

10  
205-



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Ciencias

**CRECIMIENTO DE CRISTALES CERAMICOS  
SUPERCONDUCTORES DE  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{(8+x)}$**

**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 :**

**Francisco Javier Becerra Camacho**

México, D. F.

1993

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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

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

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

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

---

**INDICE**

---

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Superconductividad y sus características</b>	
1.1 Antecedentes Históricos	1
1.2 Resistencia Cero	6
1.3 Propiedades Magnéticas de los Superconductores	8
<b>Capítulo 2 Estructura Cristalina de los Superconductores cerámicos de Alta Tc</b>	
2.1 Introducción	12
2.2 Estructura Cristalina de la Perovskita	14
2.3 Estructura Cristalina del $Y_1Ba_2Cu_3O_y$	15
2.4 Estructura Cristalina de Superconductores Cerámicos que Contienen Bismuto y Talio	18
2.5 Estructura Cristalina del $La_{2-x}Ba_xCuO_4$	21
2.6 Otras Familias de Cerámicos Superconductores	22
<b>Capítulo 3 Cerámicas</b>	
3.1 Introducción	25
3.2 Preparación de Cerámicos Superconductores	27
3.2.1. Método de Estado Sólido	28

3.2.2. Métodos Basados en Reacciones	
Sólido-Líquido	29
3.3 Métodos de Crecimiento de Cristales Cerámicos	
Superconductores	29
3.3.1 Crecimiento de Cristales por Métodos de Vapor	31
3.3.2 Crecimiento de Cristales por Métodos de Fundido	31
3.3.3 Crecimiento de Cristales por Métodos de Solución	32
3.4 Procesos de Crecimiento de Cristales	33
3.5 Nucleación y Crecimiento	34
3.6 Nucleación Homogénea	35
3.7 Nucleación Heterogénea	37
3.8 Crecimiento de la Nueva Fase y Cinética del Cambio	39

#### **Capítulo 4 Método Experimental**

4.1 Introducción	42
4.2 Método Experimental	43
4.3 Resultados y Discusión	50

#### **Capítulo 5 Conclusiones y Perspectivas**

5.1 Conclusiones y Perspectivas	58
---------------------------------	----

<b>Referencias</b>	<b>60</b>
--------------------	-----------

---

## INTRODUCCION

---

Desde su descubrimiento la superconductividad ha llamado poderosamente la atención del hombre; por una parte se encuentran sus sorprendentes propiedades físicas, por otra sus potenciales aplicaciones tecnológicas y, finalmente, porque constituye un reto para el experto puesto que actualmente no se conocen los mecanismos que expliquen satisfactoriamente al fenómeno en los superconductores cerámicos de alta  $T_c$ , si bien es cierto que la teoría BCS describe extraordinariamente bien a los superconductores de baja  $T_c$ .

Con el descubrimiento de los superconductores cerámicos de alta  $T_c$  en 1986 por Bednorz y Müller, se dió un vigoroso impulso a los estudios de ese campo de la física, que hasta la fecha continúa. Desde su descubrimiento hasta hoy se ha desplegado un esfuerzo enorme por caracterizar a estos nuevos materiales tanto física como química y estructuralmente. Una de las herramientas básicas con las que se cuenta para realizar estos estudios son las técnicas de preparación de cerámicos, conocidas desde hace mucho tiempo, mismas que se aplican o se adaptan para preparar muestras policristalinas de óxidos cerámicos superconductores. Sin embargo las mediciones de las propiedades físicas de estas muestras pueden conllevar algunos inconvenientes; por ejemplo, debe tomarse en cuenta que al medir algunas propiedades se está promediando los valores de las magnitudes físicas sobre una colección de microcristales orientados aleatoriamente. Naturalmente estas mediciones pueden ser insatisfactorias porque en ellas puede influir el comportamiento de las fronteras de grano, las cuales no necesariamente son las mismas que en el resto del material. Por otra parte se ha

observado que las propiedades de transporte de los nuevos superconductores cerámicos dependen mucho de la dirección en que sean medidas; esto es, el comportamiento de ciertas propiedades físicas es anisotrópico. Ejemplo de estas propiedades son la densidad de corriente crítica, el campo crítico, la temperatura crítica, el efecto Hall, etc. El estudio de éstas propiedades para comprender los mecanismos intrínsecos del fenómeno hace imprescindible la preparación de muestras monocristalinas de estos compuestos. Aunado a esto, algunos estudios, como los de difracción de neutrones, requieren una cuidadosa preparación de la superficie de la muestra para remover las impurezas. Esto implica muestras de gran tamaño. En general, la preparación de monocristales es más difícil que la preparación de muestras policristalinas, ya que el tamaño del cristal, su composición así como su morfología dependen mucho del método empleado y de la composición inicial, entre otros factores. Sin embargo, se han podido adaptar las técnicas ya conocidas para crecer monocristales de cerámicos superconductores obteniéndose muestras de gran calidad y tamaño.

