

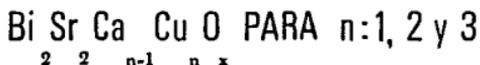
61
22



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DEFICIENCIA DE OXIGENO EN CERAMICOS
SUPERCONDUCTORES



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

LUIS ALFONSO SALINAS PEÑA

MEXICO, D. F.

1991

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.

INDICE

Prólogo	iv
Introducción	1
Capítulo I	
<i>Algunos Antecedentes de los Superconductores de Alta Temperatura</i>	
1.1 Antecedentes históricos	5
1.2 Estado superconductor (Efecto Meissner)	7
1.3 Superconductor (Concepto)	9
1.4 Entropía del estado superconductor	10
1.5 Modelos para el estado superconductor	10
1.6 La teoría BCS	13
1.7 Clasificación de los superconductores	14
1.8 Superconductividad en sistemas metálicos	16
1.9 Los nuevos superconductores (óxidos superconductores)	18
1.10 Estructura cristalina de los superconductores de alta temperatura	19
1.11 En la búsqueda de nuevos superconductores	22
1.12 Deficiencia de oxígeno en óxidos superconductores	23
Capítulo II	
<i>Desarrollo Experimental</i>	
II.1 Introducción	26
II.2 Preparación de las muestras	26
II.3 Técnica de Difracción de Rayos X	30
II.4 Técnica de Conductividad Baja Temperatura	41
II.5 Técnicas Instrumentales de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (ATG)	43

Capítulo III

Resultados Experimentales

III.1	Introducción	46
III.2	Caracterización de la fase de 10 K del sistema superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O (2201) de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por:	
	a) Difracción de Rayos X	46
	b) Análisis Térmico Diferencial (ATG) y Análisis Termogravimétrico (ATG)	58
	c) Conductividad de Baja Temperatura	60

Capítulo IV

Caracterización de las Fases de 80 y 110 K del Sistema Superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O

IV.1	Introducción	65
IV.2	Caracterización de la fase de 80 K del sistema superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O	72
IV.3	Caracterización de la fase de 110 K del sistema superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O	79

Capítulo V

Análisis de Resultados

V.1	Identificación de las fases superconductoras	90
V.2	Comparación de resultados	91

Capítulo VI

Conclusiones	97
---------------------	-----------

Literatura citada	98
--------------------------	-----------

He cometido el peor de los pecados que el hombre puede cometer, no he sido feliz, que las glaciadas del atvoda me arrastren y me piendan despiadados.

Jorge Luis Borges

Prólogo

Esta tesis se basa en el trabajo experimental que desarrollamos en el Laboratorio de Superconductores y Magnetismo del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México sobre el tema: Deficiencia de Oxígeno en cerámicos superconductores $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ para $n=1$; para las fases con $n=2$ y 3, los resultados fueron obtenidos de la literatura específica del tema.

La tesis se inicia con una sección introductoria. La obra es fundamentalmente un reporte de los resultados obtenidos al desarrollar el siguiente objetivo: Analizar el comportamiento de las propiedades físicas y químicas de los materiales cerámicos $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ debido a la deficiencia en el contenido de oxígeno. Esperamos que su alcance sea lo suficientemente amplio y la exposición de los aspectos fundamentales lo suficientemente detallada para que también sirva como obra de consulta al lector interesado en el área de Investigación de estos materiales, que sin duda tendrán una evolución muy promisoría en su desarrollo tecnológico; y en el caso de nuestro país se cuenta con suficientes recursos materiales.

En vista de que es necesario situarnos en un marco teórico e histórico y que únicamente se trabajó experimentalmente el compuesto cerámico $Bi_2Sr_2CuO_x$, se incluyeron los capítulos sobre los antecedentes de los superconductores de alta temperatura y la caracterización de los compuestos cerámicos superconductores $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ para $n=2$ y 3. Sin embargo, cabe señalar que con

sobre estos temas, ya que sólo se trata de breves ensayos introductorios, pero el lector interesado podrá consultar la amplia bibliografía que se encuentra al final de la obra. Desde luego a través del escrito vemos la importancia que tiene la deficiencia de oxígeno en el comportamiento de las cerámicas $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$; pero para apreciar debidamente su importancia es necesario continuar estudiándolas a fondo.

En el transcurso de la tesis los temas se presentan desde el punto de vista físico. En la sección introductoria se menciona el motivo y la importancia del presente trabajo. En el capítulo I se estudian los conceptos y modelos físicos que tienen una importancia central en la física de los superconductores. En el capítulo II se presenta el desarrollo experimental en el cual se consideran todos los instrumentos, aparatos y técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización del compuesto $Bi_2Sr_2CuO_x$. En el capítulo III se presentan los resultados experimentales. En el capítulo IV se caracterizan las fases de 80 y 110 K de acuerdo con la literatura citada. Finalmente en los capítulos V y VI se comparan los resultados y se emiten las conclusiones.

Es conveniente hacer notar que la agresividad química del bismuto nos impidió ir mucho más allá de lo que se puede lograr con un enfoque cualitativo, sin recurrir realmente a detectar y cuantificar la deficiencia de oxígeno.

Agradezco al Dr. José Gpe. Pérez Ramírez la oportunidad de formarme bajo su dirección, gracias a su paciencia, a sus enseñanzas, comentarios, observaciones y sugerencias; también por la libertad proporcionada en todas las actividades desarrolladas, hechos que me permitieron mirar una luz en la oscuridad de mi vida...

Doy las gracias a mi hermana Luz María por el apoyo económico brindado durante la realización de este trabajo.

Quisiera dar las gracias de manera específica al Dr. Eligio Orozco Mendoza por sus consejos, enseñanzas, sugerencias y las facilidades otorgadas en el uso de los laboratorios que se encuentran bajo su responsabilidad. Al Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla del Laboratorio de Rayos X de la Escuela Superior de

Física y Matemáticas del I.P.N., por sus consejos, comentarios, sugerencias y por la ayuda técnica proporcionada en el uso y manejo del Difractómetro SIEMENS DS00. Al M. en C. Amado García Ruiz por su interés en que concluyera mi carrera al invitarme a colaborar en el laboratorio, además de sus comentarios y sugerencias que me permitieron dar una mejor calidad a este trabajo.

Gracias a la colaboración de la Maestra Margarita Portilla y de la Quím. Ana María Guzmán de la Facultad de Química, del Fís. Raúl Montiel Sánchez del Laboratorio de Polímeros de la UAM-IZTAPALAPA por los estudios del ATG y ATD. También gracias a la colaboración de los Dres: Enrique Camarillo García, Julio Rubio de Oca y Roberto Escudero Derat quien me facilitó sus trabajos publicados, además de autorizarme a emplearlos. A los Sres. Juan Luis Aguilar, Edilberto Hernández Juárez, Antonio Morales Espino y Alfredo Sánchez por su valiosa colaboración para la mejor presentación de este trabajo. Y a los miembros del jurado, Doctores: Roberto Escudero Derat, David Ríos Jara, Eduardo Carrillo Hoyo, Eligio Orozco Mendoza y José Gpe. Pérez Ramírez por leer, corregir y evaluar el presente documento.

Gracias al Instituto de Física (IFUNAM) y a las personas que en él laboran por permitirme usar sus instalaciones y a Petróleos Mexicanos (PEMEX) por el apoyo brindado al Programa Universitario de Superconductores de Alta Temperatura (FUSCAT) en el cual estuvo inscrito este trabajo.

Por último no me puedo acordar de todas las personas que participaron en la consecución de este trabajo, pero estoy profundamente agradecido con cada una de ellas. También expreso mi gratitud a mi amigo el Ing. Lauro Bucio Galindo por su inapreciable colaboración.

Nada aprende mejor el hombre, que lo que aprende por sí mismo; lo que le exige un esfuerzo personal de búsqueda y de asimilación...

Sólo vive el que sabe.

Baltazar Fracián

INTRODUCCION

La superconductividad podría ser uno de los descubrimientos más relevantes de nuestro siglo gracias a las posibilidades tecnológicas que presenta este fenómeno y a que es capaz de modificar la relación Ciencia->Sociedad. Las posibles aplicaciones de este fenómeno son muy amplias y se clasifican en tres tipos: la generación de campos magnéticos intensos, la fabricación de cables para transporte de energía eléctrica y la fabricación de sistemas de transportes masivos levitados; esto es, vehículos que flotan sobre sus rieles sin tener fricción con ellos; haciendo factible lograr velocidades semejantes a la de los aeroplanos [1].

El descubrimiento de la superconductividad se remonta a principios de siglo (1911), debido a Kamerling Onnes quien logró licuar el helio, con lo cual estudió las propiedades de transporte a baja temperatura de metales. En 1957 se dio una explicación del fenómeno en superconductores convencionales; cuando Bardeen, Cooper y Schrieffer enunciaron su teoría conocida como BCS [2]. En ese mismo año Matthias, quien fuera un personaje de la superconductividad de las últimas décadas, estableció una de las reglas básicas para buscar superconductividad a mayores temperaturas: "La superconductividad sólo ocurre en sistemas metálicos". Y precisamente hubo que hacer lo contrario, explorar en las cerámicas que no son sistemas metálicos [3]. No obstante el gran éxito de la teoría BCS sobre la superconductividad en metales, la cual supone una interacción *fonón-electrón* como el

mecanismo que origina la superconductividad; existe hoy un consenso general entre los físicos teóricos y experimentales de que es otro el mecanismo que explica la superconductividad de alta temperatura [5].

La investigación de las propiedades de los superconductores de alta temperatura (>20 K) aumentó a partir de 1986 con el anuncio de Bednorz y Müller de la posible alta temperatura en el sistema químico Ba-La-Cu-O con estructura derivada de las perovskitas, y con temperaturas de transición al estado superconductor mayores a 30 K [20]; esto estimuló un esfuerzo enorme en la investigación de las propiedades de esta clase de cerámicas, lográndose la primera culminación en enero de 1987 cuando se encuentra el óxido $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ cuya temperatura al estado superconductor es de 91 K, temperatura que es más alta que la temperatura del nitrógeno líquido (elemento abundante en la atmósfera terrestre). Por lo que la investigación para altas temperaturas, sobre todo en el compuesto $YBa_2Cu_3O_x$ conocido como -123- con estructura de perovskita deficiente de oxígeno se hizo más extensa [6].

Michel et al. [7] y Akimitsu et al. [8] trabajando independientemente descubrieron el óxido superconductor del sistema Bi-Sr-Cu-O con una temperatura media de transición superconductor $T_c=10$ K.

Investigando otras clases de óxidos que no incluyeran tierras raras H.Maeda et al. a finales de 1987 hallaron otro nuevo óxido con temperatura de transición al estado superconductor de 110 K basado en el sistema cerámico Bi-Sr-Ca-Cu-O.

J. M Tarascon et al. [10] descubrieron una nueva fase superconductor en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O con una temperatura de transición superconductor de 85 K con la composición estequiométrica $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_{16}$ conocida como (4334).

Considerando que no existía hasta el momento de iniciar este trabajo un estudio sistemático del comportamiento del oxígeno en la fase de 10 K (2201) para el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, nos interesamos en llevarlo a cabo siguiendo la información con que se contaba en ese momento, tratando de reproducir los resultados que se reportan y utilizando las técnicas mencionadas.

En este trabajo discutimos la importancia del contenido de

oxígeno en el comportamiento superconductor del sistema $\text{Bi}_2\text{-Sr}_2\text{-Ca}_{n-1}\text{-Cu}_n\text{-O}_y$, habiendo trabajado experimentalmente el sistema cerámico básico $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. Al término de la investigación concluimos que el contenido de oxígeno en las muestras del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O es crucial en la obtención de la temperatura de transición superconductor (Tc), aunque no es el mismo en todas las fases.

También uno de nuestros objetivos fue tratar de incrementar la temperatura de transición superconductor del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$, considerando que este compuesto es la base de muchos sistemas con superconductividad de alta temperatura. Supusimos que modificando las diversas técnicas de preparación de las muestras, y teniendo un esmerado cuidado en el tratamiento de las mismas podríamos lograr nuestro objetivo; pero esto no fue posible, sólo pudimos obtener temperaturas máximas de transición superconductor del orden de 22 K, para temperaturas menores fue imposible detectarlas debido a las limitaciones del equipo disponible. Es de suponerse que se hubiesen obtenido de contarse con el equipo; ya que publicaciones recientes [8,10,11] muestran gráficas en las cuales se exhibe un comportamiento semiconductor en las muestras hasta los 8 K, sin embargo a partir de allí las muestras tienen un comportamiento metálico o superconductor entre 4 y 7 K.

Los materiales fueron caracterizados por difracción de Rayos X, análisis térmico diferencial, termogravimetría y por conductividad eléctrica de baja temperatura. Como resultado de la investigación se observa que sus propiedades físicas y químicas cambian con el tratamiento térmico y dependen fuertemente de su contenido de oxígeno. Las muestras deficientes de oxígeno tienen un comportamiento semiconductor y no muestran indicios de superconductividad. Si éstas son oxigenadas tienen un comportamiento metálico, siendo además superconductoras.

De acuerdo con nuestros resultados y con los resultados publicados en el caso de las fases de 10 y 110 K un incremento en el contenido de oxígeno propicia una mayor temperatura de transición superconductor. Sin embargo, en el caso de la fase de 80 K se observa un mecanismo diferente, ya que un incremento en el contenido de oxígeno propicia una menor temperatura de transición superconductor.

Sin duda es necesario continuar investigando el rol que tiene el oxígeno en todas las cerámicas superconductoras, ya que esto nos conducirá a entender el o los mecanismos que producen la superconductividad en estos y otros materiales, después de todo lo importante en este caso es hallar un modelo que nos permita predecir el comportamiento de los materiales.

*La superconductividad es un estado cuántico
sobre una escala macroscópica.*

Fritz London

CAPITULO I

ALGUNOS ANTECEDENTES DE LOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA

(BREVE RESUMEN)

I.1 Antecedentes históricos

La superconductividad no es un fenómeno nuevo; fue descubierto en Holanda en 1911, por el físico Heike Kamerling Onnes al enfriar metales por debajo de los 4 K. Para lograr estas temperaturas, es necesario colocar las muestras en contacto con helio líquido, un elemento difícil de aislar y que requiere de procesos elaborados para mantenerlo en su fase líquida. En un experimento más sensible que utilizaba una persistente corriente inducida en un aro de alambre superconductor, Kamerling Onnes estimó que la resistencia en el estado superconductor era cuando mucho 10^{-12} de la resistencia en el estado normal. Más recientemente en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, se encontró que una corriente inducida de varios cientos de amperios en un anillo de plomo superconductor no mostraba cambio alguno en la intensidad de la corriente durante un periodo de por lo menos cinco años; esto es una fuerte evidencia de que la resistencia en el estado superconductor es en efecto cero. Los primeros experimentos abrieron todo un campo de esfuerzos para tratar de

caracterizar el nuevo efecto. Se encontró que por lo menos 22 elementos y cientos de aleaciones y de compuestos intermetálicos son superconductores con temperaturas de transición que varían desde 1 K hasta 18 K para el compuesto Nb₃Sn. La temperatura de transición ó crítica (T_c), es aquella en que tiene lugar la transición del estado normal al estado superconductor y es característica del material particular que se considera; al llegar a la temperatura crítica donde se inicia la transición superconductor (y por arriba de ella) la superconductividad desaparecerá completamente. Otra forma de destruir el estado superconductor es haciendo pasar una *densidad de corriente eléctrica* (J_c) por arriba de un cierto valor crítico lo suficientemente grande como para impedir que los electrones interactúen -efectivamente-. Si la densidad de corriente está por abajo de J_c la superconductividad no se destruye, pero el valor de T_c disminuye. La temperatura crítica depende tanto de la pureza química como de la preparación de la muestra que se ensaya.

Si se aplica un campo magnético suficientemente grande en forma paralela a un alambre superconductor se verá que la muestra se vuelve normal, la magnitud del campo que origina la transición depende tanto del material como de la temperatura y se llama campo crítico (H_c). La gráfica de temperatura-campo que puede hacerse tiene esencialmente la misma importancia termodinámica que el diagrama de temperatura-presión para transiciones de fase ordinarias y la curva misma puede considerarse como el límite de fase entre los estados termodinámicos normal y superconductor. La forma de esta curva es generalmente parabólica y está dada en una buena aproximación por la ecuación

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

donde H_c es el campo crítico, T es la temperatura absoluta de observación y T_c y H₀ representan las características de la muestra (temperatura crítica para el campo cero y campo crítico para la temperatura absoluta cero) [1,2,3,4].

I.2 Estado superconductor (Efecto Meissner)

En los inicios del estudio de la superconductividad, la aplicación de las ecuaciones de Maxwell a un conductor perfecto condujeron a la conclusión de que la variación de la inducción magnética en el interior de un superconductor con respecto al tiempo debería ser cero. Por lo tanto, dependiendo de que la muestra se enfriara hasta la temperatura de transición, o por debajo de ésta, en presencia o en ausencia de un campo magnético aplicado, el flujo magnético debería desviarse o excluirse. Esta idea se creyó tan firmemente que no fue sino hasta 1933 cuando W. Meissner y R. Ochsenfeld la ensayaron primero experimentalmente. Los resultados de sus experimentos demostraron que la hipótesis es falsa y que en todos los casos, independientemente de que la muestra se enfriara en un campo magnético o fuera de él, la inducción magnética de un superconductor es cero. Y ésta es una de las propiedades más importantes del estado superconductor y se conoce como *Efecto Meissner*, llamado así en honor de uno de sus descubridores; un enunciado esencialmente equivalente es que bajo ciertas circunstancias, un superconductor puede ser perfectamente diamagnético, esto es, cuando un material superconductor se introduce en una región donde existe un campo magnético, las líneas de campo se deforman para evitar la penetración en el material. Si el superconductor tiene forma de anillo y repentinamente se elimina el campo magnético, el flujo de campo que atraviesa el hueco del anillo queda *atrapado* como se muestra en la Figura 1-1. Este flujo se mantiene debido a una corriente eléctrica que circula permanentemente en el interior del anillo. A causa de este fenómeno, si se coloca un imán de barra sobre la superficie de un superconductor el primero flota por encima de la superficie (levitación magnética); ya que de otra forma, las líneas de campo magnético se verían forzadas a penetrar el material. Se ha encontrado que el flujo magnético dentro de un superconductor tiene únicamente ciertos valores discretos, o cuantizados; lo que justifica las palabras del físico teórico Fritz London: La superconductividad es "un estado cuántico sobre una escala macroscópica".

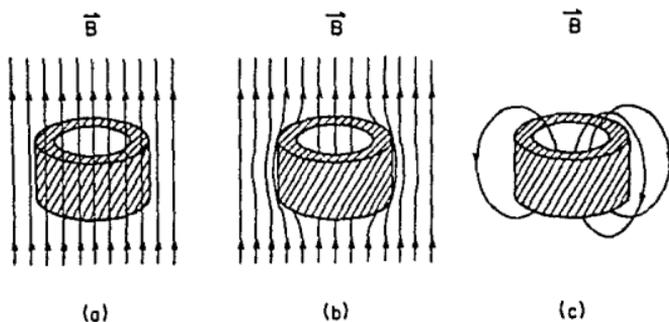


FIGURA 1-1. Material superconductor dentro de un campo magnético B . a) En el estado normal las líneas de campo magnético penetran el material; b) En la fase superconductora el campo es expulsado del interior del material y c) Cuando se elimina B , el flujo de campo que atraviesa el espacio que encierra el anillo queda atrapado.

Bajo la temperatura de transición superconductora todos los electrones de conducción se organizan de una manera coherente y se comportan como parte de un sólo átomo no importando el tamaño del superconductor. Otro aspecto importante, es que un superconductor por debajo de su temperatura crítica y en presencia de campos magnéticos débiles se comporta como un material diamagnético perfecto ($\chi = M/H = -1$), esto es, expulsa totalmente al campo magnético de su interior. Un superconductor tiene su estado de equilibrio cuando la suma de las energías cinética y magnética es

mínima y esto ocurre en muestras donde el flujo es expulsado de la muestra [12].

Cuando a un superconductor se le aplica un campo magnético de intensidad creciente termina por desaparecer la superconductividad y en los pasos intermedios aparecen diversos tipos de fenómenos. La importancia principal del efecto Meissner es que demuestra que un material superconductor está caracterizado por propiedades electromagnéticas más complejas que la conductividad infinita simple. Una explicación satisfactoria de la superconductividad tiene que vencer esta dificultad en una forma natural [4].

1.3 Superconductor (Concepto)

Para que a un material se le considere *superconductor* es necesario que satisfaga dos condiciones:

Primera.- Qué su resistividad sea cero. Reducciones apreciables no suponen estado superconductor, ya que un material puede contener una cierta cantidad de compuesto superconductor que sea responsable de esta reducción en la resistividad, además de que otros fenómenos pueden ser responsables de dicha disminución.

Segunda.- Qué el material no contenga campos magnéticos en su interior, es decir que exhiba el Efecto Meissner, que es el responsable del fenómeno de levitación magnética.

Por lo que será necesario medir la resistividad y comprobar que es cero y obtener susceptibilidad magnética negativa para asegurarse de que un material es superconductor, pero a veces, esto no es suficiente, por ejemplo; en muestras policristalinas puede ocurrir que exista sólo alguna fase minoritaria que sea superconductora y que conecte a toda la muestra por medio de trayectorias cerradas a través de las fronteras de grano. Esta superconductividad a veces se llama de filamentos y no es una propiedad masiva del material, basta por ejemplo, que exista un solo filamento o camino superconductor que conecte el material entre los contactos de potencial para dar una diferencia de potencial cero, es decir cero de resistividad. Existe una manera

en el caso de tener un policristal formado por polvos para comprobar la existencia de superconductividad en filamentos, y es la de disminuir los granos, es decir, hacerlos cada vez más finos y destruir la superconductividad en filamentos. Ahora bien, existe una técnica experimental que indica sin duda si se tiene o no un superconductor masivo; y es la de medir el calor específico, dado que la superconductividad es un efecto que se presenta como una transición de fase de segundo orden cuando no se tiene un campo magnético aplicado [2,5,6,12,13].

1.4 Entropía del Estado Superconductor

Un material en estado superconductor muestra un ordenamiento mayor. Esto se concluye a partir del cambio de entropía entre ambos estados, tomando como inicial al estado superconductor y como final al estado normal, por ejemplo;

$$\Delta s = s_n - s_p = 2\mu_0 T [1 - (T/T_c)^2] (H_0/T_c)^2 \quad (1-2)$$

donde T es la temperatura en el estado superconductor (que necesariamente es más baja que T_c), μ_0 y H₀ son constantes positivas, s_n y s_p son las entropías en los estados normal y superconductor respectivamente. De esta manera obtenemos que $\Delta s > 0$.

Vemos así que la entropía en el estado superconductor es menor que en el estado normal, lo que significa que el estado superconductor es un estado más ordenado. El hecho de que sean los electrones los que están más ordenados y no la red cristalina, se puede inferir en base a que se ha encontrado que la estructura cristalina no cambió en el estado superconductor. De aquí que en una transición a ese estado, concluyamos que ésta no acaba por estar más ordenada y los electrones sí [1,12].

1.5 Modelos para el estado superconductor

Muchas de las propiedades eléctricas en los metales son

sorpresivamente bien descritas por un modelo muy simple propuesto por Paul K. L. Drude y Hendrik A. Lorentz en 1900, de acuerdo con el modelo de Drude-Lorentz, cada electrón de valencia es separado de su átomo correspondiente y se encuentra libre en el metal, confinado únicamente por las fronteras de las superficies del metal. Durante sus pasajes el electrón separado se mueve en respuesta a un campo eléctrico aplicado, y conduce electricidad en virtud de que lleva una carga negativa, el electrón es frecuentemente dispersado por los iones cargados positivamente que son el núcleo de los átomos de los metales. Estos iones son fijados en los espacios y forman una red cristalina regular [14].

La teoría cuántica de metales es capaz de explicar y predecir muchas propiedades, por ejemplo, el hecho de que cuando la temperatura decrece, la conductividad aumenta; los iones positivos vibran menos vigorosamente cuando decrece la temperatura, y los electrones libres son efectivamente menos dispersados. Los electrones libres se mueven más fácilmente bajo la influencia del campo eléctrico aplicado. Una de las bases de este modelo es que para un cristal con una red perfecta (lo cual no se puede obtener) la conductividad se hace infinita cuando la temperatura se aproxima a cero absoluto. El concepto de *electrón libre* refinado por la mecánica cuántica es incapaz de explicar la superconductividad. Paradójicamente los metales que son los mejores conductores a temperatura ambiente no son superconductores para las temperaturas más bajas que se pueden obtener, por ejemplo, el cobre no es superconductor cuando es enfriado a temperaturas cercanas al cero absoluto (mili grados K). Meissner sin embargo descubrió en 1929 que el compuesto metálico de sulfuro de cobre (CuS) hecho simplemente por calentamiento de un alambre de cobre en una atmósfera de azufre se hace superconductor a una temperatura de 1.5 K. Esto motivó la búsqueda de nuevos superconductores incluyendo aquellos que eran cientos de veces menos conductores que el cobre. En los siguientes años Meissner encontró superconductividad en el Carburo de Niobio (NbC), justamente a la temperatura de 10 K. Otros estudios continuaron con elementos como estaño, plomo y mercurio [13].

