. S.Tanaka et Al.
Journal Appl. Physics Letts. REceived Nov. 22 1986.
7. C.W Chu , P.H.Hor , R.L.Meng.
Extended Abstracts,High Temperature Superconductors. Material
Research Society . D.W Gubster and A.N Schluter EA-11 (1987).
8. James E Huheey.
Inorganic Chemistry Estructure and Reactivity principles
Harper and Row Publishers Inc. New York 2 Ed. (1978) 110-117.
9. Ma. de Lourdes Chávez G.
Tesis Maestria UNAM (1988).
- 10.R.W West.
Solid state Chemistry and its aplications. John Willey and
Sons. .
- 11.R.S.Roth , K.L Davis and J.R Denny.
Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System Ba-Y-Cu-O.
Advanced Ceramic materials.Vol 2 (303) 1987.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

12. Migeon H. Et al.
Rev. Chimie. Mineral 13 (440) 1967
13. Barry and Roy.
J. inorg. Nucl. Chem. 29 (1967).
14. Gooden and Mc Carthy.
The pennsylvania state University (1971).
15. T.H Geballe et Al.
Oxigen Doping of the High Tc. Superconducting. Extended
Abstracts .High Temperature Superconductors. D.U Gubster and
M. Schluter EA11 (1987) 65.
16. G. Wuang et al. (submitted J. Solid State Chem. Lett., 1987).
17. R.C Evans. An Introduction To Crystal Chemistry. Cambridge
press. 2 Ed. Reprinted 1978.