Desde un punto de vista teórico, se ha hecho mucho, empezando con la aplicación de la termodinámica a la transición

superconductor por W. H. Keesom en 1924. Después en 1934, se dio una explicación fenomenológica de la transición de segundo orden y de otras propiedades basadas en un modelo de dos fluidos, desarrollado por C. J. Gorter y H. B. Casimir. Esto fue seguido por la teoría fenomenológica, de F. y H. London, de las propiedades electrodinámicas de los superconductores, en la que las ecuaciones de Maxwell se aumentaron en dos ecuaciones complementarias para que tomaran en cuenta el efecto Meissner. En 1950 H. Fröhlich desarrolló una teoría basada en la interacción de electrones con átomos vibrantes en la red cristalina, que explicaban el efecto isotópico, pero fallaron al predecir otras propiedades del estado superconductor.

En 1957, J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer desarrollaron una teoría microscópica de la superconductividad, que ha tenido bastante éxito. Esta teoría toma en cuenta en una forma natural la transición de fase de segundo orden, el efecto Meissner y otras propiedades termodinámicas y electromagnéticas de los superconductores.

Hasta el momento no contamos con una teoría única que explique él o los mecanismos que originan la superconductividad pesar de que se han hecho grandes esfuerzos para describir el estado superconductor; no existe teóricamente en principio un límite de temperatura para que este fenómeno deba ocurrir, no existe un teorema que nos indique que la superconductividad deba ocurrir por un solo mecanismo, las consideraciones generales basadas únicamente en el hecho de que todas las interacciones en un sólido son electrostáticas han sido invocadas para argumentar que no existe superconductividad para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente; Sin embargo W. A. Little de la Universidad de Stanford ha propuesto un modelo hipotético de metal -uní-dimensional-, una molécula orgánica con cadenas a los lados; asumiendo que un tipo de interacción favorable a la superconductividad debe operar como resultado de un comportamiento particular, si la interacción operara, el modelo indicaría que la superconductividad ocurriría para altas temperaturas impredecibles. Por otra parte el físico ruso V. L. Ginsburg ha propuesto un sistema de dos dimensiones de planos conductores de pocos átomos entre capas dieléctricas que pueden ser polarizadas

por los electrones de conducción en una forma que favorece la superconductividad. Sin embargo estos modelos son muy controversiales. La manera de probar un modelo es en el laboratorio, es decir, a través del experimento.

1.6 La Teoría BCS

Después de la Segunda Guerra Mundial investigadores de la NBS (National Bureau of Standards -USA-) descubrieron que la temperatura de transición es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de algunos isótopos de mercurio o plomo. La red de iones tiene frecuencias vibracionales características, que también dependen de la raíz cuadrada de la masa isotópica. Este resultado -la participación de los iones en la interacción superconductora- independientemente y al mismo tiempo fue sugerido por Herbert Fröhlich. Unos años después apareció la teoría microscópica de la superconductividad de John Bardeen, Leon N. Cooper y John Robert Schrieffer, quienes trabajaban en la Universidad de Illinois.

En esta teoría, conocida como la teoría BCS, los electrones responsables del fenómeno de la conducción eléctrica en un metal interactúan con los átomos que forman la red cristalina del material, es decir con fonones; bajo ciertas condiciones, incluyendo la de mantener al metal debajo de una temperatura crítica, esta interacción con los átomos produce una débil atracción entre ciertos pares específicos de electrones. En un lenguaje simple se puede decir que los pares de electrones (pares de Cooper) forman una unidad. Sin embargo, el apareamiento o correlación no se produce en forma de una cercanía espacial -los electrones, al tener la misma carga eléctrica se repelen entre sí-, la atracción de la Teoría BCS se produce entre pares de electrones que reúnen tres condiciones: a) La energía de cada electrón es cercana a la llamada energía de Fermi, b) Los electrones se mueven en direcciones opuestas y c) Los espines de los electrones son opuestos.

Al considerar un gran número de pares de electrones en el que cada par actúa como una sola unidad, es decir, como si cada par

fuese una partícula individual, la caracterización macroscópica del material sufre un cambio muy drástico cuando la temperatura cae por debajo de cierto valor crítico. En este caso los pares de electrones se condensan en los estados de energía más bajos. La condensación sería imposible de realizar con electrones individuales debido al llamado principio de exclusión de Pauli. Este principio de carácter enteramente cuántico, establece la imposibilidad de tener dos electrones ocupando el mismo estado.

La teoría BCS describe la superconductividad de baja temperatura en la medida en que el electrón interacciona con la red e incluye factores como resistencia cero y efecto Meissner. En su forma refinada la Teoría puede utilizarse para calcular el espectro de las vibraciones de la red. Sin embargo existen unos cuantos defectos. Primero, no hay aparentemente efecto isotópico medible en el rutenio, en contradicción directa con la teoría. En segundo lugar, la teoría no predice los efectos de los constituyentes atómicos, la estructura cristalina y los enlaces químicos sobre la ocurrencia de la superconductividad. Empíricamente sabemos que es importante contar con una teoría que nos determine cuando una sustancia es superconductora, pero también a que temperatura puede ocurrir esta transición [12,13,14].

1.7 Clasificación de superconductores (tipo I y Tipo II)

Existen diferencias entre los superconductores que nos permiten clasificarlos en dos grupos:

Algunos materiales, particularmente los metales que tienen bajas temperaturas de fusión, que son mecánicamente suaves, de fácil obtención en un alto grado de pureza, libres de esfuerzos mecánicos internos y que muestran semejanzas en su comportamiento en el estado superconductor reciben el nombre de superconductores del *Tipo I*.

Por otra parte, el comportamiento de muchas aleaciones y de algunos de los metales superconductores más refractarios es más complejo e individual, particularmente con respecto a la forma como resultan afectados en el estado superconductor en presencia

de un campo magnético. A estos superconductores se les ha dado el nombre de superconductores *Tipo II* o si la superconductividad se conserva aún bajo la influencia de campos magnéticos intensos, se les conoce con el nombre de *duros* o de *campo intenso* [15].

Por ejemplo, si tenemos un material superconductor del tipo *I*, este soportará un campo magnético H y mantendrá el carácter superconductor si no rebasamos un cierto valor crítico H_c , por lo que $0 \leq H \leq H_c$. Cuando el campo aplicado H está en este intervalo; también tendremos presente el *efecto Meissner*, esto significa que el campo magnético H no penetra el material. Sin embargo, si el campo H es mayor al umbral H_c , entonces la superconductividad se destruirá completamente y por consiguiente no habrá *efecto Meissner*. Todo esto se debe a que el campo magnético crítico H_c produce la mínima corriente necesaria para destruir los *pares de Cooper*. Entre menor sea la temperatura por debajo de T_c mayor será el valor del campo crítico H_c que el material superconductor puede soportar. Esto se debe a la menor *agitación térmica* que obtenemos al bajar la temperatura. Obviamente el mayor valor de H_c se obtendrá en el *cero absoluto* de temperatura. En muchos casos H_c se relaciona con la temperatura mediante la fórmula:

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

donde H_0 es el campo magnético crítico para $0^\circ K$. y T_c es la temperatura de transición superconductor en ausencia de cualquier campo magnético, esta fórmula parabólica debe considerarse como una frontera en un diagrama de fases que separa las regiones en que la sustancia es superconductor y la región en que es normal. Esta transición se ha probado que es reversible.

Un buen compuesto del tipo *II* en estado superconductor se mantendrá en este estado en presencia de un campo magnético débil que esté por debajo del valor límite de H_{c1} , es decir en el intervalo $0 \leq H \leq H_{c1}$. En este caso habrá efecto Meissner. Al rebasar ese valor de H_{c1} la muestra mostrará superconductividad pero el efecto Meissner se presentará incompleto, es decir el campo magnético aplicado penetra parcialmente el material rodeándose de remolinos de corrientes superconductoras [12]. El eje del remolino se encuentra en *estado normal* (no superconductor) y por allí pasa

una línea de flujo de campo magnético *-flujoide-* con valor de un *quantum* de flujo de campo magnético. Si denotamos como ϕ al flujo de campo magnético, entonces un *quantum* de ese flujo tendrá el valor de:

$$\phi = hc/2e = 2.07 \times 10^{-7} \text{gauss-cm}^{-2}$$

Los *flujoide*s se repelen entre sí y se distribuyen en un arreglo periódico *triangular*, teniendo alrededor de ellos regiones de material superconductoras.

La corriente que circula alrededor del eje de un *flujoide* tiene un sentido de giro opuesto al de la corriente superficial que gira alrededor del perímetro de la muestra (y que es la responsable de hacer cero el campo magnético dentro de la muestra cuando se presenta el efecto Meissner) [15]. Al ir aumentando el campo magnético van aumentando también las líneas de flujo magnético y por consiguiente los *flujoide*s. Al llegar a un segundo valor crítico H_{c2} , la superconductividad habrá desaparecido por completo y el campo magnético en estas condiciones penetrará totalmente el material. A partir de aquí la muestra será *normal*.

El estado en que se encuentra un material superconductor *tipo II* cuando se expone a un campo magnético externo H tal que $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ se conoce como *estado mixto* o de *Abrikosov*. El valor de H_{c2} es muy grande: del orden de 10^5 gauss, que es mucho mayor que el campo magnético terrestre (alrededor de 0.5 gauss). Esto significa que en el estado mixto los materiales superconductores del *tipo II* resisten campos magnéticos muy intensos y corrientes muy grandes que los hacen muy importantes para aplicaciones tecnológicas [16].

1.8 Superconductividad en sistemas metálicos

Cuando el helio líquido se hizo de más fácil manejo, empezaron a surgir nuevos superconductores, pronto aparecieron criterios empíricos para estos nuevos superconductores; una formulación útil fue avanzada por Bernd T. Matthias, quien distingue entre los metales simples (tales como zinc y plomo), los

cuales siempre presentan superconductividad si tienen suficientes electrones de valencia por átomo, y los metales de transición, donde la superconductividad es función del promedio del número de electrones de valencia por átomo; por ejemplo, la temperatura de transición superconductor del titanio, el cual tiene cuatro electrones por átomo, es invariablemente incrementada por la combinación de este con elementos metálicos de transición que se encuentran a su derecha en la tabla periódica, esto es: los elementos con más de cuatro electrones de valencia por átomo. La máxima temperatura de transición se obtiene cuando la aleación tiene 4.7 electrones de valencia por átomo. Las aleaciones de niobio con titanio (las cuales tienen cinco electrones por átomo) fueron usadas para construir grandes magnetos superconductores.

Los compuestos formados completamente con metales de transición y los formados completamente con los metales de no transición muestran un comportamiento superconductor predecible. Los compuestos formados por la combinación de los metales de transición con los metales de no transición tienen un comportamiento superconductor impredecible. En esta última clase de compuestos es en la que se encuentra la temperatura de transición superconductor más alta. Estos compuestos difieren relativamente en la estructura cristalina.

La estructura más favorable a la superconductividad en sistemas metálicos es la beta-tungsteno (β -W). La estructura tiene generalmente la forma de un compuesto A_3B donde los átomos del elemento A forman cadenas de átomos de elementos metálicos de transición colocados en las tres direcciones del cubo. Hulm y Hardy descubrieron superconductividad en el compuesto de vanadio-silicio (V_3Si) para una temperatura de 17 K en 1952. Si los átomos de A son los metales de transición niobio o vanadio y los de B son átomos de aluminio, silicio, germanio, galio o estaño, y los metales reaccionan en la misma proporción se forma un compuesto con la estructura β -W con una temperatura de transición más alta. Así los compuestos: Nb_3Sn y Nb_3Al ambos tienen una temperatura de transición superconductor cercana a los 18 K. Se esperaba que el compuesto Nb_3Ge tuviera una temperatura de transición superconductor más alta, pero, sin embargo se obtiene una temperatura de transición superconductor de 6 K.

También se encontró que la fase ideal era de 3 a 1 en la composición química estequiométrica. Y esta fase sólo se obtenía cuando se templaba rápidamente desde la fusión del compuesto, obteniéndose temperaturas de transición superconductoras de 17 K. Sin embargo, si la muestra no se trataba de esta manera, sólo se obtenían temperaturas de transición superconductoras cercanas a los 6 K. Los resultados experimentales de muchos investigadores [13] en diferentes laboratorios mostraron que tres condiciones eran necesarias para obtener altas temperaturas de transición superconductoras en la estructura β -W: (1) El compuesto debe formarse por la razón estequiométrica tres a uno, (2) El compuesto debe estar bien ordenado y (3) Las cadenas de los átomos de A deben ser continuas y consistir de Nb o V y los átomos de B deben ser elementos de no transición. Si el átomo B es un metal de transición, la estructura β -W no tiene un efecto favorable.

1.9 Los Nuevos Superconductores (Óxidos superconductores)

Durante varias décadas, los esfuerzos por encontrar superconductores de altas temperaturas se concentraron en aleaciones de metales y ni siquiera se sospechaba que alguna cerámica podría tener las propiedades características de estos materiales [5,6].

V. L. Gurevich analizó desde un punto de vista teórico la posibilidad de la existencia de la superconductividad en materiales semiconductores. Este trabajo lo continúa M. L. Cohen quien comenta la posibilidad de que algunos óxidos semiconductores como SrTiO_3 y KTiO_3 presentaran comportamiento superconductor. Este comentario da origen a que en 1964 se descubra el primer óxido con propiedades superconductoras el SrTiO_{3-x} , deficiente de oxígeno, con temperaturas de transición al estado superconductor entre 200 y 300m K. La deficiencia de oxígeno fue una condición necesaria para obtener el estado superconductor. En ese mismo año se descubrió también que el bronce de tungsteno Na_xWO_3 es superconductor para $0.28 < x < 0.35$, con temperaturas de transición alrededor de 500m K. Johnston reporta en 1973 el primer óxido con temperatura de transición superconductoras mayor de 10 K, se trata

del sistema ternario Li-Ti-O. Este resultado incorpora a los óxidos al conjunto de materiales atractivos para seguir en la búsqueda de superconductores de alta temperatura. A. W. Sleight reporta el sistema $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ como superconductor para $0.05 < x < 0.3$ con temperaturas del orden de las reportadas en el sistema Li-Ti-O. Este sistema fue el óxido más estudiado hasta la aparición en 1986 del primer óxido superconductor de alta temperatura en el reporte presentado por J. G. Bednorz y K. A. Müller [17].

Dentro de los óxidos metálicos, los superconductores no abundan, de hecho, con la excepción del titanato de estroncio ($SrTiO_3$), que posee una $T_c \approx 0.3$ K, los dos únicos óxidos superconductores bien conocidos antes de esta nueva ola eran el $LiTiO_4$ y la perovskita $Ba(Pb_xBi_{1-x})O_3$, a menudo denominada BPB, una fase de composición variable que mantiene lo esencial de su estructura cristalina al ir cambiando las proporciones relativas de plomo y bismuto; ello no obstante modifica otras propiedades, de hecho la preparación de soluciones sólidas es el camino más utilizado para modificar las propiedades de un material. Aunque como es notorio, no todas las propiedades cambian cada vez que se hacen sustituciones de este tipo, la verdad es que la temperatura de transición a la fase superconductor varía con la composición.

1.10 Estructura Cristalina de los Superconductores de Alta Temperatura

La determinación de la estructura cristalina de un óxido inorgánico llega a ser normalmente un trabajo rutinario. Sin embargo en nuestro caso la situación resulta complicada, pues el contenido de oxígeno (que es el átomo más ligero de los elementos del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O) es difícil de diferenciar por la técnica de difracción de rayos X, además de que cambia con las condiciones de preparación dando lugar a diferentes simetrías cristalográficas.

Los nuevos materiales superconductores no son metales sino cerámicas, o para ser más precisos cerámicas tipo *perovskitas*, consisten en óxidos de cobre mezclados con bario y gadolinio o

alguno de los elementos conocidos como tierras raras (lantano, neodimio, etc.). Las *perovskitas* son bastante comunes, y en condiciones normales, estos materiales no son buenos conductores y tienen sus orígenes en los trabajos de C. Michel, L. Er-Rakho y B. Raveau [19] ya que en 1985 publicaron un artículo titulado: "El conductor metálico BaLaCuO en forma de perovskita deficiente en oxígeno" en el que reportan una valencia mixta en el Cu; una estructura tipo *perovskita* deformada por las vacancias de oxígeno y las propiedades de transporte de los electrones que van desde semiconductoras hasta metálicas. Este comportamiento -afirman- tiene una estrecha relación con la deficiencia de oxígeno en la *perovskita*. Su interés en estudiar *perovskitas* deficientes en oxígeno no eran los superconductores sino las aplicaciones que podrían tener en catálisis.

Las perovskitas que deben su nombre al material específico componente, son cerámicas (sólidos no metálicos que combinan elementos metálicos con no metálicos, y oxígeno por lo común) que tienen una disposición atómica especial. Los superconductores cerámicos con estructura en forma de perovskita pertenecen a la clase de superconductores denominados *Tipo II* tienen campos magnéticos críticos muy grandes. Se trata de los minerales más abundantes de la Tierra, y desde hace tiempo, tema de interés para los geólogos, gracias a su valor informativo para conocer la historia del planeta. Son también importantes porque presentan una notable variedad de propiedades eléctricas. Mientras que una determinada estructura se asocia generalmente con una propiedad específica, las perovskitas cubren toda la gama, desde: aislantes, semiconductores, conductores iónicos hasta los superconductores de alta temperatura; los propios defectos de los superconductores nos indican, que ligeras modificaciones de la estructura ideal de la perovskita producen, a menudo, nuevas propiedades; y de hecho cada vez que se altera la estructura ideal surge la posibilidad de obtener nuevas propiedades eléctricas.

En su forma ideal, las perovskitas, que se describen por la fórmula generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentes en una proporción de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga negativa) y los átomos X son aniones no metálicos

(iones con carga positiva). Un catión A -el mayor de las dos clases de metales- está en el centro de cada cubo, los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo [véase la Figura 1-2]. La perovskita mineral CaTiO_3 (que se forma a altas temperaturas) adopta la estructura ideal. Su celda unitaria o bloque básico consta de un cubo. El calcio en la posición A es mayor que el titanio en las posiciones B, mientras que el oxígeno ocupa los doce sitios X. El cristal crece a menudo en forma de un cubo o un octaedro, reflejando la simetría de la estructura atómica. Para formar los cientos de perovskitas ideales o modificadas que se conocen actualmente podemos combinar múltiples elementos [18].

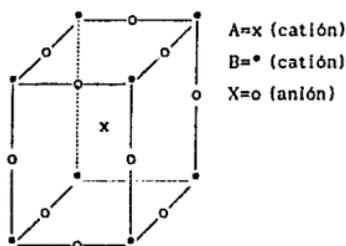


FIGURA 1-2. Unidad estructural básica de las perovskitas

Todos los óxidos superconductores se caracterizan por tener un comportamiento metálico a temperaturas mayores que la temperatura de transición, aunque algunas muestras antes de llegar al estado superconductor aumentan su resistividad, lo que muchos autores han considerado por llamar un comportamiento semiconductor. En la misma región de temperaturas la susceptibilidad magnética muestra un comportamiento paramagnético dependiendo del número de electrones del sólido y de su estructura. De la separación entre bandas de energía se tiene que

los sólidos se comportan como metales, semiconductores, aislantes, etc.

Tanto los superconductores denominados de primera generación, como el BaLaCuO ($T_c \approx 40$ K), como los de segunda generación, como el YBa₂Cu₃O_x ($T_c \approx 91$ K) poseen estructuras que derivan de la perovskita [2,5,19,20].

Como otras cerámicas, las perovskitas ideales son aislantes eléctricos: todos sus sitios atómicos están ocupados por fuertes enlaces iónicos *-fuerzas atractivas entre cationes y aniones-* que retienen firmemente en su sitio a los átomos y sus electrones. El hecho de que los enlaces a lo largo de los tres ejes del cubo sean semejantes lleva a la isotropía o uniformidad tridimensional de propiedades: La compresibilidad, conductividad eléctrica u otras propiedades del material son las mismas a lo largo de cada eje.

Sin embargo algunas perovskitas se apartan ligeramente de la forma y composición ideales y son, en consecuencia, impredecibles en algunas de sus propiedades; como por ejemplo, la superconductividad.

Muchas perovskitas presentan cierta distorsión debido a que el catión central A es demasiado pequeño en relación a los cationes B que hay en los vértices del cubo, semejante disparidad de tamaño provoca que los átomos X desplacen a los átomos B de su posición. Algunas perovskitas se apartan de la fórmula ideal ABX₃ ya que poseen sitios vacantes donde normalmente estarían los átomos. La mayoría de las perovskitas, como otros tipos de cristales, no son uniformes sino que están llenos de defectos, fallos aleatorios que no pueden anticiparse [18].

1.11 En la búsqueda de nuevos superconductores

El esfuerzo en incrementar la temperatura de transición utilizando compuestos de aleaciones intermetálicas ha sido sustancial en muchos laboratorios; esto condujo a Bednorz y Müller [20] a realizar esfuerzos para lograr temperaturas sobre los 23.3 K que se habían logrado años anteriores. Precisamente hubo que suspender las investigaciones de compuestos intermetálicos y continuar con perovskitas tales como cristales de LaNiO₃ y LaAlO₃.

Posteriormente con el trabajo de Michel *et al.* [19] sobre el BaLaCuO, y detectando que contenía los requerimientos de valencia mezclada $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ por el cambio en la concentración de bario se observó superconductividad en el compuesto. El primer grupo en confirmar esto fue el grupo de la Universidad de Tokio quién además observó diamagnetismo, experimentando una transición de fase de ortorrómbica a tetragonal en su estructura relacionada con la Tc superconductor de acuerdo con la concentración de bario [5,6].

Haciendo una revisión rápida de los acontecimientos, se puede señalar que después del descubrimiento del BaLaCuO y de su pariente más próximo $\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$ y con temperaturas entre 35-40 K, el siguiente paso crucial fue dado por un grupo de investigadores de la Universidad de Houston. Este grupo con gran experiencia en medidas de superconductividad a presión; trabajando con el compuesto BaLaCuO encontraron el mayor incremento en la Tc superconductor conocido, aplicando presión al material. Chu y sus colaboradores enseguida pensaron que una manera de aumentar la presión aún más era sustituir un átomo más ligero; por ejemplo, La por uno más ligero Y (itrio), que está justo encima en el sistema periódico de elementos. Así el 2 de marzo de 1987 apareció publicado el compuesto YBa₂Cu₃O con temperatura crítica de 90 K y con estructura distinta a la del BaLaCuO [21].

Investigando otras clases de óxidos que no incluyeran tierras raras H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano (9) descubrieron el superconductor cerámico de alta temperatura BiSrCaCu₂O_y con una Tc mayor que la del YBa₂Cu₃O₇. Encontraron que la coexistencia del bismuto y el calcio era absolutamente necesaria para obtener una transición superconductor mayor que la que se obtiene en el sistema Bi-Sr-Cu-O.

1.12 Deficiencia de oxígeno en óxidos superconductores

La investigación de las propiedades de los superconductores de alta temperatura aumentó a partir del trabajo de Bednorz y Müller, generando un esfuerzo enorme en la investigación del procesamiento y las propiedades de ésta y otras clases de

cerámicas; sobre todo en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, en el que uno de los factores más importantes para obtener la fase superconductor a con estructura ortorrómbica en forma de perovskita es el contenido de oxígeno, ya que durante el calentamiento el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bajo ciertas condiciones específicas cambia de la fase tetragonal a la fase ortorrómbica, dependiendo del contenido de oxígeno [22]. La muestra con fase tetragonal es un semiconductor y no presenta indicios de superconductividad, además es estable para altas temperaturas. Sin embargo la fase ortorrómbica contiene más oxígeno ($x \approx 6.6$ ó 6.7) y se tiene una temperatura de transición superconductor (T_c) dentro del rango de 90-95 K [23].

En la superconductividad de los cupratos que contienen tierras raras ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, $R=\text{Y,Gd,Ho,etc.}$) es conocida la dependencia crítica que guardan con respecto al contenido de oxígeno: con $z=7$ resulta un superconductor con una t_c de 90 K y con $z=6$ produce un semiconductor. Para estos materiales la cinética de oxidación y reducción así como las razones de difusión del oxígeno han sido bien documentadas [24].

Michel *et al.* [7] y Akimitsu *et al.* [8] independientemente descubrieron el óxido superconductor del sistema Bi-Sr-Cu-O con una temperatura media de transición superconductor de 10 K, sistema que presenta diversas características originadas por las vacancias de de oxígeno.

J. M. Tarascon *et al.* [10] descubrieron una nueva fase superconductor en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O con una temperatura de transición superconductor de 85 K con la composición estequiométrica $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ (4334). La estructura cristalina fue vista como un paquete tridimensional de capas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ a lo largo del eje c . Dentro de esta clase de compuestos el bismuto puede ser reemplazado por el Tallo y las nuevas fases de la fórmula general $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1,2, \text{ y } 3$) han sido aisladas. La sustitución de tallo no afecta significativamente la estructura, la cual es tetragonal con una doble capa de Tl-O, pero con temperaturas de transición cercanas a 125 K cuando $n=3$.

Como hemos mencionado; uno de las principales factores en la obtención de superconductores de alta temperatura, es la dependencia de sus propiedades físicas y químicas con la

deficiencia de oxígeno. Por ejemplo, al aumentar la deficiencia de oxígeno la temperatura de transición decrece en la fase de 10 K. Sin embargo, la relación de las propiedades del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O con la deficiencia de oxígeno no es clara [25].

En los superconductores de alta temperatura que tienen como base al bismuto existen tres fases superconductoras conocidas. Estas son: La fase (2223) de composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ con $T_c \approx 110$ K, la fase (2212) de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ con $T_c \approx 85$ K y la fase (2201) de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ con $T_c \approx 10$ K, a efecto de caracterizar este sistema como función de la deficiencia de oxígeno es necesario estudiar las propiedades en cada una de las fases.

J. M Tarascón *et al.* [10] exhiben la posibilidad de obtener muestras con una sola fase para temperaturas de transición superconductoras de 10 y 80 K, sin embargo esto no ha sido posible en la fase de 110 K. Hasta hoy sólo ha sido posible aislar las fases de 10 y 80 K. Resultados recientes [25,28] muestran que un recocido de la muestra a 600°C en una atmósfera de oxígeno está asociado con un decrecimiento de la temperatura de transición superconductoras de la fase de de 80 K. La temperatura de transición superconductoras en el caso de la fase de 80 K depende de la deficiencia de oxígeno, esto es; incrementando el contenido de oxígeno decrece la temperatura de transición superconductoras, lo que es diferente al comportamiento observado en los superconductores de alta temperatura formados por tierras raras, y por consiguiente completamente diferente al observado en la fase de 110 K en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O [26,27]. Sin embargo, para los superconductores basados en bismuto, el rol estequiométrico del oxígeno sobre la superconductividad de las tres fases no ha sido bien estudiado. Se ha observado que las temperaturas de recocido y las condiciones de enfriamiento de las muestras afectan la temperatura de transición superconductoras (T_c).

En el capítulo III mostramos la correlación entre la composición estequiométrica $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ del sistema Bi-Sr-Cu-O y la deficiencia de oxígeno; observamos los efectos de la oxidación y reducción en este compuesto, analizamos su contenido de oxígeno y el cambio que experimentan sus propiedades de transporte eléctrico.

*Yda se debe hablar de
lo que se puede medir.*

Leonarda de Vinci

CAPITULO II

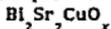
DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 Introducción

En este capítulo se presentan los métodos de preparación de las muestras del compuesto cerámico $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$, así como las diferentes técnicas instrumentales que fueron utilizadas para caracterizar las muestras del mismo. Trabajamos únicamente la estequiometría 2201, se utilizaron tres tipos de técnicas principalmente:

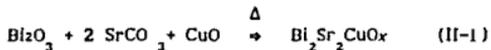
- I Difracción de Rayos X.
- II Conductividad de Baja Temperatura.
- III Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (ATG).

II.2 Preparación de las composiciones



La preparación de la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ es una reacción de estado sólido en polvo que se hace mezclando polvos de tres

materiales: Trióxido de bismuto (Bi_2O_3), Carbonato de estroncio (SrCO_3) y Monóxido de cobre (CuO) con cantidades estequiométricas alrededor de las razones molares 2:2:1. (221): De acuerdo con la reacción:



Para hallar la concentración de los reactivos en las muestras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ se utilizó el *porcentaje molar*, como se muestra en el siguiente ejemplo:

1) Bi_2O_3

$$\text{Bi}_2 \dots\dots\dots 2(208.980) = 417.96$$

$$\text{O}_3 \dots\dots\dots 3(15.9994) = 47.9982$$

$$\text{Peso molecular} \dots\dots\dots 465.9582$$

2) SrCO_3

$$\text{Sr} \dots\dots\dots 1(87.62) = 87.62$$

$$\text{C} \dots\dots\dots 1(12.011) = 12.011$$

$$\text{O}_3 \dots\dots\dots 3(15.9994) = 47.9982$$

$$\text{Peso molecular} \dots\dots\dots 147.6292$$

3) CuO

$$\text{Cu} \dots\dots\dots 1(63.546) = 63.546$$

$$\text{O} \dots\dots\dots 1(15.9994) = 15.9994$$

$$\text{Peso molecular} \dots\dots\dots 79.5454$$

De acuerdo con el fabricante:

<i>Polvos</i>	<i>Peso Molecular</i>	<i>Porcentaje Molar</i>
Bi_2O_3	466.0	55.42
SrCO_3	295.26 (x 2)	35.11
CuO	79.54	9.46

Por ejemplo, para una preparación de 10 gramos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ mezclamos: 5.54 grs.de Bi_2O_3 + 3.51 grs. de SrCO_3 + 0.95 grs. de CuO .

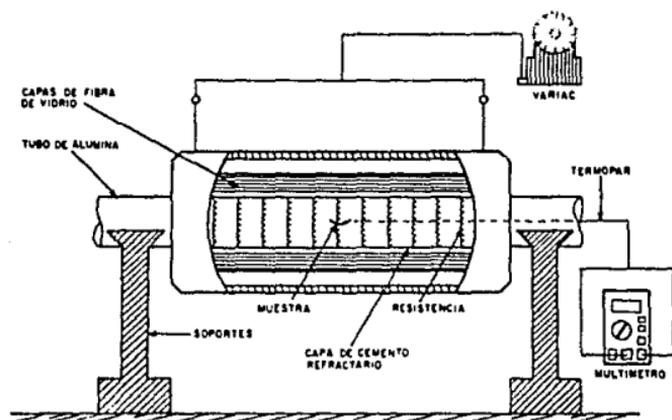


FIGURA 2-1. Sistema térmico de preparación de muestras

Los polvos se agitan en un recipiente, después se muelen en un mortero de ágata (el uso de este tipo de morteros reduce en forma considerable la contaminación de la muestra que pudiera existir por el desprendimiento de partículas del mortero empleado) hasta que los polvos quedan finamente mezclados adquiriendo un color gris claro. Luego se colocan en un crisol de oro de 24 K (se propuso este material para evitar cualquier reacción química que tuviera lugar con el contenedor ya que el bismuto es un elemento muy corrosivo y por lo general reacciona con el contenedor, además de ser muy agresivo, siendo el oro un elemento noble, reacciona menos con el compuesto que otros materiales). Posteriormente se introducen en un horno (Figura 2-1) que se encuentra a determinada temperatura de acuerdo con el tratamiento deseado.

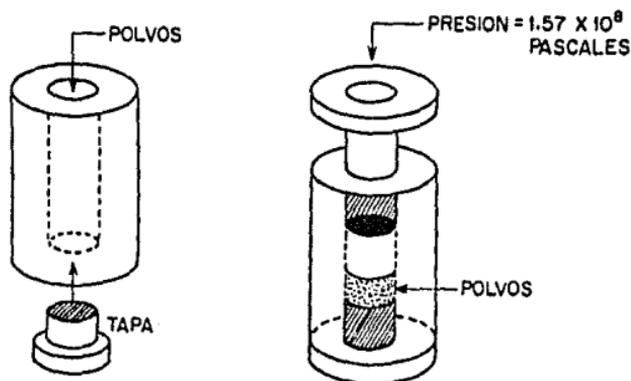


FIGURA 2-2. Dado o empañador

En este caso las muestras fueron recocidas a 800°C (temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de los polvos) en aire con tiempos de sinterización de 24 horas y enfriadas dentro del horno. El material fue remolido y presionado en forma de pastillas, usando una prensa manual y el dado que se muestra en la Figura 2-2.

Las muestras fueron tratadas en diferentes atmósferas (aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y vacío) de acuerdo con el tratamiento a seguir; con tiempos de sinterización de: 6, 12, 24, 48 y 96 horas y temperaturas de sinterización de 800, 850, 900, 920 y 950°C . Las muestras sinterizadas a 800, 850, 900, 920 y 950°C fueron posteriormente tratadas en vacío a 500°C y/o en oxígeno a 450, 600 y 800°C .

Las muestras fundidas y recocidas a 950°C fueron templadas a la temperatura del nitrógeno líquido (-196.15°C) y tratadas en oxígeno a 450, 600 y 800°C . Como el objetivo es estudiar la deficiencia de oxígeno en el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. Los diversos tratamientos consisten básicamente en variar la atmósfera, la temperatura de sinterización, el tiempo de sinterización y el tipo de enfriamiento (a temperatura ambiente, templado en aire, templado en nitrógeno líquido y enfriado dentro del horno).

II.3 Caracterización de las muestras mediante Difracción de Rayos X

Hasta antes del descubrimiento de los cuasicristales, solamente se conocían dos estados de agregación de la materia: por un lado los cristales, en los cuales los átomos se arreglan con orden periódico y por el otro los amorfos, cuyos átomos se presentan en completo desorden.

Los cristales en particular, son abundantes en la naturaleza, muchas de las cosas que vemos a nuestro alrededor están constituidas por cristales, menos lo que solemos llamar de ese modo, porque el vidrio es precisamente un material amorfo. Los cristales tienen dos tipos de simetría que les son características: una traslacional y otra rotacional. La primera sucede porque dentro de los materiales todos los átomos tienen el

mismo entorno, de tal modo que si trasladamos uno de un lugar a otro por un vector de la red, la cristalografía seguirá siendo la misma. La segunda nos indica que si hacemos girar el cristal por ángulos específicos alrededor de los ejes de simetría, su apariencia tampoco sufrirá variación alguna.

En cuanto a los amorfos, como ya dijimos, no presentan orden a largo alcance, y podemos imaginarnos en dos dimensiones la imagen que presenta un material de este tipo al microscopio. La única condición que cumplen los átomos en ellos es que no pueden estar demasiado lejos entre sí porque no pueden haber agujeros y tampoco cerca porque no se pueden interpenetrar. Los rayos X pueden usarse para poder encontrar la estructura de una sustancia a partir de los patrones de difracción de rayos X que producen. Es claro que diferentes estructuras producen distintos patrones de difracción. Al incidir un haz de rayos X sobre un átomo esta radiación interactúa solamente con los electrones del átomo; no interactúa con el núcleo. Ahora bien, resulta que mientras más electrones tenga el átomo mayor será la intensidad de la interacción. Para átomos de muy pocos electrones (hidrógeno, oxígeno, etc.) la radiación de rayos X casi no experimenta interacción alguna. Así por ejemplo, si la muestra contiene átomos de oxígeno (que recordamos tiene 16 electrones alrededor de su núcleo) prácticamente no interactúan con los rayos X. En consecuencia usar los rayos X para determinar estructuras de sustancias que contengan muchos átomos con pocos electrones es muy difícil porque la intensidad de los haces difractados resulta ser muy baja. Sin embargo, determinar estructuras que contengan átomos de muchos electrones, por ejemplo el bismuto que contiene 209 electrones, es relativamente fácil porque la interacción entre los rayos X y el átomo es muy fuerte y el patrón de difracción es muy intenso.

La intensidad del haz difractado por los rayos X es proporcional al cuadrado del número de electrones. Por ejemplo al aumentar al doble el número de electrones la intensidad difractada aumenta cuatro veces, o sea dos al cuadrado. En resumen, con la utilización de rayos X se obtiene información de cierta naturaleza acerca de estructuras microscópicas de cristales, así como las distancias características de un cristal (*parámetros de red*). Al

hablar de la estructura de un cristal nos estamos refiriendo a un conjunto de puntos en los que se encuentran los átomos que lo componen. Así por ejemplo, en el caso del cloruro de sodio (NaCl) la estructura es un cubo en la que los átomos de cloro y de sodio se encuentran en ciertos puntos del cubo; aunque en realidad lo que ocurre es que los átomos no se encuentran fijos, inmóviles en estos puntos del cubo, sino que realizan ciertos movimientos, más específicamente oscilan alrededor de esos puntos, la amplitud de la oscilación es pequeña comparada con la longitud del lado del cubo. De esta manera tiene sentido que cada átomo esté localizado alrededor de un punto. Si la amplitud de la oscilación no fuese pequeña, tiene que considerarse el factor de Debye-Waller que toma en cuenta la amplitud de las oscilaciones de los átomos y depende de la temperatura a la que se encuentre la muestra, mientras mayor sea esta temperatura, mayor también será la amplitud con la que oscilen.

La idea de hacer incidir haces de rayos X sobre una muestra consiste en meter sondas para que *vean* lo que hay dentro de ella. Es justamente la información que llevan a la salida la que debemos extraer y darle sentido. Y justamente los rayos X son las sondas apropiadas para los propósitos de encontrar estructuras. Hemos de añadir que una vez entendidas estas bases y convencidos de su exitosa aplicación, se han desarrollado técnicas rutinarias para la identificación de estructuras de sustancias. Una vez que se conocen los patrones de difracción por rayos X de cristales, se recopilan sistemáticamente en algo análogo a tablas de referencia. Así al analizarse una muestra cuya estructura es desconocida se compara su patrón de difracción con los ya conocidos y de esta manera podemos conocer cual es la estructura de la muestra [30].

Los rayos X pueden usarse en el análisis químico en varias formas, uno de los métodos se basa en la difracción de los mismos en los planos (h,k,l) de un cristal. Aunque las técnicas de difracción pueden usarse para análisis cuantitativo su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de las fases cristalinas.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de

que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la expresión de Bragg:

$$m\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II-2})$$

en donde m representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, θ el ángulo de difracción y d la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina. La reflexión de rayos X en los planos de un cristal produce una radiación virtualmente monocromática. En la Figura 2-3 se muestran las relaciones geométricas. Para un rayo difractado por el segundo plano del cristal, la distancia CBD representa la distancia adicional de recorrido en comparación con un rayo reflejado procedente de la superficie. Los ángulos CAB y BAD son ambos iguales a θ . Por lo tanto:

$$CB = BD = AB \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II-3})$$

y

$$CBD = 2 (AB) \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II-4})$$

como:

$$CBD = m\lambda \quad (\text{II-5})$$

y

$$AB = d \quad (\text{II-6})$$

entonces:

$$m\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

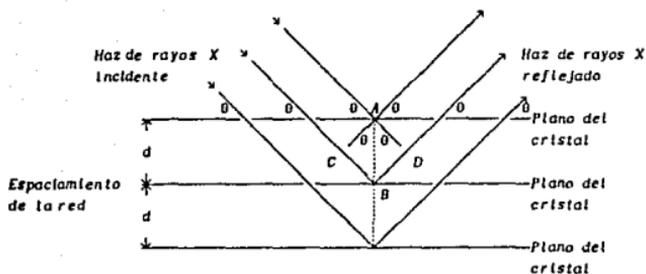


FIGURA 2-3. Difracción de Rayos X

en donde AB es el espacio interplanar d . A fin de observar un haz de los rayos difractados, CBD debe ser algún múltiplo de la longitud de onda de los rayos X y, así, las ondas difractadas estarán en fase. Nótese que el ángulo entre la dirección del haz incidente y la del haz difractado es 2θ . Con el objeto de examinar el espectro de una muestra, el cristal analizador se monta en el goniómetro y se hace girar desde un ángulo $2\theta = \alpha$ hasta un ángulo $2\theta = \beta$.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. Por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celda unidad. Por consiguiente no existen dos sustancias que tengan el mismo patrón de difracción si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos

difractados.

Si un haz de rayos X es monocromático, habrá sólo un número limitado de ángulos en los cuales ocurrirá la difracción del haz. Los ángulos reales están determinados por la longitud de onda y el espaciamiento entre los diversos planos del cristal. En este trabajo se utilizó el *método de polvos*, en el cual el cristal se sustituye por un gran número de cristales muy pequeños de orientación desordenada (las orientaciones preferentes deben eliminarse a fin de evitar la textura de la muestra) y se produce un cono continuo de rayos difractados. Los conos producidos por el método de polvos están determinados por el espaciamiento de los planos prominentes y su grama de polvos [31].

En el método de polvos, la intensidad del haz difractado por un cristal se expresa mediante la relación:

$$I = J \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} |F(hkl)|^2 A(\theta) \quad (II-7)$$

donde el término $(1 / 2 \sin^2 \theta \cos \theta)$ es el *factor de Lorentz* (para un haz monocromático), $A(\theta)$ es el *factor de absorción* de la muestra y $F(hkl)$ es el *factor de estructura* dado por la expresión:

$$F(hkl) = \sum f_N e^{-MN} e^{2\pi i [h,k,l] \vec{r}_N} \quad (II-8)$$

en la que f_N es el factor de dispersión atómico, e^{-MN} el factor de temperatura y \vec{r}_N el vector de posición.

La estructura cristalina de una sustancia determina el patrón de difracción de una sustancia, o específicamente hablando, que el tamaño y la forma de la celda unitaria determinan las posiciones angulares de las líneas de difracción, y los arreglos de los átomos dentro de la celda unitaria determinan las intensidades relativas de las líneas. Esto lo podemos establecer en forma tabular:

Tamaño y forma de la celda (puntos de red) ↔ Posición de las líneas

Posiciones y tipos de átomos ↔ Intensidad de las líneas

Puesto que la estructura determina el patrón de difracción, es posible deducir la estructura a partir del patrón de difracción. Esto es posible pero no de una manera directa. Dada una estructura podemos calcular su patrón de difracción en forma directa, pero el problema contrario de calcular la estructura a partir del patrón de difracción observado no ha sido resuelto en forma general. El procedimiento adoptado es esencialmente el método de ensayo y error. Una de las bases es suponer un tipo de estructura, calcular su patrón de difracción, y comparar el patrón de difracción calculado con el patrón de difracción observado. Si los dos coinciden en todos los detalles, la estructura supuesta es correcta; si no, el proceso se repite hasta encontrar la solución correcta.

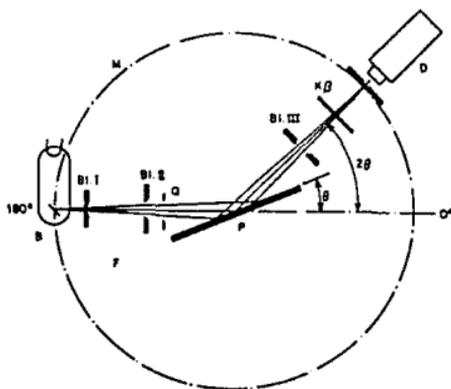
Para determinar una estructura desconocida procedemos de la siguiente manera:

1. El tamaño y la forma de la celda unitaria se deducen de las posiciones angulares de las líneas de difracción. Primeramente se hace una suposición de uno de los sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, etc.), y sobre esta suposición se asignan los índices de Miller a cada reflexión. Este paso se conoce como la "indexación del patrón de difracción" y es posible únicamente cuando se ha hecho una elección correcta del sistema cristalino. Una vez hecho esto la forma de la celda unitaria es conocida (de acuerdo con la suposición) y su tamaño se calcula de acuerdo con las posiciones y los índices de Miller de las líneas de difracción.
2. El número de átomos por celda unitaria se calcula de acuerdo con el tamaño y la forma de la celda unitaria, la composición

química de la muestra y la medida de su densidad.

3. Finalmente, las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria se deducen de las intensidades de las líneas de difracción.

Únicamente cuando estos tres pasos han sido completados la estructura queda bien determinada [32].



B	TUBO DE RAYOS X	θ	ANGULO DE REFILON
BI, I, II, III	DIAGRAMAS DE APERTURA	2θ	ANGULO DE DIFRACCION
BI	DIAGRAMA DEL DETECTOR	α	ANGULO DE APERTURA
D	DETECTOR	M	CIRCULO DE MEDIDA
K β	FILTRO	F	CIRCULO DE ENFOQUE
P	MUESTRA		

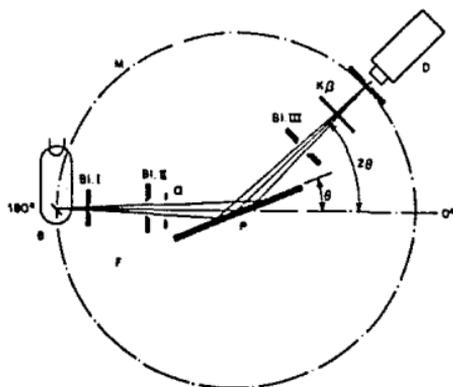
FIGURA 2-4. Recorrido de la muestra en un difractómetro de rayos X

En nuestro trabajo las estructuras cristalinas fueron caracterizadas por difracción de rayos X con un difractómetro SIEMENS D-500 (Figura 2-4). La radiación se emite por el foco B del tubo de rayos X. La muestra P es difractada y registrada por el detector D. La muestra es rotada con una rapidez angular constante, sin embargo, el detector se mueve con una doble rapidez angular. El ángulo de difracción (2θ), es siempre igual al doble del ángulo de incidencia (θ). Para que la condición de Bragg se cumpla el rayo primario se refleja de la muestra al detector, la

química de la muestra y la medida de su densidad.

3. Finalmente, las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria se deducen de las intensidades de las líneas de difracción.

Únicamente cuando estos tres pasos han sido completados la estructura queda bien determinada [32].



B	TUBO DE RAYOS X	θ	ANGULO DE REFILON
Bi, I, II, III	DIAGRAMAS DE APERTURA	2θ	ANGULO DE DIFRACCION
Bi	DIAGRAMA DEL DETECTOR	α	ANGULO DE APERTURA
D	DETECTOR	M	CIRCULO DE MEDIDA
Kβ	FILTRO	F	CIRCULO DE ENFOQUE
P	MUESTRA		

FIGURA 2-4. Recorrido de la muestra en un difractómetro de rayos x

En nuestro trabajo las estructuras cristalinas fueron caracterizadas por difracción de rayos X con un difractómetro SIEMENS D-500 (Figura 2-4). La radiación se emite por el foco B del tubo de rayos X. La muestra P es difractada y registrada por el detector D. La muestra es rotada con una rapidez angular constante, sin embargo, el detector se mueve con una doble rapidez angular. El ángulo de difracción (2θ), es siempre igual al doble del ángulo de incidencia (θ). Para que la condición de Bragg se cumpla el rayo primario se refleja de la muestra al detector, la

Intensidad de la radiación reflejada se mide por medio del detector y esta es registrada por medio de un sistema electrónico de medida que en nuestro caso es un adquisidor de datos de ángulos e intensidades, los cuales son digitalizados y procesados mediante un programa para obtener los patrones de difracción. La posición angular de la reflexión se indica mediante el goniómetro, las reflexiones $K\beta$ pueden ser suprimidas mediante un filtro colocado al haz difractado.

En este instrumento, la intensidad del haz difractado se mide a través de un contador, en donde el número de pulsos de corriente producidos por unidad de tiempo es directamente proporcional a la intensidad del haz de rayos X que recibió. El goniómetro fue operado con un incremento en el ángulo de 0.05 grados; empezando con un ángulo $2\theta = 4^\circ$ y terminando con un ángulo $2\theta = 52^\circ$; utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405$). Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener polvos extremadamente finos (más fino que 200 mallas), y colocadas en un portamuestras de vidrio de 5cm x 5cm con un bajo relieve centrado de 1.2cm x 2.5cm x .05cm, volumen en el cual se colocaron los polvos, cuidando tener una superficie coplanar con el vidrio.

Difractogramas de los polvos utilizados

Inicialmente caracterizamos los polvos utilizados en la preparación de las muestras del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$, porque consideramos que siempre es prudente conocer con que se va a empezar a trabajar, ya que muchas veces el fabricante no provee el material que se requiere.

Para indexar los patrones de difracción del óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ procedimos de la siguiente manera:

I. Investigamos en la literatura la estructura reportada para este compuesto (Tabla 2-1).

TABLA 2-1
DIVERSOS COMPUESTOS REPORTADOS

autores	composición	celda unitaria	parámetros de red (Nm)
C. Michel et al. [7]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$	ortorrómbica	a=532, b=.266 y c=4.88
J. Akimitsu et al. [8]	BiSrCuO_y	tetragonal	a=.538, b=.538 y c=2.46
J. Tarascon et al. [10]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	tetragonal	a=.539, b=.539 y c=2.46
Gang Xiao et al. [33]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	tetragonal	a=.537, b=.537 y c=2.442
H. Sawa et al. [34]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$	tetragonal	a=.380, b=.380 y c=2.46
B.C. Chakou makos et al [26]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	tetragonal	a=.384, b=.384 y c=2.464

(*) La estructura reportada de acuerdo con la literatura no corresponde a esta composición. La composición correcta es $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ con estructura pseudotetragonal, con parámetros de red a=.5372Nm, b=.5371Nm, y c=2.459Nm.

La difracción de rayos X es adaptable a las aplicaciones cuantitativas porque las intensidades de los picos de difracción de un compuesto en una muestra, son proporcionales a la fracción del material en la mezcla. Sin embargo, la comparación directa de la intensidad de un pico de difracción en el patrón obtenido, está llena de dificultades. Si sólo se desea identificar la estructura de una muestra de polvo, sabiendo que cada fase en la muestra posee un conjunto de distancias interplanares (d_{hkl}) que la distingue; su patrón de difracción se puede identificar comparando con alguno de los conjuntos de distancias d_{hkl} que se han obtenido para una cantidad enorme de sustancias cristalinas que se pueden consultar en un archivo publicado por el *Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. El archivo cuenta con un índice; el sistema utilizado para clasificar las tarjetas se basa en las tres reflexiones más intensas, que se anotan en la parte superior izquierda de cada tarjeta, con esto, las tarjetas se ordenan en

secuencia con respecto a los valores descendentes de las distancias interplanares (d) de las reflexiones más intensas, tomando 100% para la reflexión más intensa observada. En la Tabla 2-2 se muestra una tarjeta típica del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ y fue tomada del archivo: 1989 Powder diffraction File: Inorganic Phases (JCPDS), International Centre for diffraction data, USA (1988).

TABLA 2-2
 TARJETA PARA EL COMPUESTO $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$
 ARCHIVO J C P D S

39-283						
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$						
Copper Strontium Bismuth Oxide						
Rad.	CuK α_1	λ 1.5405	Filter	d -sp	d Å	Int
Crd off Int. Diffractometer V_{var}						
Ref. Michel, C., de la Matière et du Rayonnement, Cern, France, Private Communication, (1987)						
Sys. Orthorhombic S.G. A						
a	b	c	Z	$m\bar{3}m$	d Å	Int
Ref. Michel, C. et al., Z. Phys. B Condens. Matter Quenne, 68 421 (1987)						
D_m	SAYDM $F_{11} = 10(001R)$					
Superconductivity in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ system. For the formula, $x = 6 - \delta$, C. D. Cell: $a = 3.372$, $b = 24.590$, $c = 3.371$, $a/b = 0.2183$, $c/b = 0.2184$, S.G. = C.						
					12.37	4
					1.24	1
					4.096	17
					3.752	2
					3.447	54
					3.076	26
					3.007	100
					2.940	2
					2.645	68
					2.580	3
					2.461	5
					2.437	4
					2.242	4
					2.023	40
					1.923	23
					1.899	32
					1.811	5
					1.6926	13
					1.6626	12
					1.6170	12
					1.6065	28
					1.5558	11
					1.5290	8
					1.5040	8

II.- Considerando lo anterior suponemos que la estructura es tetragonal y tomamos como referencia el reporte de J. M Tarascon et al. [10] para indexar el patrón de difracción de la fase superconductor (este patrón coincide en lo general con el reportado por este grupo).

III. Calculamos los parámetros de red de acuerdo con los datos del patrón de difracción.

II.4 Caracterización de las muestras mediante Conductividad de Baja Temperatura

Para estudiar las propiedades de transporte eléctrico de las muestras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ a bajas temperaturas, es decir, obtener las gráficas de Resistividad vs Temperatura se utiliza el método de las cuatro puntas. Este método consiste en pegar cuatro alambres finos de plata o cobre con una solución coloidal de plata (pintura de plata) sobre la muestra, de modo que tengan un buen contacto eléctrico. Por medio de una fuente que suministra corriente se hace circular una corriente (I) del orden de mA a través de las puntas (A,D) de los extremos de la muestra (Figura 2-5) y se mide la diferencia de potencial (V) entre las puntas Internas (B,C); con los valores de V e I se calcula la resistencia y por consiguiente la resistividad (ρ).

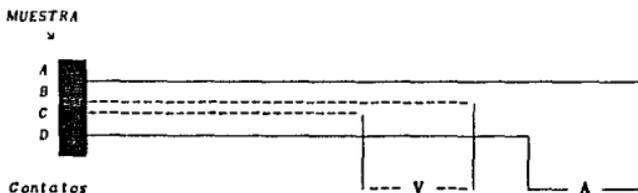


FIGURA 2-5. Método de las cuatro puntas

Si las cuatro puntas están alineadas, entonces:

$$\rho = 2\pi a R = 2\pi a V/I \quad (\text{II-10})$$

$$\rho = .79 R = .79 V/I$$

En forma normalizada:

$$\rho(T) = 2\pi n R(T) \quad (\text{II-11})$$

$$\rho(300) = 2\pi n R(300) \quad (\text{II-12})$$

Entonces:

$$\frac{\rho(T)}{\rho(300)} = \frac{R(T)}{R(300)}$$

Por lo que:

$$\rho(T) = \frac{R(T)}{R(300)} \rho(300) \quad (\text{II-13})$$

De esta manera podemos obtener las gráficas de ρ vs T al bajar la temperatura absoluta.

Las bajas temperaturas se obtienen por medio de un refrigerador de circuito cerrado (*Criogenics*), que tiene como refrigerante al helio, consiste básicamente en bajar la temperatura de la cámara inferior, a fin de que el dedo frío (barra cilíndrica de cobre que está contenida entre ambas cámaras) entre en contacto térmico con la cámara inferior y a la vez con la muestra. Para que haya un buen contacto térmico entre la muestra y el dedo frío se coloca una pasta de cobre (grasa).

El sistema de enfriamiento (Figura 2-6) funciona como sigue: Un compresor de helio de ciclo cerrado succiona el gas contenido en la cámara a través del conducto B. Al cerrarse este conducto, se abre el conducto A y permite la salida del helio previamente comprimido que se expande de modo que baja su temperatura y la de la cámara. El conducto A se cierra, y el helio que queda expandido es desalojado por el conducto B (que se abre) para ser comprimido en el interior del compresor, y así sucesivamente hasta alcanzar la mínima temperatura (20 K aproximadamente). Para aislar la muestra a la cámara superior se le practica un vacío del orden de 10^{-3} torr por medio de una bomba mecánica.

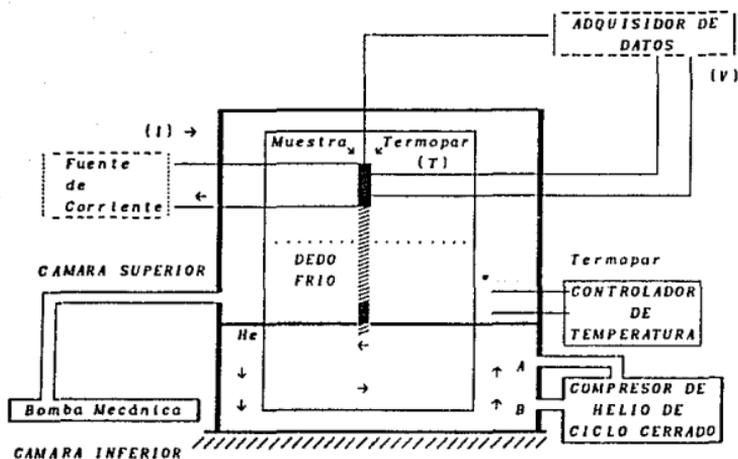


FIG. 2-6. Sistema de enfriamiento

Durante la corrida de enfriamiento (1 Hr. aproximadamente) mediante un adquisidor de datos y una terminal HP se almacenan los datos de (V,t) y (T,t) y como I es fija, mediante la Ley de Ohm se obtiene la resistencia con la cual podemos calcular la resistividad de acuerdo con el proceso que se describió anteriormente. Se puede realizar la corrida de calentamiento, de hecho es conveniente hacerlo para comprobar el resultado que se haya obtenido; aunque en algunos casos exista cierta histéresis.

II.5 Caracterización de las muestras mediante las técnicas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría

El calor puede usarse como reactivo. Al someterse a un amplio

intervalo de temperaturas, una sustancia puede sufrir cambios físicos y químicos, reaccionar con la atmósfera circundante o desprender agua de cristalización y otros productos. Todos los cambios van acompañados por absorción o liberación de energía en forma de calor. Algunos cambios implican ganancia o pérdida de peso. La velocidad y la temperatura a las que los materiales presentan transiciones físicas y químicas, así como los cambios de energía y de peso constituyen el tema del análisis térmico.

En el *Análisis Térmico Diferencial* (ATD) se miden las temperaturas de la muestra y de un material de referencia térmicamente inerte en función de la temperatura programada (que por lo general se aplica a la muestra). Cualquier transición de la muestra resulta en un desprendimiento o absorción de energía, presentándose una correspondiente desviación en la temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia. Esta temperatura diferencial (ΔT) graficada en función de la temperatura programada (T) a la que está siendo sometido todo el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición y si ésta es endotérmica o exotérmica.

El *Análisis Termogravimétrico* (ATG) proporciona al analista una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado con una transición. Por ejemplo, el ATG puede registrar directamente la pérdida de peso con respecto al tiempo o la temperatura, debidas a deshidrataciones o descomposiciones. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema debido a la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de la reacción de materiales más pesados. Con estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y la cinética de diversas reacciones químicas.

El análisis termogravimétrico técnica valiosa por sí misma, resulta más útil cuando se complementa con los estudios del análisis térmico diferencial. Prácticamente todos los procesos de variación de peso absorben o desprenden energía, pero no todos los

procesos de cambios de energía van acompañados de variación de peso. En la Figura 2-7 se muestra una termobalanza del tipo *Perkin-Elmer* como la que fue empleada para medir el cambio de peso de la muestra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$.

La velocidad de calentamiento de la muestra se efectuó a razón de 20°C por minuto aproximadamente para el ATG y a 10°C por minuto para el ATD. Las muestras pesaron inicialmente 9.47 mgr. El ATG se corrió entre $25-850^\circ\text{C}$ (no se pudo correr a mayor temperatura debido a la agresividad del bismuto); el ATD se corrió entre $25-1200^\circ\text{C}$ lo cual permitió hallar con exactitud el punto de fusión del compuesto en los 920.2°C . La temperatura se midió por medio de un termopar de Platino/Rodio [31].

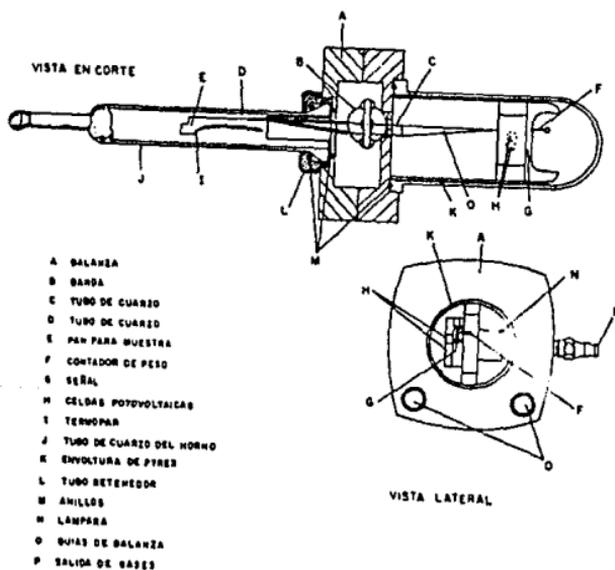


FIGURA 2-7. Termobalanza

En toda actividad que desarrolle el ser humano, lo importante son los resultados; en función de la eficiencia.

Bakhtim

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.1 Introducción

En este capítulo mostramos la importancia del contenido de oxígeno en el comportamiento superconductor del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. Observamos que las propiedades de transporte eléctrico cambian con el tratamiento térmico de la muestra y dependen fuertemente de su contenido de oxígeno. Las muestras deficientes de oxígeno tienen un comportamiento semiconductor y no muestran indicios de superconductividad. Si estas son oxigenadas tienen un comportamiento metálico, siendo además superconductoras. Del análisis termogravimétrico se observa que la fusión de las muestras va acompañada de una pérdida de material originada por la evaporación del bismuto.

III.2 Caracterización y deficiencia de oxígeno de la fase de 10 K (2201) del sistema superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O.

a) Difracción de Rayos X

Antes de comenzar a trabajar la estequiometría 2201 del

sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O consideramos conveniente analizar los reactivos, pues, un buen principio es saber con que se está trabajando. En la Figura 3-1 presentamos el patrón de difracción de cada uno de los reactivos Bi_2O_3 (A), SrCO_3 (B) y CuO (C), además en esta misma gráfica mostramos el patrón de difracción de los polvos mezclados antes de sinterizar (D) y los comparamos con la muestra sinterizada a 800°C durante 12 horas (E).

En la tabla 3-1 se presenta el patrón de difracción de la muestra sinterizada a 800°C con la composición estequiométrica: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ (2201) el cual fue indexado de acuerdo con el reporte de R. S. Roth *et al.* [36] con simetría monoclinica, grupo espacial $C2/m$ o Cm y parámetros de red $a=24.473$ (2) Å, $b=5.4223$ (5) Å, $c=21.959$ (2) Å y $\beta=105.40$ (1)°. En el reporte de Roth *et al.* todos los picos pueden ser indexados con esta estructura excepto el correspondiente al ángulo de 25.75° el cual no aparece en el patrón de difracción del compuesto reportado. Como ellos afirman esta reflexión corresponde a la fase sólida de Raveau que siempre tiene un pico para este ángulo.

Esta reflexión que sí aparece en nuestro patrón de difracción (Véanse las tablas 3-1, 3-2 y la Fig. 3-2A) se representa por la reflexión (113) que corresponde a la celda pseudotetragonal de esta fase.

Con el objeto de estudiar si los resultados son reproducibles cada vez que se mezclan los polvos para preparar un nuevo conjunto de muestras, comparamos los patrones de difracción de las muestras del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ sinterizadas a 800°C durante 12 Horas (Figura 3-2). En la misma figura comparamos estos patrones de difracción con el patrón de difracción de la muestra superconductora (Figura. 3-2E) del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$. Esta muestra superconductora se obtiene después de: sinterizar la muestra a 800°C durante 12 horas, recocer la muestra a 950°C (Por arriba del punto de fusión) durante 2 horas, luego templar la muestra desde esta temperatura en nitrógeno líquido (-196.15°C) y posteriormente tratarla en atmósfera de oxígeno durante 12 horas con temperaturas que oscilen entre a 500 y 800°C .

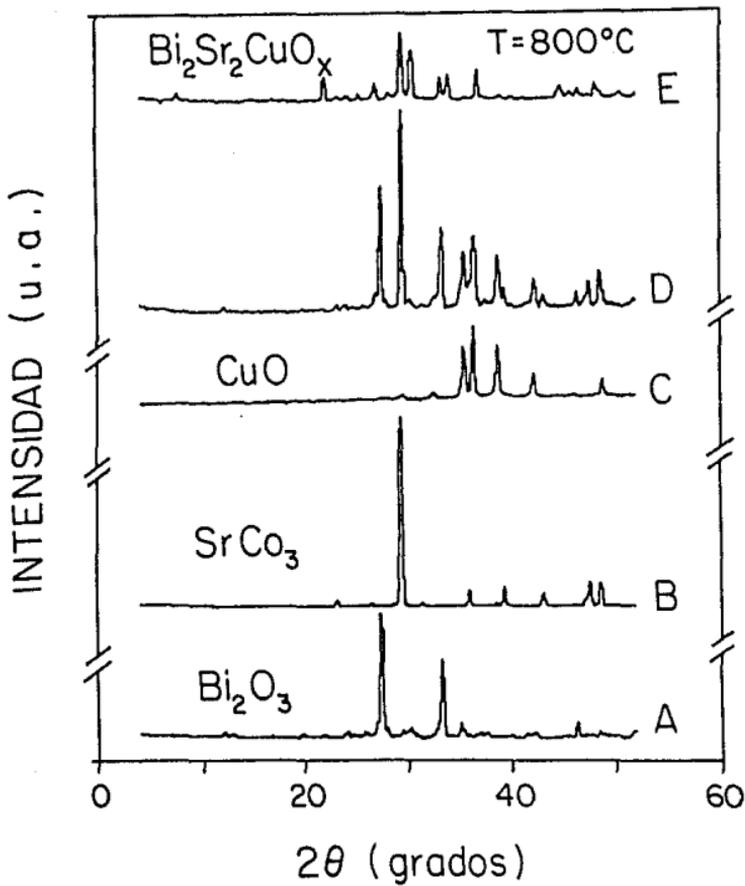


FIGURA 3-1 Patrones de difracción de los reactivos

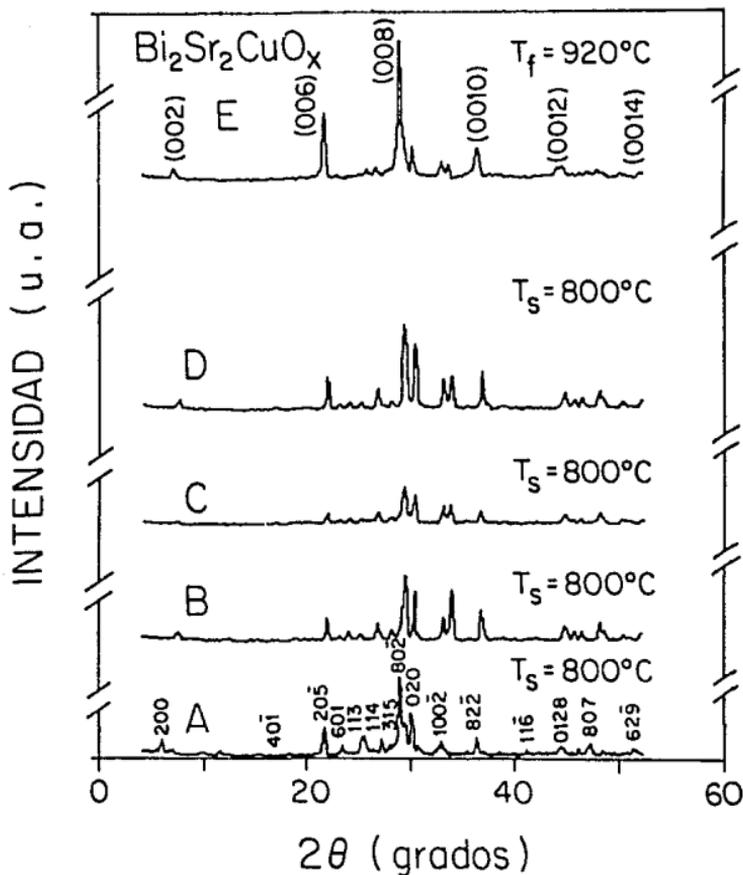


FIGURA 3-2 Patrones de difracción de las diferentes muestras del compuesto Bi₂Sr₂CuO_x sinterizadas a 800°C durante 12 horas (A,B,C y D) y comparadas con el patrón de difracción de la muestra superconductor (E).

En la figura 3-2 observamos que los patrones de difracción (B,C y D) no difieren significativamente, excepto el patrón de difracción que se exhibe en la Figura 3-2A debido a que la muestra fue colocada en un crisol de alúmina y esto motivó una reacción con el compuesto, provocando una mezcla de fases. Lo que recalca la importancia de usar crisoles (de oro) que no reaccionen con la muestra.

TABLA 3-1
DIFRACCION DE RAYOS X
INDEXACION DEL PATRON BASICO DEL COMPUESTO $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$
($T_s=800^\circ\text{C}$)

2θ	I/I_0 (%)	d obs.	d calc.	h	k	l
7.5	18.06	11.79	11.79	2	0	0
14.4	6.20	6.14	6.12	4	0	1
20.25	6.70	4.38	4.36	2	0	5
21.75	51.90	4.08	4.07	6	0	1
22.00	9.10	3.86	3.86	1	1	4
23.95	10.50	3.71	3.71	3	1	4
25.10	11.78	3.54	3.54	3	1	3
25.75	16.73	3.56	3.56	(*) 1	1	3
26.70	25.60	3.33	3.33	3	1	5
29.20	100.00	3.06	3.06	8	0	2
33.05	34.10	2.70	2.71	0	2	0
36.70	53.61	2.45	2.45	10	0	2
44.35	35.30	2.03	2.03	8	2	2
46.35	26.56	1.96	1.96	11	1	6
48.00	20.85	1.89	1.89	0	12	8
48.45	14.81	1.87	1.87	8	0	7
50.30	12.07	1.81	1.81	4	2	7
52.00	13.33	1.75	1.75	6	2	9

* Fase de Raveau.

El patrón de difracción correspondiente a la muestra superconductora (Figura 3-2F) es limpio, originado por una sola fase, con simetría tetragonal, grupo espacial $I4/mmm$ y parámetros de red $a=5.386 \text{ \AA}$ y $c=24.695 \text{ \AA}$. Este patrón está de acuerdo con los trabajos reportados por: B. C. Chakoumakos y J. M. Tarascon

[10,26]. En la Fig. 3-3 se muestra la subestructura del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$.

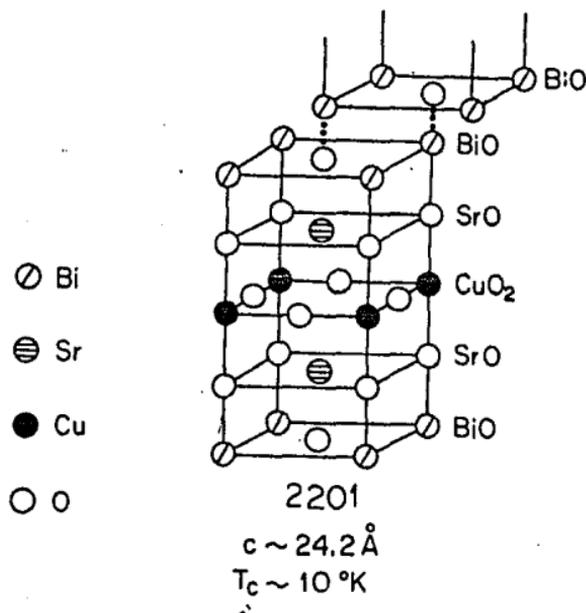


FIGURA 3-3. La subestructura cristalina de la fase de 10°K del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201).

En la tabla 3-2 se presentan las principales reflexiones del patrón de difracción de la muestra superconductora. En esta tabla observamos la fase de Raveau debido a que aparecen los picos (002) y (113) los cuales pueden ser indexados con una estructura pseudotetragonal. Observamos que las mayores diferencias entre las distancias interplanares (d_{obs} y d_{calc}) aparecen entre los 20 y 30 grados; por lo que para estos picos no resulta muy adecuada la simetría tetragonal. El pico correspondiente al ángulo de 42.80° no pudo ser indexado con esta simetría, encontrándose que corresponde al compuesto Sr_2CuO_3 [37].

TABLA 3-2

DIFRACCION DE RAYOS X

INDEXACION DEL PATRON DEL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR
Bi₂Sr₂CuO_x

2θ	I/I ₀ (%)	d obs.	d calc.	h	k	l
7.10	4.50	12.44	12.34 (*)	0	0	2
21.60	55.20	4.11	4.11	0	0	6
26.75	3.45	3.46	3.46 (*)	1	1	3
27.75	3.25	3.22	3.27	1	0	6
28.90	100.00	3.09	3.09	0	0	8
33.20	4.00	3.09	3.09	2	0	0
38.20	3.10	2.55	2.56	1	1	7
36.75	24.10	2.47	2.47	0	0	10
37.90	3.80	2.38	2.39	1	1	8
42.80	3.70	2.11	2.11 (†)	6	0	0
44.00	11.30	2.06	2.06	0	0	12
44.70	3.20	2.02	2.02	2	0	8
47.05	2.60	1.93	1.93	1	1	11
51.85	2.40	1.76	1.76	0	0	14

* Fases de Raveau

† Sr₂CuO₃ [37]

Los patrones de difracción de las muestras sinterizadas entre 800 y 950°C (Figura 3-4) exhiben una fase más limpia a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, además de que se incrementa el parámetro *c* de la red (Tabla 3-3) lo que es originado probablemente por el cambio en el contenido de oxígeno. En las Figuras 3-4A, B, C, D y E se exhiben los patrones de difracción de las muestras no superconductoras y se comparan con la muestra superconductoras (Figura 3-4F).

Como la muestra superconductoras (fase limpia) está compuesta de plateletas, esto origina que al prepararla para la medición con el difractor de rayos X se produzca una textura, por lo que en el difractor se observan básicamente las reflexiones (0,0,*l*).

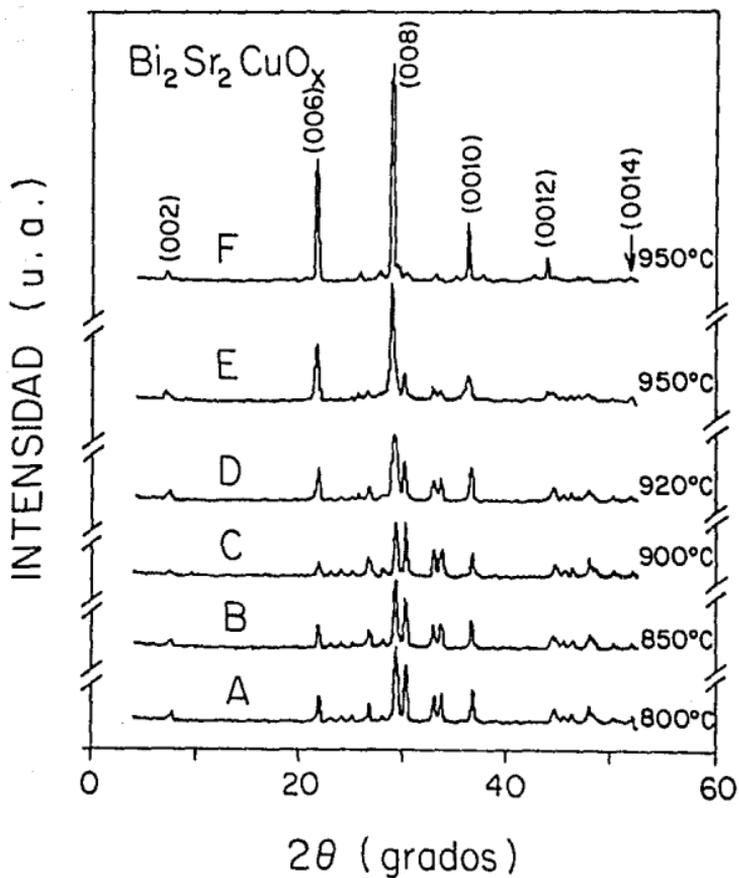


FIGURA 3-4. Evolución de los patrones de difracción de las muestras no superconductoras tratadas en aire (A, B, C, D y E) hasta obtener el patrón de la muestra superconductora (F).

TABLA 3-3

VARIACION DEL PARAMETRO C

Muestra	T (°C)	c (nm)	Tratamiento
A	800	2.4202	En aire 12 Hs
B	850	2.4207	En aire 12 Hs
C	900	2.4302	En aire 12 Hs
D	920	2.4336	En aire 12 Hs
E	950	2.4711	Templada en N.
F	950	2.4713	Tem. y Oxig.

En la Figura 3-5 presentamos una comparación de las muestras tratadas en aire (B, D y F, la muestra B a 950°C) y posteriormente en oxígeno (A, C y E) entre 850 y 950°C con tiempos de recocido de 12hs. Observamos que los picos de los difractogramas correspondientes a las muestras oxigenadas forman ángulos pequeños, con corrimientos ligeramente hacia la izquierda, lo que interpretamos como un pequeño crecimiento de la red originada por el incremento en el contenido de oxígeno (véase la Figura 5-2).

La Figura 3-6 (A, B, C y D) nos permite mostrar la dependencia del tiempo de recocido de la muestra en aire con la obtención de la fase superconductora; en este caso la muestra fue inicialmente sinterizada a 800°C durante 12 horas, luego tratada a 950°C durante 1 hora y templada a -196.15°C; posteriormente fue tratada a 920°C (cerca del punto de fusión), con tiempos de recocido de 1, 12, 24 y 96 horas. En esta gráfica hacemos una comparación con el patrón de difracción de la muestra superconductora (E). Observamos que a mayor tiempo de recocido de la muestra, la fase aparece más limpia la fase.

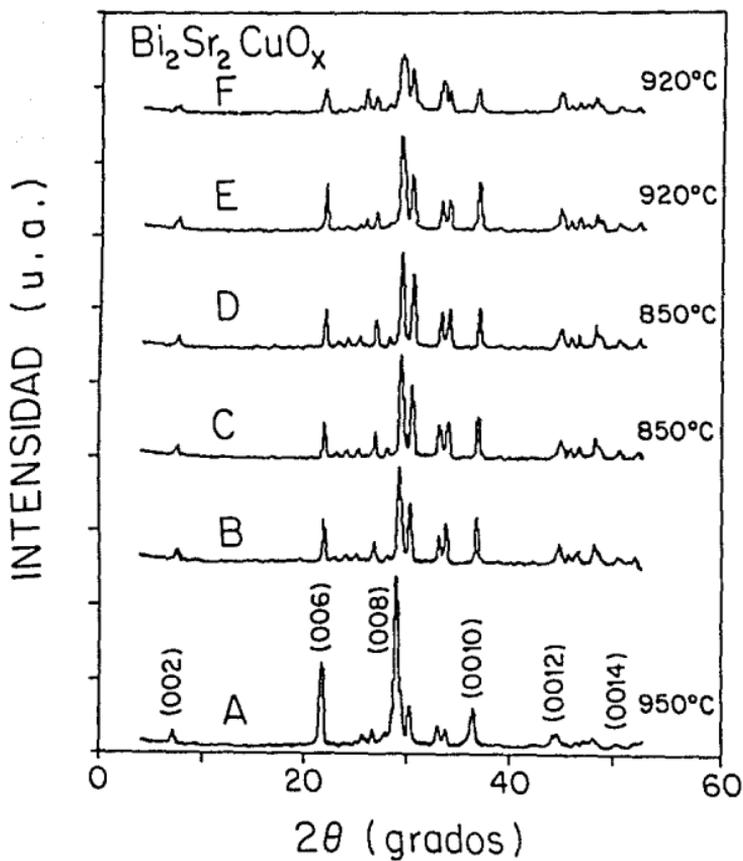


FIGURA 3-5. Patrones de difracción de las muestras tratadas en aire (B, D y F) y en oxígeno (A, C y E).

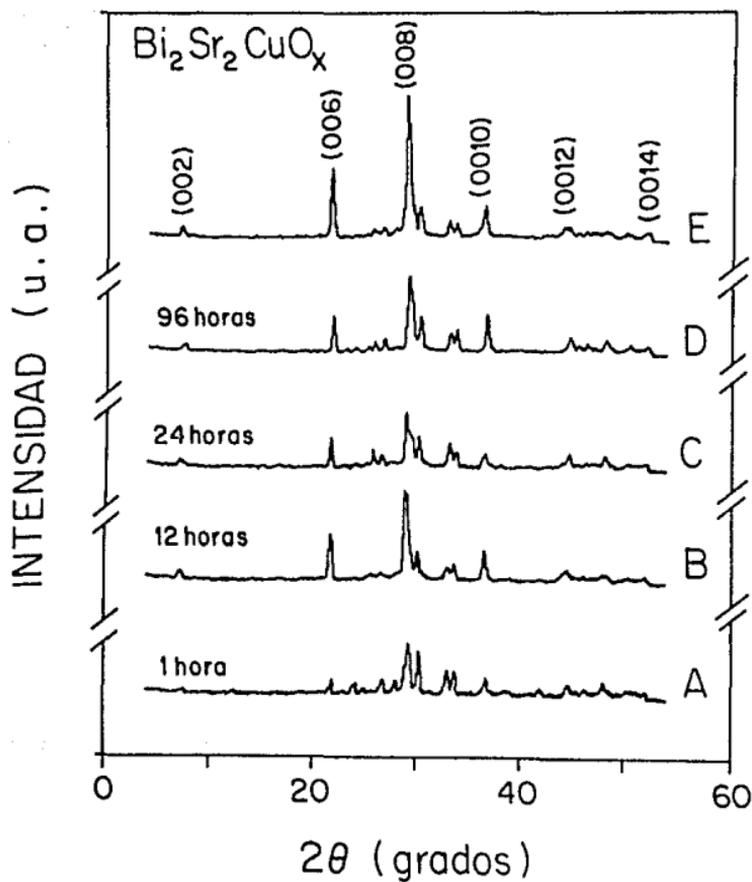


FIGURA 3-6. Patrones de difracción de las muestras recalcadas en aire a 920°C (A, B, C, y D) comparados con el patrón de difracción de la muestra superconductora (E).

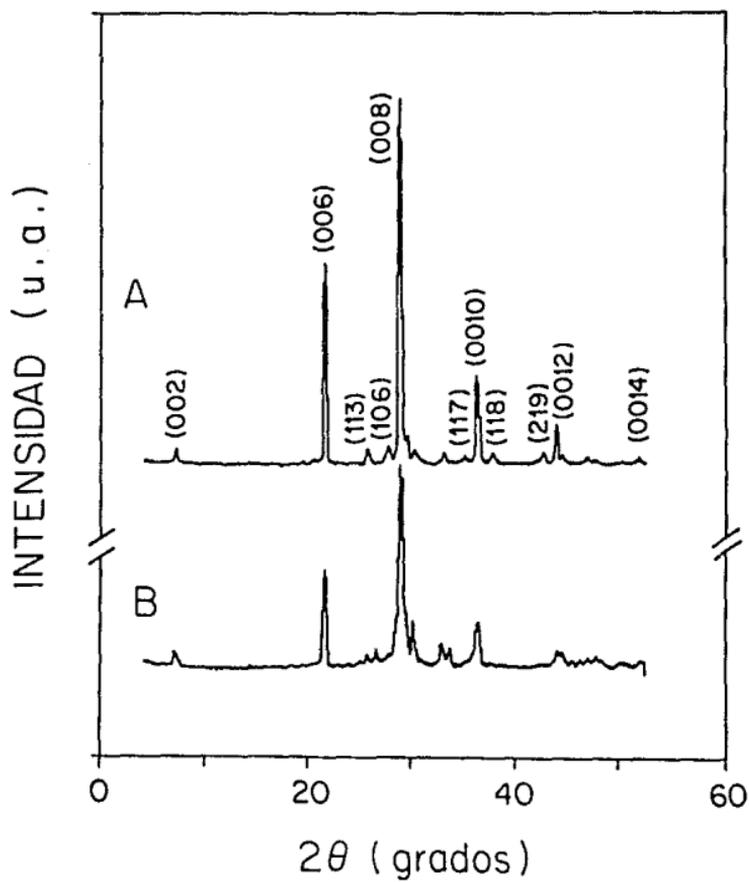


FIGURA 3-7. Patrones de difracción de la muestra: (A) superconductora y (B) posteriormente reducida en vacío a 500°C. respectivamente.

En la figura 3-7 comparamos el patrón de difracción de la muestra superconductora (A) con el patrón de difracción de la misma muestra después de haber sido reducida en vacío a 500°C durante 8 horas (B). Observamos que los patrones de difracción no muestran cambios significativos; lo cual es de suponerse, pues, como habíamos mencionado el oxígeno es muy difícil de detectar mediante la técnica de difracción de rayos X.

b) *Análisis térmico Diferencial y Termogravimétrico*

Debido a lo reactivo del bismuto y a la facilidad con que se desprende de la muestra a temperaturas altas, no puede hacerse un estudio exhaustivo del cambio de peso de la muestra conforme aumenta la temperatura. En la figura 3-8 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de la muestra del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ en una atmósfera de nitrógeno. En esta figura observamos que a temperaturas mayores de 550°C la muestra empieza a perder peso lo que interpretamos como una pérdida en el contenido de oxígeno, ya que, no puede ser agua porque esto ocurre a temperaturas menores a 200°C . Después de los 600°C la pérdida de oxígeno es más significativa lo que implica que para restaurar el contenido de oxígeno de la muestra superconductora tengamos que hacerlo a temperaturas alrededor de los 600°C . Para temperaturas mayores al punto de fusión de la muestra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (920.2°C), la pérdida de peso es tan grande que no puede ser explicada únicamente como una salida del oxígeno, y dado lo volátil del bismuto creemos que es este elemento el que se está evaporando. No fue posible extender este estudio termogravimétrico a temperaturas mayores por riesgo de dañar el equipo; esto, sin embargo, sí pudo realizarse con el análisis térmico diferencial. En la misma Figura 3-8 se presenta la curva correspondiente del ATD. De la correlación de las curvas de ATD y ATG, en esta misma figura observamos que la muestra funde alrededor de los 920.2°C y a esta temperatura hay una considerable pérdida de peso.

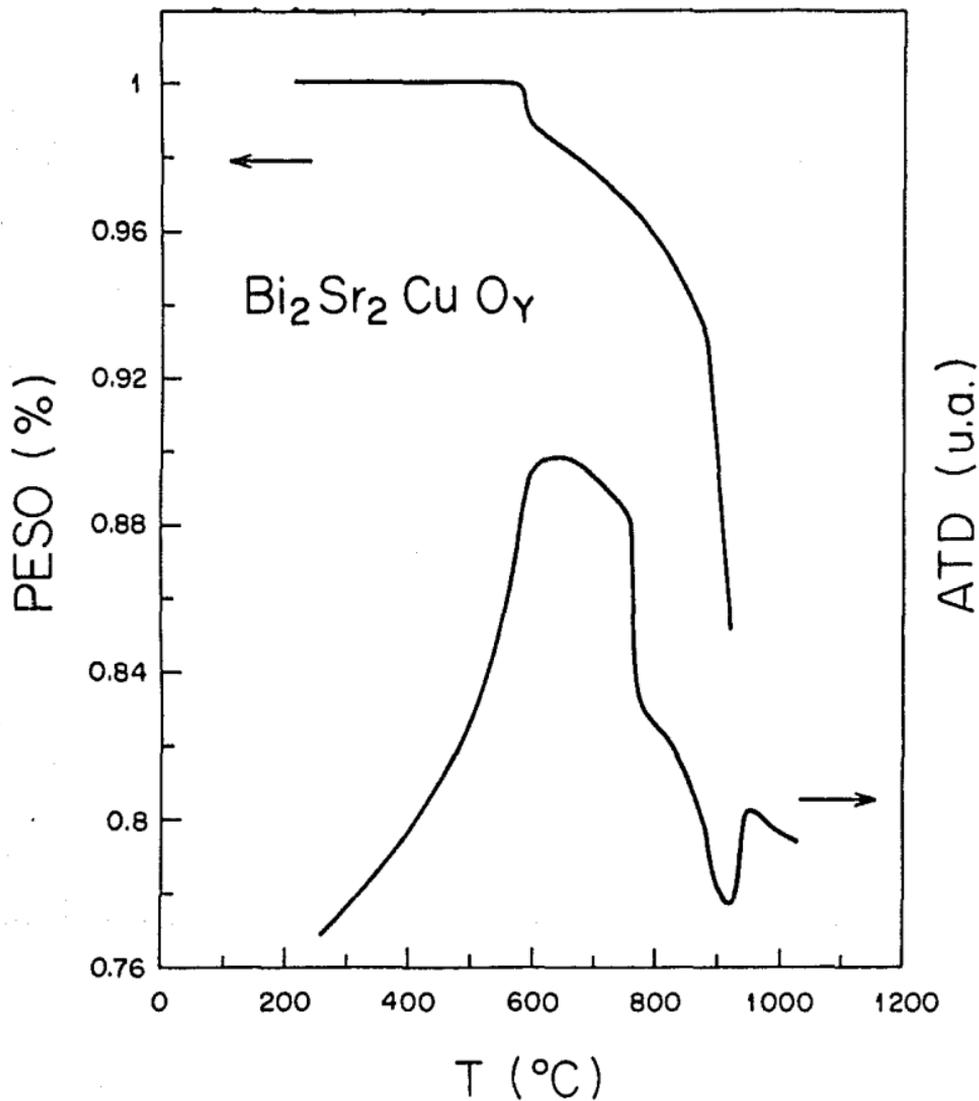


FIGURA 3-8. Curvas de ATG en una atmósfera de nitrógeno y de ATD en aire a razón de 20 y 10 $^{\circ}\text{C}$ por min. respectivamente.

c) Conductividad de baja temperatura

Las muestras sinterizadas o recocidas en el rango de temperaturas de 800 a 950°C templadas en aire a temperatura ambiente o enfriadas dentro del horno se caracterizan por tener un comportamiento semiconductor (Figura 3-9), es decir su resistividad aumenta a medida que baja la temperatura. En esta figura observamos que al disminuir la temperatura de sinterizado la resistividad va disminuyendo. Comparando este resultado con el obtenido en la figura 3-4, creemos que probablemente es originado por un mayor contenido de oxígeno en las muestras.

Las muestras que fueron fundidas, templadas desde la temperatura de fusión en nitrógeno líquido y tratadas (en estado sólido) a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión ($\pm 920^\circ\text{C}$), con tiempos de recocido de 12, 48 y 96 horas tienen comportamiento metálico con resistividades que disminuyen con el mayor tiempo de recocido (Figura 3-10); creemos que este comportamiento ocurre debido a que a mayor tiempo de sinterización la muestra es mejor oxidada y su contenido de oxígeno es mayor. En esta gráfica hacemos una comparación entre el comportamiento semiconductor ($t_r=1$ hora) y la muestra superconductora.

Por último en las Figuras 3-11 y 3-12 presentamos la verdadera esencia de este trabajo experimental:

En la figura 3-11 exhibimos la evolución de las propiedades de transporte eléctrico de la muestra tratada a distintas temperaturas: (1) Sinterizada a 800°C durante 12 horas en aire muestra comportamiento semiconductor y mayor resistividad, (2) Después del tratamiento anterior, la muestra recocida en aire a 920°C presenta el mismo comportamiento, pero, con una disminución en su resistividad y (3) Posteriormente la muestra fue recocida a 950°C durante 2 horas y templada desde esta temperatura hasta la del nitrógeno líquido a 600°C durante 12 Hs con propiedades superconductoras, con una T_c cercana a 20 K. En la Figura 3-12 mostramos la diferencia de comportamiento de la muestra con transición superconductora antes y después de ser reducida en vacío a 500°C. Esto nos demuestra la importancia que tiene la deficiencia de oxígeno en las propiedades de transporte eléctrico del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$.

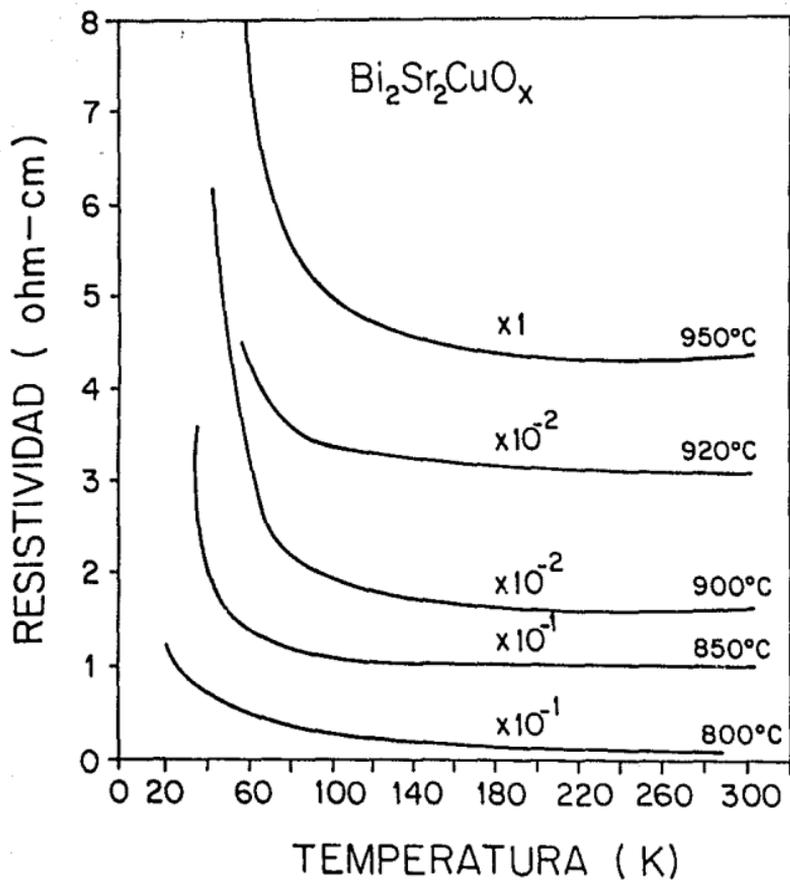


FIGURA 3-9. Comportamiento semiconductor de las muestras del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ sintetizadas en aire entre 800 y 900°C.

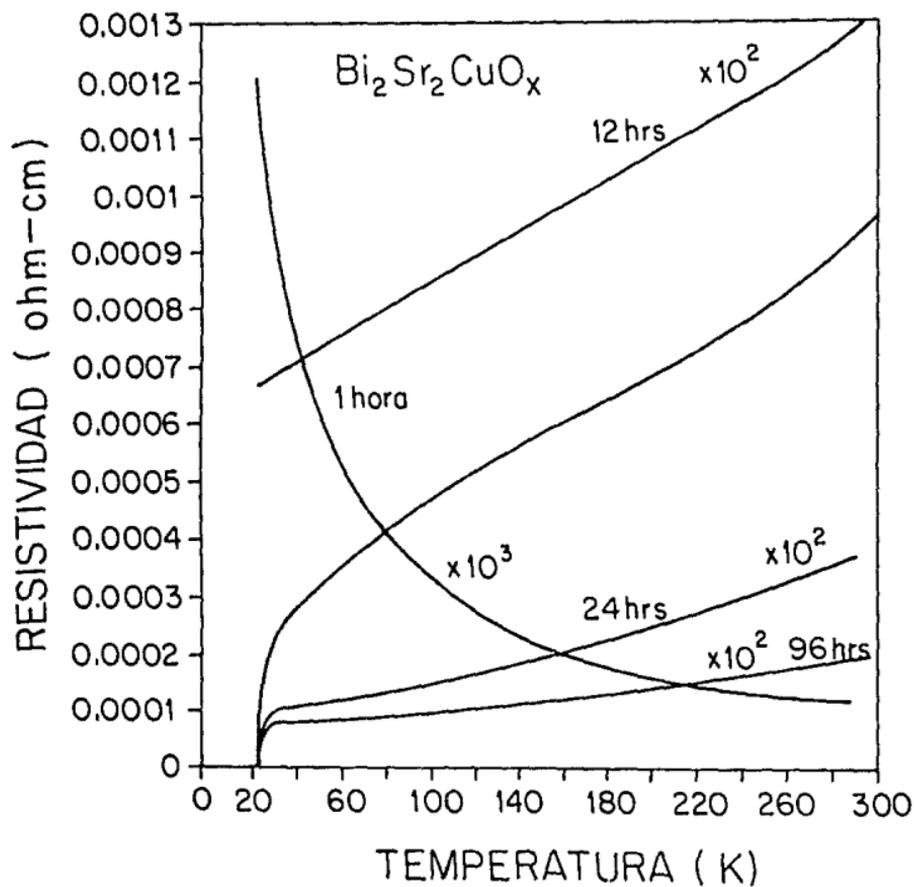


FIGURA 3-10. Comportamiento Metálico de las muestras del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$, fundidas y recocidas en aire a 920°C , durante 12, 48 y 96 horas. Comparadas con las muestras superconductoras y semiconductoras

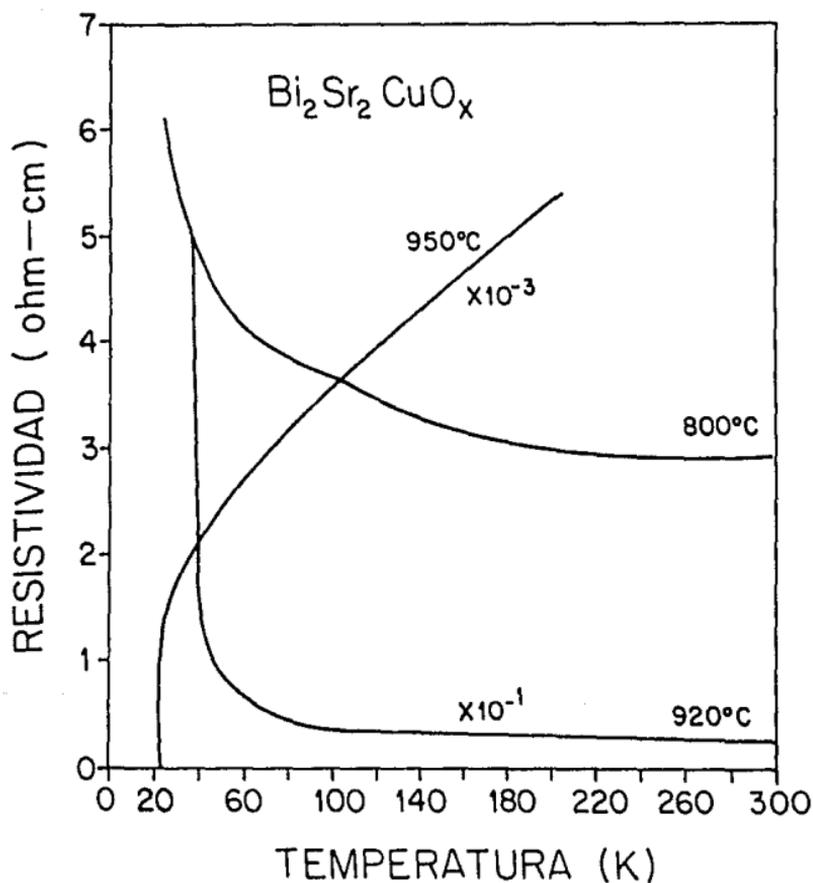


FIGURA 3-11. Evolución de las propiedades eléctricas de la muestra del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ para diferentes tratamientos térmicos, con temperaturas entre 800 y 950°C.

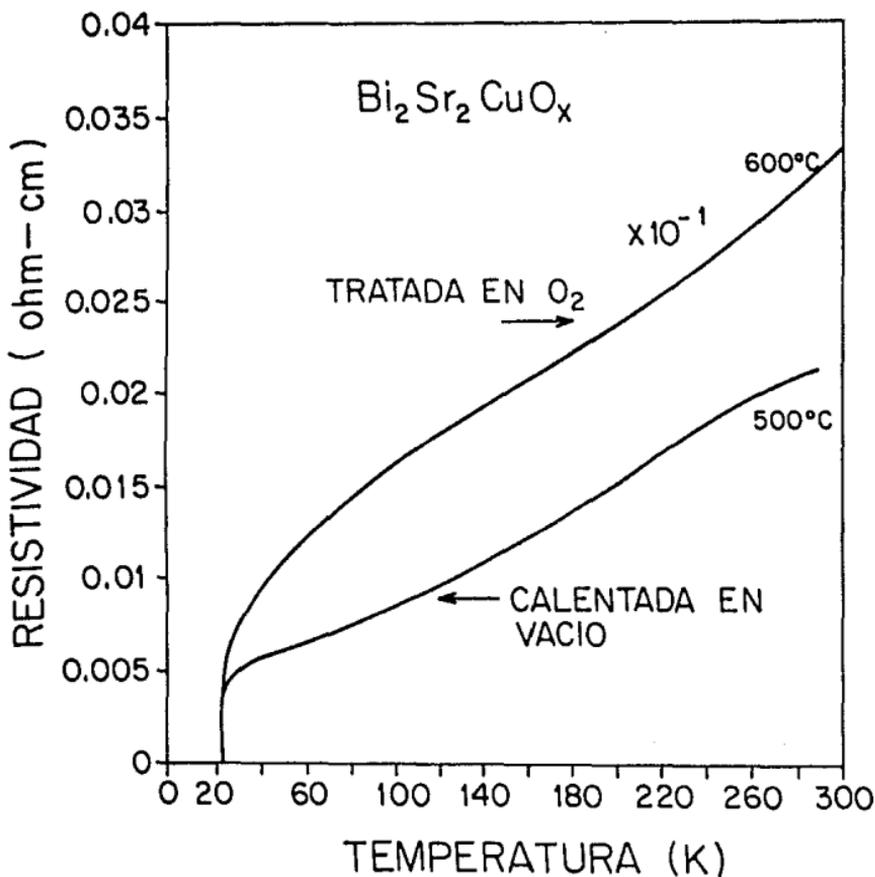


FIGURA 3-12. Comparación de las propiedades de transporte eléctrico de la muestra superconductora del compuesto Bi₂Sr₂CuO_x antes y después de ser reducida en vacío a 500°C durante 8 horas.

*En la delantera de la investigación
se encuentra la búsqueda empírica
para nuevos materiales.*

J. B. Bednorz y K. A. Müller

CAPITULO IV

CARACTERIZACION DE LAS FASES DE 80 Y 110 K DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR BI-SR-CA-CU-O

4.1 Introducción

En este capítulo analizamos las fases superconductoras de la familia $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ con $n=2$ y 3. Es decir de acuerdo con la revisión bibliográfica nos referimos a lo que se ha dado en llamar la fase de 80 K $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (2212) y la fase de 110 K $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223), analizando sus propiedades a partir de su comportamiento con la deficiencia de oxígeno. Como metodología de trabajo hemos realizado una revisión bibliográfica tomando como parámetro importante la deficiencia de oxígeno en los óxidos superconductores de alta temperatura. Es importante mencionar que El SrTiO_{3-x} fue el primer óxido superconductor deficiente de oxígeno, con temperaturas al estado superconductor entre 200 y 300mK. La deficiencia de oxígeno fue una condición necesaria para poder lograr el estado superconductor [17].

El descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en los óxidos de cobre $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ con $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ha continuado con muchas investigaciones en estos materiales. Los esfuerzos para explicar el origen de la temperatura de transición superconductor en los óxidos basados en el cobre han sido enfocados sobre las propiedades de los planos de cobre-oxígeno (CuO_2). Sin embargo, el reporte hecho por R. J. Cava

et al. [38] de la superconductividad cercana a 30 K en la perovskita $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [39,40] es interesante por dos razones: Es el primer óxido superconductor libre de cobre que tiene una temperatura de transición por encima de los mejores superconductores Intermetálicos y la estructura reportada es cúbica, lo cual excluye una red de dos dimensiones metal-oxígeno análoga a los planos CuO_2 que se cree son los responsables de la superconductividad en los óxidos basados en cobre. Es bien sabido que el descubrimiento de la superconductividad en el óxido deficiente de oxígeno $BaLaCuO$ fue inspirado en parte en su conocimiento de las propiedades superconductoras del $Ba(Pb,Bi)O_3$ con una temperatura de transición superconductor $T_c \approx 12$ K. Este material es de color rojo o café, pero al colocarlo en una atmósfera de oxígeno puro a $475^\circ C$ por 45 min. y rápidamente enfriado en una atmósfera de oxígeno cambian sus propiedades físicas y en especial permite obtener mayores temperaturas de transición superconductor, mostrando además un color gris oscuro con características metálicas. La muestra oxidada no sólo tiene una fracción mayor de volumen superconductor sino que también una T_c más alta. Como se observa, la deficiencia de oxígeno de la muestra determina sus propiedades superconductoras, haciéndolas variar en un rango determinado e inclusive haciendo desaparecer el estado superconductor. Este hecho se ha tratado de explicar por diferentes autores [17,41] proponiendo que la deficiencia de oxígeno cambia la densidad de portadores de carga y en consecuencia también la temperatura de transición, sin embargo, esta proposición se considera demasiado simple y es necesario reflexionar un poco más sobre esta cuestión, ya que puede ser primordial para explicar la existencia del fenómeno de superconductividad en los óxidos.

Se sabe que uno de los factores más dramáticos para la obtención de temperaturas de transición superconductor en los óxidos superconductores basados en cobre es la dependencia del contenido de oxígeno y el grado de oxidación. Por ejemplo, en el sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_y$ la T_c varía desde 0 hasta 40 K dependiendo no únicamente de la cantidad de Sr, sino también de la concentración de oxígeno [42]. En el caso del sistema $YBa_2Cu_3O_y$ la fuerte dependencia de la temperatura de transición superconductor T_c con

el contenido de oxígeno está bien documentada [42,43,44,45]. Consecuentemente estos autores han reportado datos con la identificación de las diferentes fases y en particular, el rol de la deficiencia de oxígeno durante la transición. Las metodologías utilizadas en los estudios de la transición incluyen Análisis Termogravimétrico (ATG), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis por Difracción de Neutrones (DN). Todos estos métodos tienen sus desventajas, sin embargo el ATG es una técnica *in situ*, con esta técnica no se pueden medir cambios de peso menores a .01mg, por lo que surge la necesidad de asumir que la transición de fase coincide con el cambio del contenido de oxígeno de la muestra.

Tarascon *et al.* [43] utilizan el ATG para cuantificar la deficiencia de oxígeno en el compuesto $YBa_2Cu_3O_y$. La atmósfera circundante y la razón de enfriamiento afecta el contenido de oxígeno en estos materiales lo cual produce cambios drásticos en sus propiedades físicas. Como ejemplo, en la figura 4-1 se exhibe el comportamiento de una muestra que es sinterizada y enfriada en argón y después recocida en oxígeno. El compuesto pierde 1 átomo de oxígeno por fórmula unitaria cuando es sinterizado bajo una atmósfera de argón pero el contenido inicial de oxígeno puede ser restaurado mediante el recocido del material en una atmósfera de oxígeno, indicando un proceso reversible de inserción de oxígeno. Otro factor interesante de la Figura 4-1 es el máximo que aparece alrededor de los $540^{\circ}C$; indicando un máximo de absorción de oxígeno para esta temperatura. Utilizando el método iodométrico para determinar el grado de oxidación y el análisis termogravimétrico, un contenido de oxígeno de 6.95 ha sido adscrito a esta muestra.

La resistividad de los dos tratamientos practicados a la muestra superconductora (A) para observar los cambios en el comportamiento de las propiedades de transporte eléctrico derivados de la deficiencia de oxígeno se presentan en la Figura 4-2: 1) calentada en vacío (B) y 2) finalmente recalentada en oxígeno (C). Se observa que de acuerdo con el contenido de oxígeno el compuesto evoluciona desde un estado superconductor hasta un estado semiconductor y viceversa, resultando un proceso reversible.

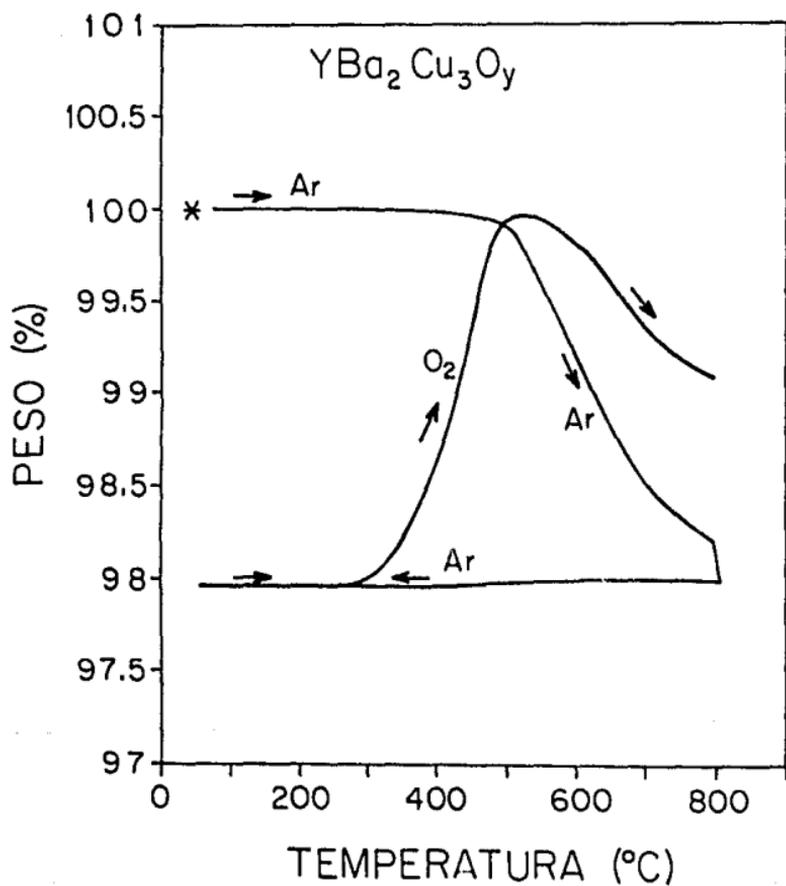


FIGURA 4-1. Curvas de ATG para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ cuando es calentado en argón, enfriado en argón y recalentado en oxígeno.

Considerando el contenido de oxígeno la estructura evoluciona desde una estructura ortorrómbica (O) hasta una estructura tetragonal (T). Las medidas por difracción de rayos X han mostrado que una transición similar a la que aparece en la curva del ATG alrededor de los 740°C (Figura 4-3) ocurre cuando la muestra es calentada bajo una atmósfera de oxígeno. La dependencia de la temperatura de esta transición ha sido estudiada y ésta depende de la presión del oxígeno [44,45].

El contenido de oxígeno y el tratamiento térmico están relacionados con las propiedades superconductoras, sin embargo, la explicación del problema está abierta. El material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ puede contener, en promedio, de 6 a 7 átomos de oxígeno por celda unitaria, dependiendo de la fase presente. El compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ tiene la fase superconductoras ortorrómbica para y cercana a 7.0, y cuando es calentado éste se descompone primero a una temperatura de transición superconductoras más baja para y entre 6.7-6.8, finalmente, a una fase tetragonal no superconductoras para y menor a 6.4 [45].

Como hemos mencionado anteriormente, uno de los principales factores de los superconductores basados en tierras raras, aunque sólo hayamos mencionado al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a manera de ejemplo; es la dependencia de sus propiedades físicas y químicas en relación con el contenido de oxígeno [38,45]. Por ejemplo, si incrementamos la deficiencia de oxígeno la temperatura de transición superconductoras decrece, la resistividad eléctrica llega a mostrar comportamiento semiconductor. El análisis térmico (ATG y ATD) muestra que en este sistema el compuesto tiene una pérdida de oxígeno en el intervalo de temperaturas de 200 a 500°C , dependiendo del contenido inicial de la muestra. En el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O la situación es diferente en este caso el número de estudios relacionados con las propiedades de las fases superconductoras con diferentes concentraciones de oxígeno en las muestras no es muy extenso, y algunos de estos estudios [25,51] están relacionados con la formación de la fase.

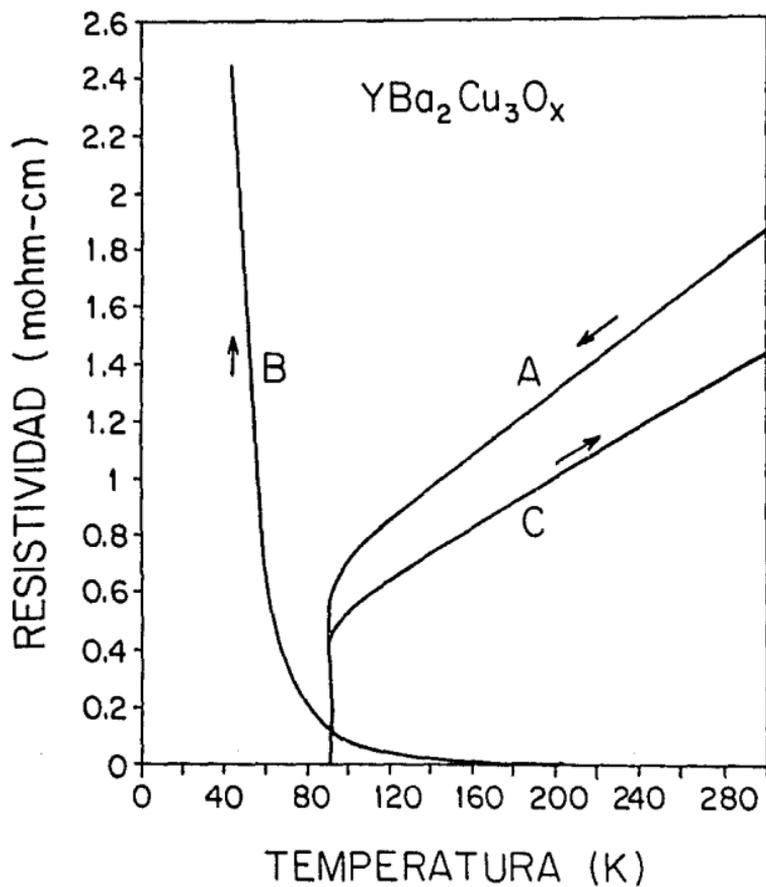


FIGURA 4-2. Propiedades de transporte eléctrico para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: A) superconductor B) recocido en vacío y C) recocido en oxígeno.

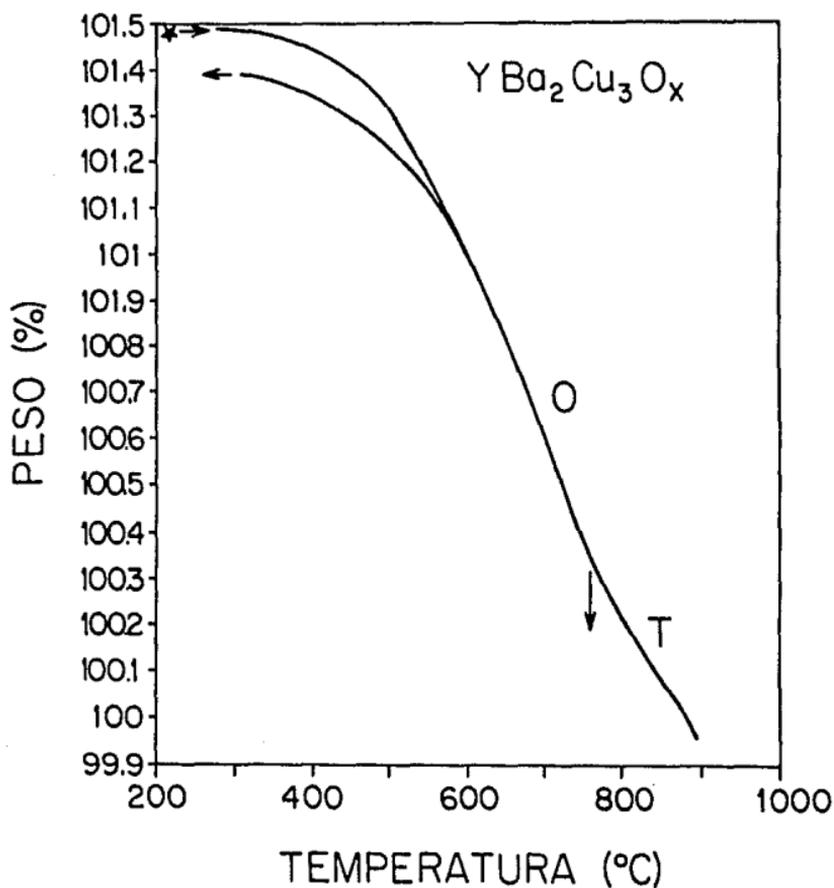


FIGURA 4-3. Curva de ATG de una perovskita del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. El pequeño cambio alrededor de 740°C indica la transición de fase estructural de ortorrómbica a tetragonal.

La dependencia de las propiedades superconductoras del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O no es clara como en el caso de los superconductores que tienen como base al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. El primer punto es que este sistema tiene tres fases superconductoras con temperaturas de transición superconductoras de 10, 80 y 110 K, y para caracterizar este sistema en función del contenido de oxígeno es necesario estudiar las propiedades en cada fase [10].

4.2 Caracterización y deficiencia de oxígeno de la fase de 80 K (2212) del sistema superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O

A) Difracción de rayos X.

Después de que Michel *et al.* [7] reportaron superconductividad a 20 K para el sistema Bi-Sr-Cu-O. La adición de Ca a este sistema ternario hecha por Maeda *et al.* [9] condujo al descubrimiento de la fase superconductoras de 80 K y evidenció la fase superconductoras de 110 K en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Sheng y Hermann [46] también anunciaron superconductividad en la familia $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ con características y fases muy similares a las que se observan en la familia del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ para $n=1, 2$, y 3; con una $T_c \approx 125$ K (La más alta T_c hasta el momento) para $n=3$. En contraste con las fases del tallo, las cuales son fáciles de formar independientemente del valor de n . Muchas dificultades se han encontrado en la preparación de las fases homólogas de las fases del Bi, particularmente en la fase de 110 K [10]. La estructura cristalina de la fase de 80 K puede verse como un paquete tridimensional de losas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (2212) a lo largo del eje c , siendo la principal característica la presencia de las dos capas de BiO separadas 3.0 Å como se observa en la Figura 4-4.

La estructura del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212) ha sido investigada por diferentes grupos de autores: Subramanian *et al.* [47] reportan una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a=5.399$ Å, $b=5.144$ Å, $c=30.904$ Å; grupo espacial Amm_2 y $T_c=91$ K, independientemente Sunshine *et al.* [48] reportan la misma

estructura con diferente grupo espacial y T_c ($Fm\bar{3}m$ y $T_c=84$ K). Otros autores sugieren grupos espaciales $Cccm$ e $Immm$ [49].

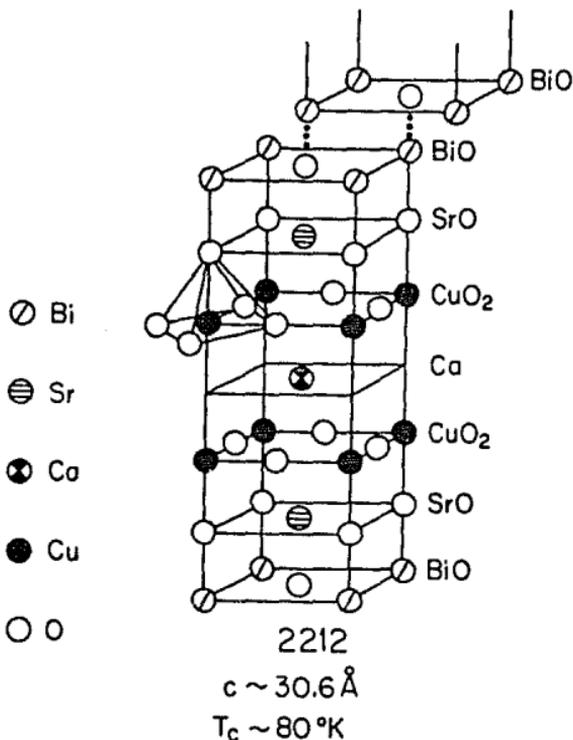


FIGURA 4-4. La subestructura cristalina de la fase de 80°K del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212).

Es claro (de acuerdo con la Figura 4-5 tomada de la referencia [50]) que la mejor elección es el grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con parámetros de red $a=5.41 \text{ \AA}$, $b=5.42 \text{ \AA}$, y $c=30.9 \text{ \AA}$ en este caso. Cabe mencionar que Tarascon et al. [10] reportan un patrón de difracción formado por plateletas (monocristales) con reflexiones orientadas sobre los planos $[0,0,l]$ que muestran estructura pseudotetragonal con parámetros de red $a=5.39 \text{ \AA}$, $c=30.7 \text{ \AA}$, y $T_c=84^\circ\text{K}$, con grupo espacial $I4/mmm$ (Fig. 4-5c).

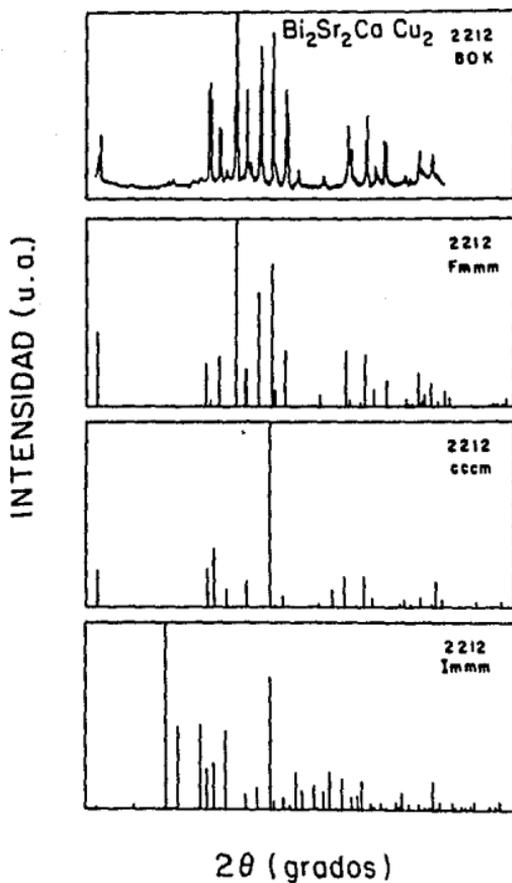


FIG. 4-5. Patrón de difracción del compuesto Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_y 2212 con la fase de 80 K, comparado con tres patrones generados por computadora usando los grupos espaciales: Fmmm, Cccm e Immm [Ref. 50]

La anisotropía estructural se refleja frecuentemente en los tamaños de los cristales, el desorden de los lugares de los cationes ocurre en este compuesto ya que los lugares del Ca pueden ser sustituidos por el Sr o el Bi. Los estados de oxidación del cobre pueden aumentar por introducción de vacancias en los lugares del Bi. Para este compuesto la concentración de huecos puede ser controlada por las vacancias generadas por los cationes [52].

B) Conductividad de Baja Temperatura.

Desde el punto de vista químico la temperatura de transición superconductor (T_c) aparentemente no se correlaciona con la presencia de ciertos elementos metálicos o algunos factores estructurales y simetrías [52]. Sin embargo, el hecho de que el contenido de oxígeno modifique la T_c, que la concentración de huecos pueda ser controlada por los cationes vacantes, así como el rol que juegan las capas Bi-O y CuO₂, y el incremento del valor del parámetro c nos indica que si existe una correlación entre la T_c y ciertos factores estructurales.

En la Figura 4-6 se exhibe la gráfica de resistividad de una muestra del compuesto Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_y (2212), esta figura nos indica que la muestra presenta superconductividad en bulto con una T_c ≈ 80 K (A). Observamos claramente en la misma figura que el tratamiento en oxígeno (B) produce una temperatura de transición superconductor (T_c) menor; lo que afecta la superconductividad en una forma contraria a lo que ocurre en la fase de 10 K (y de hecho es contrario a lo que ocurre en el YBa₂Cu₃O_y) [53].

C) Análisis Térmico Diferencial (ATG) y Análisis Termogravimétrico (ATG).

Debido a que la fase de 80 K puede obtenerse fácilmente ha sido la fase más estudiada del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O; muchos trabajos [55] reportan muestras con esta fase, que templadas a temperaturas mayores a 400°C son responsables de la obtención de diferentes temperaturas de transición superconductor.

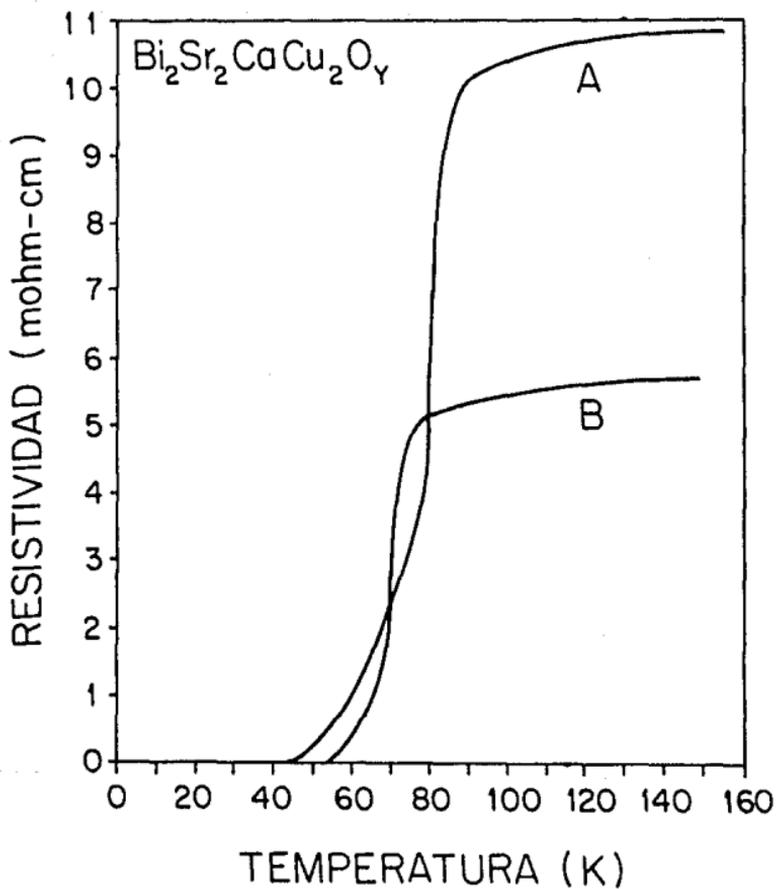


FIGURA 4-6. Propiedades de transporte eléctrico del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$: (A) la muestra sinterizada y enfriada en aire, (B) la muestra recocida y enfriada en atmósfera de oxígeno a 600°C .

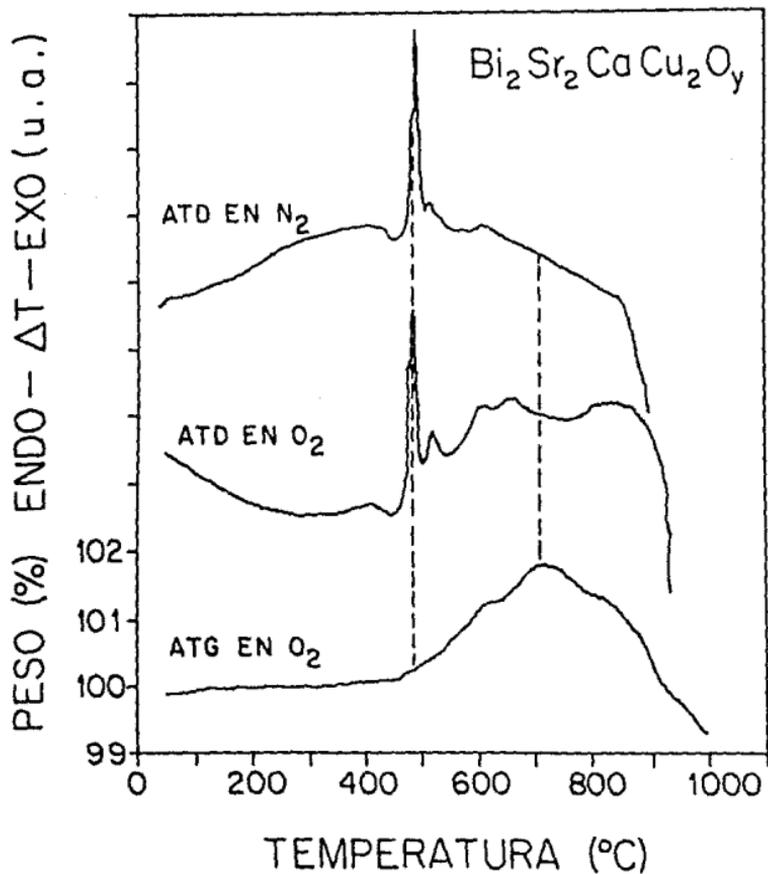


FIGURA 4-7. Las curvas de ATD y ATG para la muestra cristalina templada del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212).

Los templados desde la fusión de la muestra permiten el crecimiento de cristales, si la rapidez de templado es suficientemente grande. En el caso de la fase de 80 K puede haber pérdida de oxígeno si las muestras son templadas rápidamente, en este caso la cristalización ocurre un poco por arriba de la temperatura de transición cristalina. Por ejemplo, al templar la muestra desde 650°C se origina un cambio en la temperatura de transición de 80 a 90 K [54]. De acuerdo con el ATG se observa una pérdida de peso alrededor de los 600°C que se asocia con un decrecimiento en el contenido de oxígeno en la muestra [55]. Un decrecimiento en la temperatura de transición se observa cuando la muestra tratada a 600°C es sometida en atmósferas de oxígeno con altas presiones [56], esto significa que para esta fase el aumento en la temperatura de transición superconductor (T_c) está asociado a una pérdida de oxígeno lo cual explica el hecho de que aumente la temperatura de transición cuando la muestra es tratada en atmósferas reductoras de hidrógeno [25].

En la Figura 4-7 se presentan las curvas de ATD y ATG en O_2 y en N_2 de las muestras de $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ templadas desde la temperatura del punto de fusión hasta la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). La pérdida de Bi por vaporización es mínima. Un ejemplo, de un estudio relevante que discute la estequiometría del compuesto y el contenido de oxígeno es el presentado por Mikalsen et al. [57] quien sugiere que la fase 2212 está probablemente mejor representada como la fase formulada por Aurivillius: $Bi_2(Sr,Ca,Bi)_3Cu_2O_{8+x}$.

Las curvas de ATG (Figura 4-7) muestran que existe una gran deficiencia de oxígeno en las muestras templadas. Este déficit de oxígeno no es sorprendente ya que entre 0.44 y 0.55 átomos de oxígeno fueron absorbidos por los átomos de cobre por fórmula unitaria al calentar los cristales de $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ en oxígeno. La relación entre los cambios en el contenido de oxígeno y las exotermas o endotermas se ilustran con líneas verticales. Al calentar los cristales en una atmósfera de nitrógeno como se muestra en la curva del ATD, el contenido de oxígeno permanece bajo y las fases superconductoras no son esperadas, ya que estas fases son altamente oxidadas. Se observa que la mayor absorción de oxígeno empieza después de la exoterma más pronunciada, tal que

las subsecuentes diferencias entre las curvas del ATG [oxidada (O₂) y reducida (N₂)] se derivan después de este efecto [58].

4.3 Caracterización y deficiencia de oxígeno de la fase de 110 K (2223) del sistema superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O.

A) Difracción de Rayos X.

Existen muchas dificultades para obtener la fase aislada de 110 K, debido a que hasta ahora se obtiene una mezcla de fases (Figura 4-8). Sin embargo, una variedad de procesos cerámicos se han utilizado en cerámicos policristalinos para aumentar la fracción de la fase. Estos procesos incluyen (i) adiciones de Pb [50], (ii) uso de composiciones ricas en Ca o Cu y tratamientos prolongados con temperaturas cercanas al punto de fusión [59].

Tarascon *et al.* [10] fueron capaces de aislar un pequeño cristal con la fase de 110 K y midieron una $T_c \approx 107$ K. Sin embargo, en el material en bulto, una mezcla de dos fases fue siempre detectada.

Kuhahara *et al.* [60] midieron resistencia cero para $T_c \approx 108$ K después de un tratamiento prolongado a 400°C lo que indujo la formación de la fase de 110 K a partir de la fase de 80 K. De nuevo en este caso una clara mezcla de ambas fases fue observada en su patrón de difracción.

Escudero *et al.* [50,61] reportan superconductividad en bulto con una $T_c \approx 106$ K en aproximadamente 60% de la fase aislada. Posteriormente este mismo grupo reporta superconductividad en bulto con una $T_c \approx 109$ en aproximadamente 90% de la fase aislada. En la Figura 4-9 se ilustra la estructura cristalina pseudotetragonal de la fase de 110K, con parámetros de red $a=5.39$ Å . $c=37.1$ Å, y una $T_c \approx 107$ K [10].

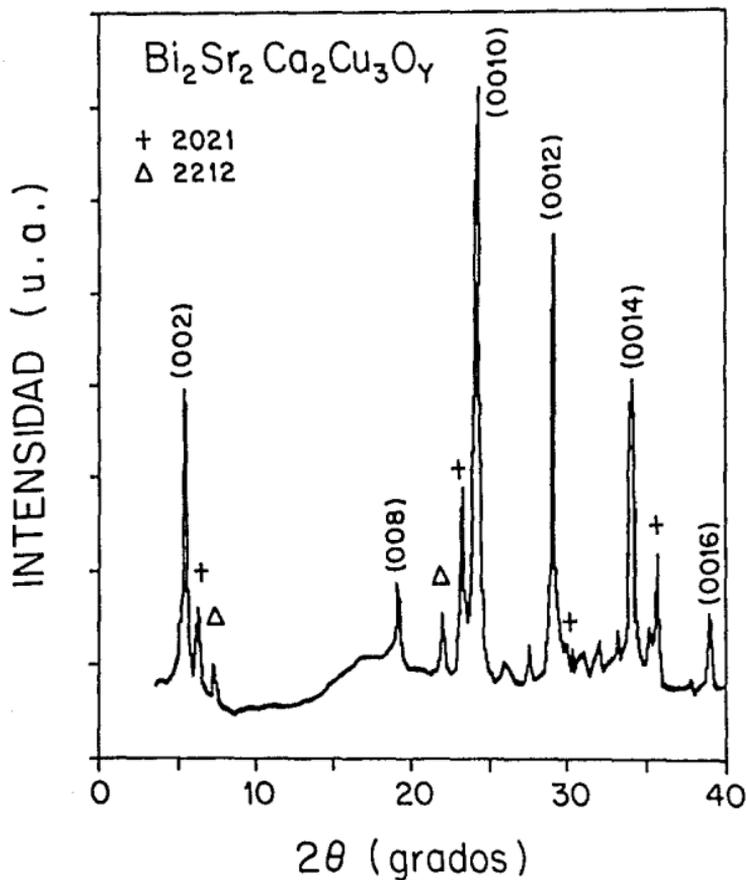


FIGURA 4-8. Patrón de difracción de Rx para una muestra cristalina del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) de la fase de 110 K. Se observan mezclas de las fases 2021 y 2122.

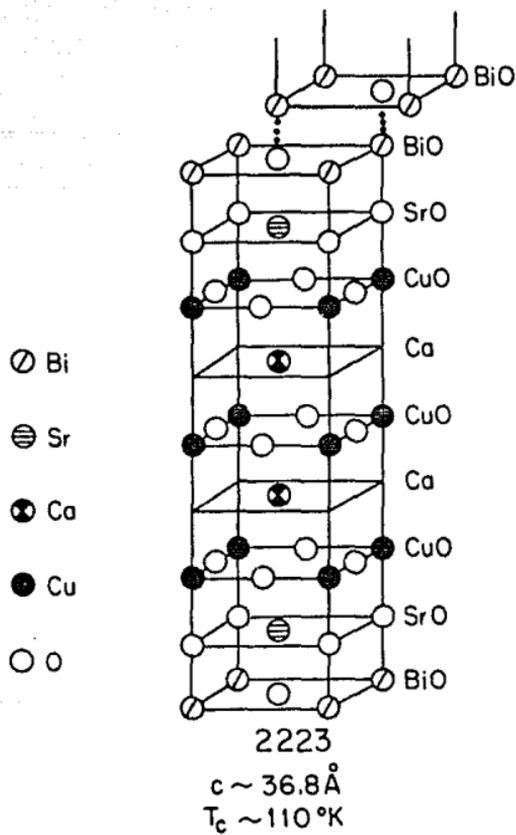


FIG. 4-9. La subestructura cristalina de la fase de 110 K del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223).

En la Figura 4-10 (De acuerdo con la Ref. 61) se comparan los diferentes patrones de difracción con incrementos en la proporción de la fase de 110 K. Las Figuras 4-10a y 4-10e son patrones de difracción generados usando el programa *Lazy-Pulverix*.

En ambos casos se considera el grupo espacial *Fmmm* y los parámetros de Debye-Waller dados por Sunshine et al. [48] para la fase de 80 K. Los parámetros de la estructura ortorrómbica están dados por $a=5.41$ Å, $b=5.42$ Å y $c=37.18$ Å. Algunos autores [58,60] reportan que para obtener la fase de 110 K, es necesario templar las muestras desde temperaturas muy altas y después calentarlas en atmósferas de aire u oxígeno a bajas temperaturas. Bokhimí et al. [25] sugieren que la fase precursora es la fase deficiente de oxígeno. La deficiencia es causada por el templado. Ellos muestran que la temperatura de transición superconductor para la muestra del compuesto $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ con la fase de 110 K depende del contenido de oxígeno de la muestra.

B) Conductividad de Baja Temperatura

En la Tabla 4-1 se muestra la estequiometría del compuesto y su temperatura de transición, observando que difícilmente se obtienen temperaturas altas de transición superconductoras para los compuestos sin plomo, todos conteniendo en mayor o menor proporción las fases de 80 K y 110 K.

Como podrá observarse hasta el momento ha sido imposible aislar completamente la fase de 110 K sobre todo en el compuesto sin plomo.

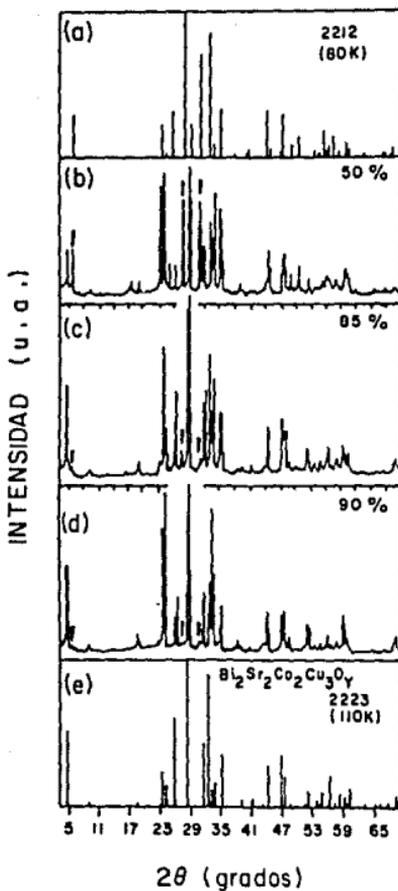


FIGURA 4-10. Patrones de difracción para diferentes porcentajes de la fase de 110 K (b,c y d). Las figuras (a) y (e) son los espectros generados por computadora de las fases de 80 K y 110 K. respectivamente, usando el grupo espacial $Fm\bar{m}$.

TABLA 4-1

OBTENCION DE LA FASE DE 110 POR SUSTITUCION DE Pb

No.	Compuesto	T _c (K)	S INTERIZADO	
			T (C)	Tiempo (Hs)
1	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₆ O _y	68	860	12
2	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	76	865	72
3	Bi _{1.7} Pb _{0.3} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	106	860	192
4	Bi _{1.8} Pb _{0.6} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	104	860	240

TABLA 4-1. Preparación y características de las muestras. De izquierda a derecha: la composición estequiométrica, temperatura de transición T_c, Temperatura de sinterizado en °C, tiempo de sinterizado en horas. (Ref. 61)

En la Figura. 4-11 se exhibe la gráfica de resistividad de la muestra dopada con Pb conteniendo el compuesto Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y (2223). Con el objeto de investigar el efecto de la absorción y pérdida de oxígeno las muestras fueron calcinadas a 800 °C por 12 horas después sinterizadas en aire por 3 semanas, posteriormente la muestra fue tratada en oxígeno Figura 4-11A y después en argón 100% Fig. 4-11B ambas a 700°C; en dicha figura observamos la importancia que tiene el contenido de oxígeno para obtener temperaturas de transición superconductoras (T_c) más altas, Observamos que este comportamiento es similar al experimentado por la fase de 10 K [62] y opuesto al observado en la fase de 80 K.

Algunos autores [25,58] han mostrado que al tratar la muestra superconductoras de la fase de 110 K en vacío entre 400-450 °C, ésta disminuye considerablemente su temperatura de transición superconductoras. Lo que demuestra que la deficiencia de oxígeno cambia la temperatura de transición en esta fase.

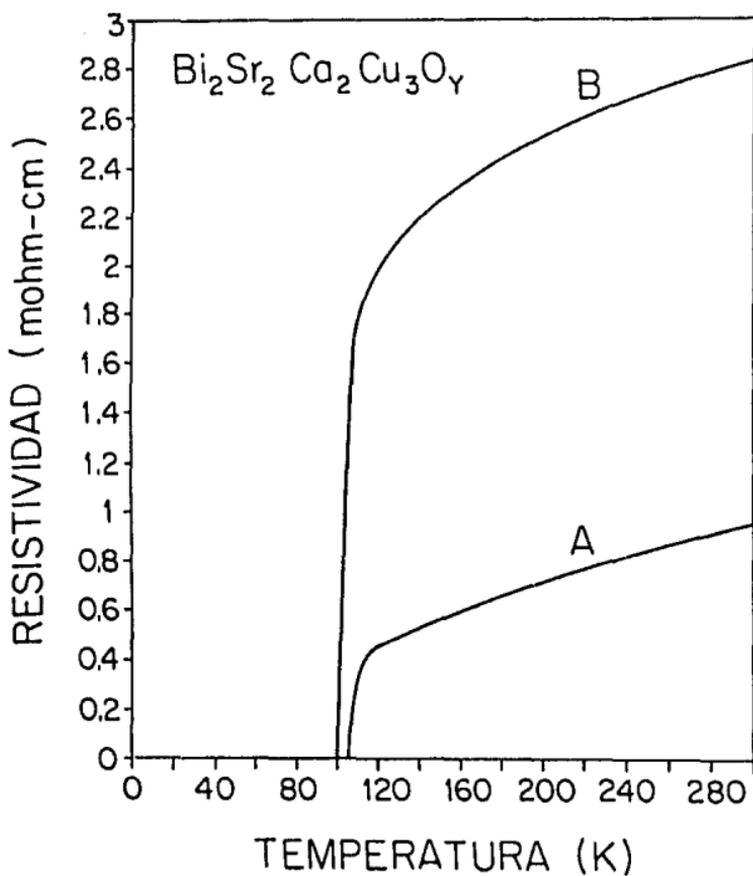


FIGURA 4-11. Propiedades de transporte eléctrico del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: (A) muestra tratada en atmósfera de oxígeno y (B) muestra tratada en atmósfera de argón 100%; ambas a 700°C .

Algunos autores [25,50,51,53,55] que utilizan la técnica de difracción de rayos X no observan cambios significativos en los patrones de difracción de las muestras tratadas en forma diferente, esto significa que el movimiento del oxígeno no produce una gran distorsión en la red, por consiguiente es necesario utilizar técnicas más sensitivas (por ejemplo, difracción de neutrones) que nos permitan detectar el movimiento del oxígeno en la estructura. Otros autores [63] han estudiado el efecto de la presión del oxígeno sobre la síntesis del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, encontrando que existe un cierto rango de temperaturas en el cual se forma la fase superconductora, existe también una dependencia de la temperatura crítica y los parámetros de red con la presión del oxígeno. O. Peña *et al.* [64] encuentran evidencia experimental de la degradación de la fase de 110 K cuando las muestras son calentadas en vacío. La reversibilidad de este comportamiento, probado por la completa restauración de la temperatura de transición superconductora (T_c) cuando la muestra es recalentada en oxígeno para bajas temperaturas, muestra la evidencia experimental de la importancia del contenido de oxígeno en la muestra superconductora, a pesar de que la variación del oxígeno es muy pequeña, como lo muestran los estudios del ATG hechos por Tarascon *et al.* [54] en la composición $\text{Bi}_1\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ en atmósferas de argón y oxígeno, en los cuales se muestra una variación de peso reversible de aproximadamente 0.2%. Sin embargo, consideran que es necesario continuar estudiando el proceso de la evolución del oxígeno con técnicas experimentales más apropiadas.

C) *Análisis Térmico diferencial y Análisis Termogravimétrico*

Algunos autores [25,50,51,52] han tratado de aislar completamente la fase de 110 K. Sin embargo, hasta el momento esto no ha sido posible. Esta fase es cercana a la de 80 K, se forma en un estrecho rango de temperaturas y fácilmente cae en la fase de 80 K. De los resultados se reconoce empíricamente que las muestras policristalinas de la fase de 110 K se forman únicamente cuando las muestras son calentadas con temperaturas cercanas al punto de fusión [64]. Las Técnicas de rápida solidificación las cuales

incluyen templados al estado amorfo, seguidas por la cristalización de las fases superconductoras resultan promisorias en la obtención de la fase de 110 K [65]. Hinks *et al.* [39] reportan que al templar las muestras a temperaturas cercanas al punto de fusión obtienen esencialmente muestras policristalinas con una composición Bi:2223 más una composición desconocida, el ATD en atmósfera de oxígeno muestra una transición cristalina en 380°C. otras exotermas para 420, 530°C, una endoterma para 870°C y una exoterma para 870°C; los autores infieren fundiciones incongruentes. Ellos identifican CaCu_2O_3 , CuO y BiCaSrO_x utilizando difracción de rayos X. Después de calentar a 650°C observan una fase mayoritaria de 85 K, después calentando a 800°C, obtienen el mismo patrón reportado por Tarascon *et al.* [54] para el compuesto Bi: 4334. Skumryev *et al.* [66] concluyen que el material cristalino de Bi:1112 aparece en la superficie únicamente. Ellos determinaron un calor de transformación para tres exotermas a 454, 468 y 492°C de 13.6 cal/g y 3.65 cal/g para otra exoterma a 558°C. Para la misma composición Bokhimi *et al.* [25] sinterizan las muestras a 800 y 883°C luego calientan en aire a temperaturas mayores. Cuando las muestras son calentadas a 883°C por 48 Hs., el patrón de rayos X muestra que se tiene un 50% de la fase de 110 K, el cual es caracterizado con una estructura tetragonal con parámetros de red $a=5.8 \text{ \AA}$ y $c=37 \text{ \AA}$. El ATD no muestra picos significativos, lo que ellos interpretan como una lenta pérdida de oxígeno. La curva del ATG muestra una pérdida de peso cercana a 400°C, pero el cambio es menos drástico que el observado en las muestras sinterizadas a 800°C, el incremento en la conductividad de la muestra lo asignan a un tipo de conductividad iónica, originado por el movimiento de los átomos de oxígeno, lo que también da origen a pequeñas pérdidas de peso.

El análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG) que se muestran en la Fig. 4-12 fueron realizados en atmósferas de oxígeno o nitrógeno para las muestras templadas con la composición $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223).

La curva del ATG de la Figura 4-12 muestra que existe una gran deficiencia de oxígeno en la muestra templada. En esta figura observamos una relación entre los cambios de absorción o pérdida de oxígeno y las exotermas o endotermas indicadas por las líneas

punteadas. Cuando la muestra policristalina es tratada en una atmósfera de N_2 , el contenido de oxígeno permanece bajo, como puede observarse en el ATD de la muestra. Observamos que la absorción significativa del oxígeno empieza después de la exoterma más pronunciada, tal que las subsecuentes diferencias entre las curvas del ATD de las muestras reducida (N_2) y oxidada (O_2) se derivan a partir de este efecto. Alguna cantidad de oxígeno se pierde durante el tiempo que se forma la fase justamente debajo del punto de fusión [58].

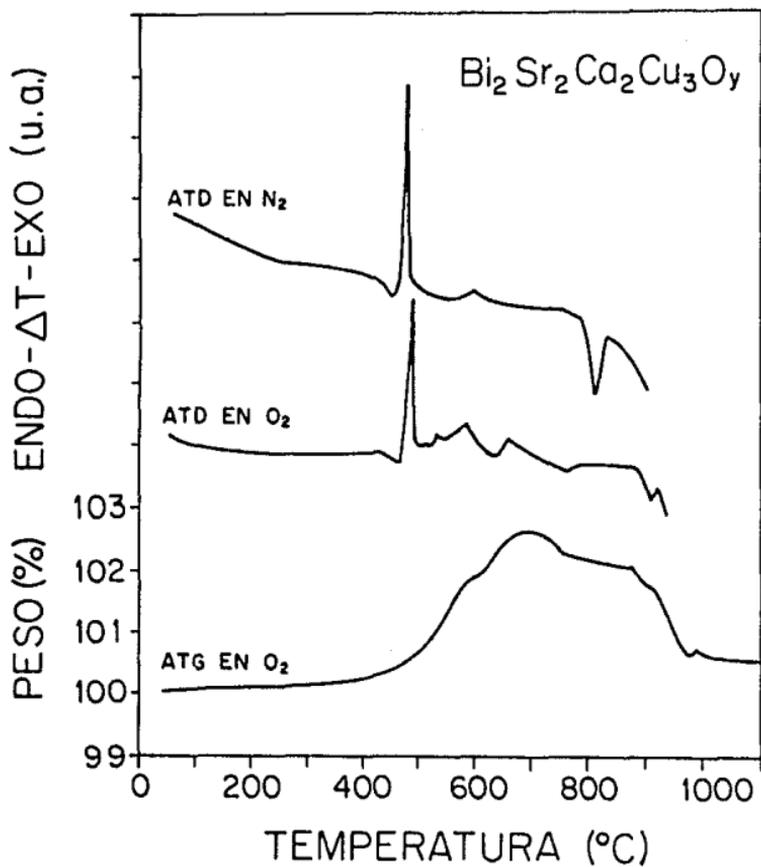


FIGURA 4-12. Las curvas de ATD y ATG para la muestra cristalina templada del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223).

La importancia de la intuición química es evidente en la síntesis de nuevos materiales superconductores de alta temperatura.

Jed Forgan

CAPITULO V

ANALISIS DE RESULTADOS

V.1 Identificación de las fases superconductoras del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{CuO}_x$ para $n=1, 2$ y 3 .

En los dos capítulos anteriores hemos discutido ampliamente las fases superconductoras del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. En este capítulo iniciamos el análisis comparando nuestro resultado obtenido para el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201), el cual mostró una temperatura de transición superconductoras de 22 K aproximadamente. El patrón de difracción correspondiente a la muestra superconductoras es limpio y tiene asignada una estructura tetragonal considerando únicamente las reflexiones perpendiculares al eje c , lo que constituye una semejanza con el trabajo reportado por Tarascon *et al.* [10]. Este compuesto creemos tiene una estequiometría diferente ($\text{Bi}_{2-\alpha}\text{Sr}_{2-\beta}\text{CuO}_x$) a la manejada de dos átomos por fórmula ya que el compuesto tiene una sensible pérdida de bismuto (por evaporación) [10]. El compuesto antes de obtenerse la fase superconductoras tiene una estructura monoclinica con segregación de SrCuO , lo que lo hace deficiente en Sr como lo reportan Chakoumakos *et al.* [26].

La fase no superconductoras coincide completamente con la reportada por Roth *et al.* [37] quien al igual que nosotros utilizó crisoles de oro, lo cual fue un factor importante en la purificación de la fase, pues al utilizar crisoles de otro material generalmente reaccionan con la muestra produciendo mezcla

de fases y temperaturas de transición menores a 22 K como las reportadas por [7,8,10,26,29.67,68,69,70]. En la Figura 5-1 comparamos el patrón de difracción obtenido para la fase superconductora del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201) con las fases de 80 (2212) y 110 K (2223) del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

V.2 Comparación de resultados

Como se observa en la tabla 3-3, conforme aumenta la temperatura de sinterización aumenta el parámetro c de la red lo que creemos es originado por un incremento en el contenido de oxígeno en la muestra. Lo que interpretamos como un cambio de los planos de BiO u SrO en la subestructura del compuesto de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. En la Figura 5-2 mostramos el corrimiento del pico principal hacia la izquierda, lo que tiene relevancia en la obtención de la fase superconductora como puede observarse en los valores de las distancias interplanares d de las reflexiones más intensas $(8,0,\bar{2})$ y $(0,0,8)$ que aparecen en las tablas 3-1 y 3-2 con valores para 20 de: 29.20 y 28.90 grados respectivamente.

El hecho de haber utilizado crisoles de oro nos permitió obtener fases mucho más limpias, logrando obtener una temperatura de transición superconductora máxima cercana a los 22 K a pesar de que uno de nuestros deseos era aumentar la temperatura del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ esto no fue posible, En la Figura 5-3 se presenta una comparación de las temperaturas de transición superconductora de cada una de las fases del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. En el caso de la fase 2201 resultados recientes muestran temperaturas mayores a los 22 K. Schneering [72] reporta superconductividad a 40 K para el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$ con muestras mezcladas y calentadas en aire por 100 horas, después templadas en nitrógeno líquido. La muestra superconductora fue preparada con óxidos precursores basados sobre el contenido metálico; para el Bi de 36-55.7, para el Sr de 9.8-49.6 y para el Cu de 10-40 %. Resultados recientes [73] reportan superconductividad a 80 K en películas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$, lo cual pone de manifiesto la importancia de la sustitución de elementos con radio atómico similar, ya que obtienen la fase de 80 K solo que sin calcio.

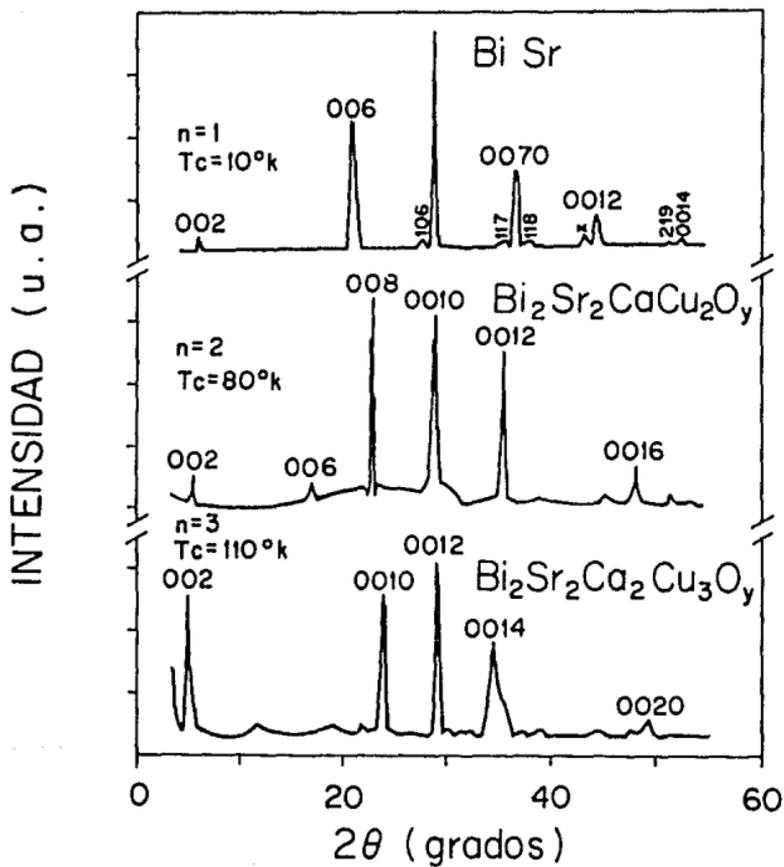


FIGURA 3-1. Patrones de difracción de las fases 2201, 2212 y 2223 de las muestras policristalinas del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n-1\text{Cu}_n\text{O}_y$ con $n=1, 2$ y 3 .

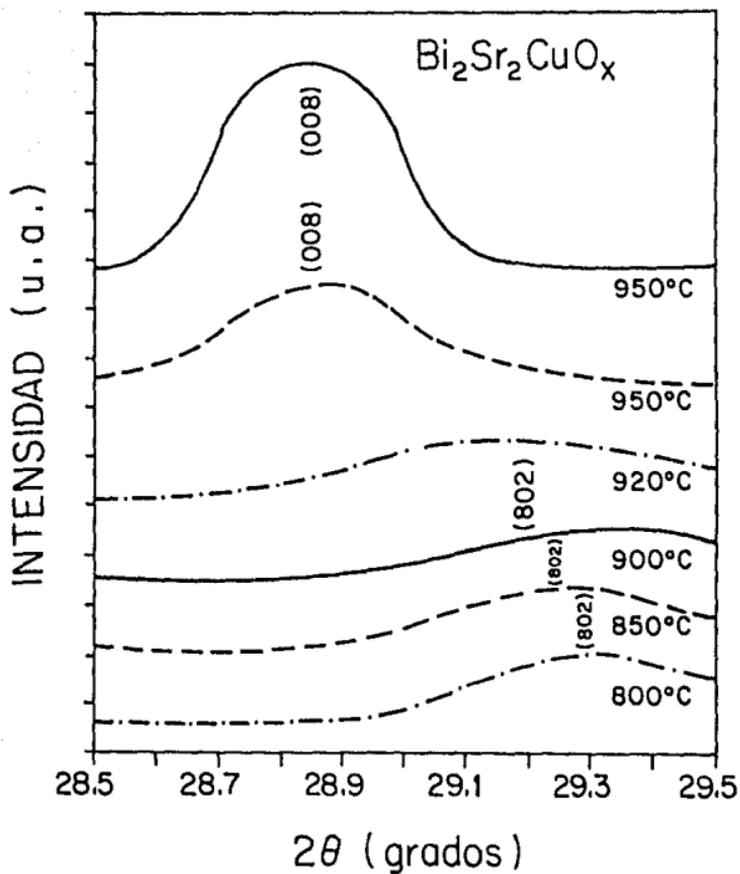


FIGURA 5-2. Corrimiento del pico principal en el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$.

En el presente trabajo no pudimos obtener superconductividad de acuerdo con los métodos de preparación reportados en la literatura [7,8,10,11,33,34,69,70] para temperaturas menores a 920K. Las muestras sinterizadas sin llegar al punto de fusión exhibieron invariablemente comportamiento semiconductor [Figura 3-9], observamos que su resistividad disminuye al aumentar el tiempo recocido. Sólo las muestras fundidas, templadas y oxigenadas presentan comportamiento metálico y superconductor, resultados similares a los reportados por Tarascon [10] y Chakoumakos [26].

Con el objeto de estudiar el cambio en las propiedades eléctricas del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ originado por el contenido de oxígeno, las muestras fundidas se templaron en nitrógeno líquido a temperaturas entre 920°C y 1000°C . Cuando la muestra líquida se temple desde 1000°C , tiene un comportamiento semiconductor, al calentarla en una atmósfera de oxígeno a 800°C se vuelve superconductor, lo que hace evidente que al calentarla a 1000°C pierda oxígeno deteriorando con ello sus propiedades superconductoras. Su comportamiento en cuanto a la deficiencia de oxígeno es similar al observado en la fase de 110 K y diferente al observado en la fase de 80 K en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Pocos estudios [71,74,75,76] se han realizado para investigar como cambian las propiedades de transporte eléctrico en el sistema Bi-Sr-Cu-O con la deficiencia de oxígeno. Uno de estos estudios lo han realizado E. Sonder et al. [74] quienes reportan un trabajo sobre oxidación y reducción en los cristales deficientes de estroncio del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.85}\text{CuO}_{6-y}$. En este trabajo presentan resultados que confirman la importancia del contenido de oxígeno en las propiedades de transporte eléctrico, por lo que, las muestras deficientes de oxígeno resultan semiconductoras y solo se restaura la superconductividad si son oxigenadas a temperaturas entre 400 y 800°C . Ellos al igual que nosotros encuentran una buena correlación entre las temperaturas de recocido en oxígeno y las propiedades de transporte eléctrico. En la figura 5-4 mostramos las curvas de R vs T obtenidas por ellos después reducir u oxidar las muestras, resultados que confirman nuestro trabajo.

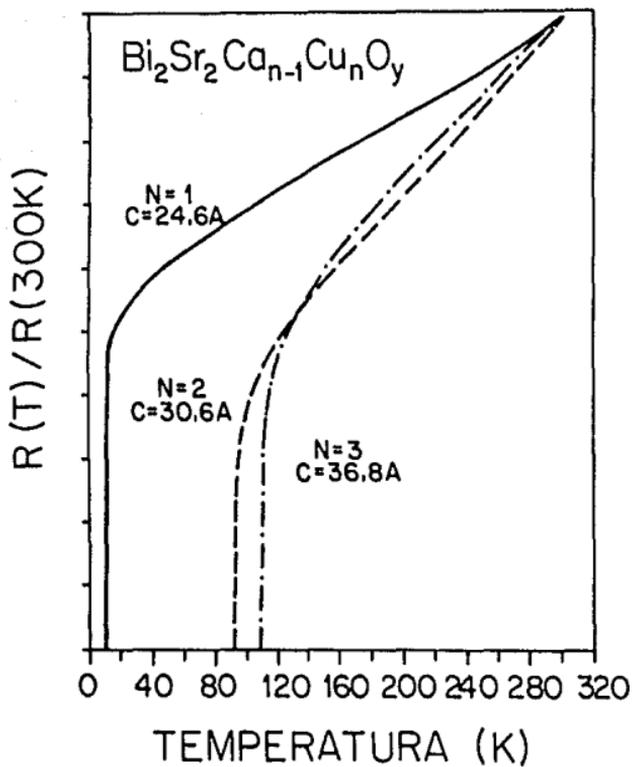


FIGURA 5-3. Curvas de resistividad normalizadas a 300 K para muestras policristalinas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ con $n=1, 2$ y 3 .

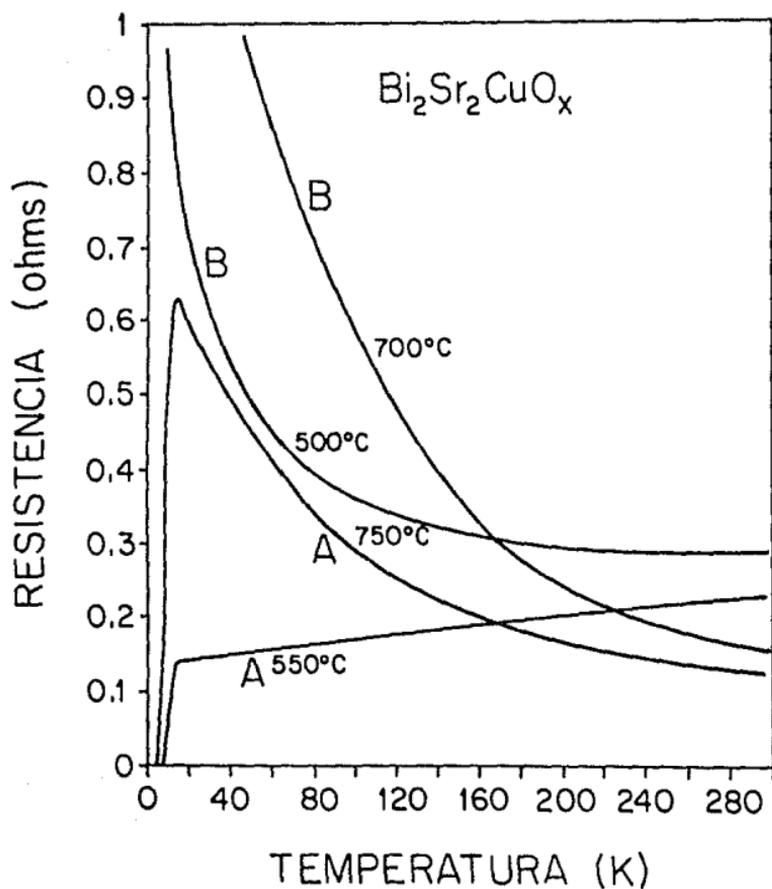


FIGURA 5-4. Propiedades eléctricas del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$: (A) muestras tratadas en atmósferas de oxígeno y (B) posteriormente reducidas en atmósferas de helio a temperaturas 50°C mayores.

*Si he podido mirar más lejos, es porque
súbi en espaldas de gigantes...*

Isaac Newton

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos mostrado que las propiedades de transporte eléctrico de las cerámicas $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ para $n=1, 2$ y 3 ; dependen fuertemente del contenido de oxígeno y de la muestra, y que la deficiencia de oxígeno determina las propiedades superconductoras del compuesto cerámico $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$.

En particular hemos estudiado el sistema base Bi-Sr-Cu-O el cual tiene un comportamiento similar al mostrado por la fase de 110 K del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ en cuanto al contenido de oxígeno; y por lo tanto, opuesto al mostrado por la fase de 80 K del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. En este sistema el tamaño de la celda unitaria cambia también con la deficiencia de oxígeno. La fase superconductoras del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ tiene una estequiometría diferente, la cual no corresponde a la nominal con que se preparó debido a la evaporación del bismuto y a la deficiencia en estroncio; por lo que contiene una cantidad de estos elementos menor a los dos átomos por fórmula.

Creemos que nos falta mucho por investigar en éste y otros sistemas cerámicos, que debe darse la debida importancia que tiene el contenido de oxígeno en el cambio de estructura de los materiales, que es necesario pensar que el oxígeno al estar dentro de un compuesto en estado sólido debe considerarse como un átomo más y no como un gas que entra y sale.

Por último quisiera expresar la enorme satisfacción que me ha producido el hecho de haberme acercado a un problema de frontera.

Literatura Citada

- [1] Former S. y B. Schwartz, *Superconducting Machines and Devices of large Systems Applications*. Plenum Press, New York, N. Y. 1978
- [2] Lynton E. A., *Superconductivity*, Methuen and Co. Ltd., London 1969
- [3] Matthias B. T., *Progress in Low Temperature Physics*, 2, 138 (1957)
- [4] Reitz John R., Milford Frederick J., *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, UTEHA, México (1980)
- [5] Martínez Gómez Lorenzo, *Ciencia y Desarrollo*; marzo-abril, (1988) núm 79, año XIV. 35.
- [6] Fortes Mauricio, *Ciencia y Desarrollo*, mayo-junio, (1987) Núm. 74, año XIII, 19
- [7] Michel C., Hervieu M., Borel M. M., Grandin A., Deslandes F., Provost J. y Raveau B.: *Z. Phys. B* 68 (1987) 421.
- [8] Akimitsu J., Yamazaki A., Sawa H. y Fujuki H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987) L2080.
- [9] Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. y Asano T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L209.
- [10] Tarascon J. M., Mckinnon W. R., Barboux P., Hwang D. M., Bagley, B. G., Green L. H., Hull G., Le Page Y., Stoffel N., Giroud M.: *Phys. Rev. B* 38 (1988) 8885.

- [11] Sonder E., Chakoumakos B. C. Sales B.: *In High-Temperature Superconductors, Fundamental Properties and Novel Materials Processing*, (Mater. Res. Soc. Proc., Pittsburgh, P. A 1990) In Press.
- [12] Kittel C.: *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 4a. Edic., Edit. Reverté, (1981).
- [13] Geballe T. H., *New Superconductors*, Sc. Am. 225 (5) 1971.
- [14] Jackson L. C.: *Low Temperature Physics*, Methuen and Co. Ltd. London, England, (1962) pp: 89.
- [15] Magaña L. F.: *Introducción al estudio de la superconductividad*, Curso para la Soc. Méx. de Fis., (no publicado), pp 17-59.
- [16] Zemansky M.: *Calor y Termodinámica*, 4a. Edic., Aguilar (1979).
- [17] Bokhimi: *En la búsqueda de nuevos superconductores*, enviado para ser publicado en las Memorias del IX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío A. C., Zacatecas, Zac. México 1989.
- [18] Hazen R. M. "Perovskitas", Sc. Am. 258 (6) 1988.
- [19] Michel C., Er-Rakho L. y Raveau B., *Mater Res. Bull.* 20: 667-671 (1985).
- [20] Bednorz J. G. y Müller K. A., *Z. Phys. B* 64, 4, 189, (1986).
- [21] Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J. y Wang Y. Q., *Physical Rev. Lett.*, 58, 405, (1987).

- [22] Cava R. J., Batlogg B., Van Dover R. B., Murphy D. W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika J. P., Rietman E. A., Zahurak S., y G. P. Espinosa G. P., *Phys. Rev. Lett.* 58: 1676 (1987).
- [23] Yan M. F., Ling H. C., O'Bryan H. M., Gallagher P. K. y Rhodes W. *Materials Science and Engineering*, B 1 (1988) 119-129.
- [24] Tu K. N., Yeh N. C., Park S I, Teskuei C. C., *Phys. Rev. B* 39, 304, (1989).
- [25] Bokhimi, García Ruíz A., Pérez L., Orozco E., Azomoza M. y R., *Physica C* 159, (1989) 654-658.
- [26] Chakoumakos B. C., Budal J. D., Sales B. C. y Sonder E.: *J. Mater Res.* 4, 1989, 6872. *Spring* 1989, Proceedings (1989) San Diego Cal. USA.
- [27] Green S. M., Mei Yu, Manzi A. E. y Luo H. L.: *J. Appl. Phys.* 66 (8) (1988).
- [28] Zhao J., Wu M., Abdul-Razzaq W. y Seehra M. S.: *Physica C* 165, (1990) 135-138.
- [29] Takemura Y., Hongo M. y Yamazaki S.: *Jpn Appl. Phys.* 28 (1989) L916.
- [30] Brawn G. E.: *Arquitectura de Sólidos y Líquidos*, La ciencia desde México, Vol. 26, sep-fce-conacyt (1987).
- [31] Willard H. H., Merrit Jr. L. L. y Dean J. A: *Métodos Instrumentales de Análisis*, Segunda Edición , 1980. CECSA México.
- [32] Cullity B. D.: *Elements of X-ray Difraction*, Second Edition, Addison Wesley, 1978. USA.

- [33] Xiao Gan, Cieplak M. Z., y Chien C. L.: *Phys. Rev. B*, **38**, 16 (1988) 11824-11827.
- [34] Sawa H., Fujuki H., Tomimoto K. y Akimitsu J.: *Jpn J. Appl. Phys.* **27** (5) 1988 pp L830-L832.
- [35] Handbook of chemistry and physics: 62th Edition (1984-1985), CRC PRESS, USA.
- [36] Roth R. S., Rawn C. J. y Benderevsky L. A., *J. Mater Res.*, Vol. **5** (1), 1990.
- [37] Roth R. S., Rawn C. J., Ritter J. J. y Burton B. P., *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (8), 1545-1549 (1989).
- [38] Cava R. J., Bartlogg B. Krajewski J. J., Rupp L. W. Schneemeyer, Siegrist T., van Dover R. B., Marsh P., Peck W. F., Gallagher P. K., Giarum S. H., Marshall J. H., Farrow R. C. Waszczak J. V., Hull R. y Trevor P., *Nature* **333**, 814-817 (1988).
- [39] Hinks D. G., Dabrowski B. et. al., *Nature* **333**, 836-838 (1988).
- [40] Brent A. Rechert y Roland E. Allen, *Proceedings of the 19Th. International Conference on the Physics of Semiconductors*, Varsovia, Polonia; Agosto 1988.
- [41] Sleight A. W. et. al., *Solid State Comun.* **17**, 27 (1975).
- [42] Nazzari A.I. et. al. *physica C* **153** (1988) 1367-1368.
- [43] G. W., *Materials Science and and Engineering, B I* (1988) 29-36.

- [44] Wang H., Li D. X., y Thompson W., *J. Am. Ceram.*, 71 [11] (1988) 463-465.
- [45] Niska J., Bengt L. y Easterling K. *J. Am. Ceram.*, 72 [8] (1989) 1508-10.
- [46] Sheng Z. Z. y Herman A. M., *Nature (London)* 332, 138 (1988).
- [47] Subramanian M. A., Torardi C. C., Calabrese J. C. Gopalakrishnan J., Morrissey K. J., Askew T. R., Flippen R. B., Chowdhry U. y Sleight A. W.; *Science* 239, 1015 (1988).
- [48] Sunshine S. A., Siegrist T., Schneemeyer L. F., Murphy D. W., Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B., Fleming R. M., Glarum S. H., Nakara S., Farrow R., Krajewski J. J., Zahurak S. M., Waszczak, J. V., Marshall J. H., Marshall J. H., Marsh P., Rupp L. W. y Peck W. F.: *Phys. Rev. B* 38 893 (1988).
- [49] Imai K., Nakai I., Kawashima T., Sueno S., y Ono A.: *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 26, L1616 (1988).
- [50] Chavira E., Escudero R., Rios-Jara D. y León L. M.: *Phys. Rev. B* 38 9272 (1988).
- [51] Hibble S. J., Cheetham A. K., Chipplindale A. M., Day P. y Hriljac J. A.: *Physica C* 156, 604 (1988).
- [52] Haldar P., Chen K., Maheswaran B., Roig-Janicki A. Jaggi N. K., Markiewicz, Giessen R. S. y Giessen B. C.: *Science* 241, 1198 (1988).
- [53] Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Ono A., Izumi F., Onoda M. Matsui Y., Kosuda K. Shunji T. y Kato K.: *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27, L365 (1988).

- [54] Tarascon J. M., Le Page Y., Barboix P., Bagley B. G., Greeve L. H., Mckinnon W. R., Hull G. W., Giroud M. y Hwang D. M. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 9382.
- [55] Niu H., Fukushima N., Ando K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1442.
- [56] Morris D. E., Hultgren C. T., Markelz A. M., Wei J. Y. T., Asmar N. G., y Nickel J. H. *Preprint*.
- [57] Mikalsen D. J., Roy R. A., Yec D. S., Shivashankar S. A., y Cuomo J. J.: *J. Mater. Res.* 3, 613-618 (1988).
- [58] Nassau K., Miller A. E., Gyorgy E. M., y Siegrist T.: *J. Mater. Res.* 4, 1330-1138 (1989).
- [59] Xu Z., Han P. D., Chang L., Asthana A. y Payne D. A.: *J. Mater Res.* 5, 39-45 (1990).
- [60] Kuwahara K., Yaegashi S. Kishio K., Hasegawa T. y Kitazawa K. in *Proceedings of the First-Latin-American Conference on High Temperature Superconductivity*, Progress in High Temperature Superconductivity, Vol 9, p. 39.
- [61] Escudero R., Chavira E. y Rios-Jara D.: *Appl. Phys. Lett.* 54 (16), (1989).
- [62] Green S. M., Mei Yu, Manzi A. E. y Luo H. L., *J. Appl. Phys.* 66 (8), (1989).
- [63] Iguchi I. y Sugishita A., *Physica C*, 152 (1988) 228-230.
- [64] Peña O., Perrin A. y Sergent M., *Physica C*, 156 (1988) 489-493.
- [65] Zandberger H-W., *Nature* 332 (London) (1988) 620

- [66] Skumryev V., Puzniak R., Karpe W., Han Z-H., Pont M. y Meddellus H., Chen D-X., y Rao K. V., *Physica C* 152, (1988) 315-320.
- [67] Morosin B., Venturini E. L., Ginley D. S., Bunker B. C., Stechel E. B., McCarty K. F., Voight J. A., Kwak J. F., y Boheme D., *High Temperature Superconducting Compounds: Processing & Related Properties*, Edited by S. H. Whang. The Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
- [68] Sonder E., Boatner L. A., Chakoumakos B. C., y Sales B. C., *Mater. Letters* 8, 171 (1989).
- [69] Peña O., Dinia A., Perrin C., Perrin A. y Sergent M., *International Conference -Materials and Mechanisms of Superconductivity-, High-Temperature Superconductors, Stanford University, -Stanford California. July 23-28 (1989).*
- [70] Chakoumakos B. C., Budal J. D., Sales B. C. y Sonder E., to be submitted for publication in *MRS Spring 1989 Proceedings*, Abril 24-28, 1989, San Diego, Cal. USA.
- [71] Salinas-Peña L. y Bokhimi, *Memorias del IX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío A. C., 168-170, Zacatecas, Zac. México 1989.*
- [72] Von Scheenering, Hans George. *Eur. Pat. Appl. Ep* 317, 877 31 de Mayo de 1989.
- [73] Adachi H., Ichikawa Y., Hirochi K., Matsushima T. Setsune K. Wasa K., *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L81-L82.

- [74] Sonder Edward, Chakoumados B. C. y Sales B. C.: *In High Temperature Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing*, edited by J. Narayan L. F. Scheemeyer y Christen D. K. (Mater. Res. Soc. Proc. Pittsburgh, PA 1990) en prensa.
- [75] Perrin A., Peña O., Sargent M. submitted to *Physica C*, 1990.
- [76] Scheemeyer L. F., Sunshine S. A., Fleming R. M. submitted to *Appl. Phys. Lett.*, AT y T Bell Laboratorie, 1990.