El propósito fundamental de este trabajo ha sido la preparación de muestras monocristalinas de cerámicos superconductores. En esta tesis se describe la preparación de monocristales de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  con la implementación de un método sencillo con el que hemos obtenido muestras de alta calidad y tamaño. El trabajo está dividido en cinco capítulos ordenados de la siguiente manera: En el primer capítulo se exponen los antecedentes históricos y las principales características del fenómeno de manera muy general. La intención de este capítulo es el de familiarizar al lector con el fenómeno.

En el segundo capítulo se resumen de manera muy somera las estructuras cristalográficas encontradas en algunas de las familias de los nuevos cerámicos superconductores.

El crecimiento de un cristal es un fenómeno complejo e interesante por sí mismo, por ello en el capítulo 3 exponemos las técnicas de

preparación de cerámicos superconductores, los métodos de crecimiento de cristales cerámicos superconductores y los procesos de la nucleación y el crecimiento de cristales. Esta exposición no es de ninguna manera exhaustiva sino que pretende listar los principales parámetros inherentes a los procesos antes mencionados.

El tema central de este trabajo se encuentra expuesto en el capítulo 4 en el cual se reporta detalladamente el método experimental utilizado, así como los principales resultados obtenidos.

En el capítulo 5 se presenta un resumen de los principales logros de este trabajo así como las conclusiones y perspectivas a futuro.

## **SUPERCONDUCTIVIDAD Y SUS CARACTERISTICAS**

### **1.1 Antecedentes Históricos**

La superconductividad fué descubierta en 1911, cuando Heike Kamerlingh Onnes se encontraba estudiando el comportamiento eléctrico de los metales a bajas temperaturas en la Universidad de Leiden, Holanda. Tres años antes él mismo había logrado licuar el helio, con lo cual abrió un amplio panorama para la investigación de los fenómenos físicos a muy bajas temperaturas. En aquellos años se deseaba conocer el comportamiento de la resistencia eléctrica de los materiales cerca del cero absoluto y, para ello, H. K. Onnes seleccionó el mercurio, que era un elemento que se podía purificar hasta un alto grado.

Su sorpresa fue mayúscula cuando encontró que alrededor de 4.15 K se perdía todo rastro de la resistencia eléctrica. Más tarde H. K. Onnes llamó a éste nuevo estado de la materia el estado superconductor. A la temperatura a la cual se anula la resistencia eléctrica le llamó la temperatura crítica ( $T_c$ ).

Sus investigaciones posteriores mostraron que también el plomo y el niobio sufrían la misma transformación al estado superconductor, a temperaturas de 7.2 K y 9.2 K, respectivamente. Más tarde se encontró que por lo menos otros 22 elementos y cientos de aleaciones y compuestos intermetálicos son superconductores, con temperaturas



críticas que varían desde 1 K hasta 23 K.

Debemos señalar que el estado superconductor es un estado físico de la materia que presentan algunos materiales y, a diferencia de como fue concebido por H. K. Onnes, no solamente es un conductor perfecto, sino que está caracterizado por un comportamiento eléctrico y magnético tales que la resistencia eléctrica al paso de la corriente es cero y hay expulsión de campo magnético de su interior. Esta última característica se hizo patente hasta 1933 cuando W. Meissner y R. Ochsenfeld mostraron experimentalmente que un superconductor no permite que un campo magnético lo penetre. En consecuencia, el estado de magnetización de un superconductor no depende del camino seguido para llegar a ese estado; es decir, la transición del estado superconductor al estado normal es reversible al variar la temperatura. Por otra parte, se puede demostrar que el campo magnético en el interior de un conductor perfecto es constante, pero no necesariamente es cero; por lo tanto no es una transición reversible, como ocurre en un superconductor.

En 1912 H. K. Onnes descubre también que un campo magnético intenso es capaz de destruir la superconductividad, pero que ésta reaparece cuando el campo magnético es retirado. Al valor umbral de este campo se le denomina campo crítico y se le denota  $H_c(T)$  y experimentalmente se encuentra que el valor crítico del campo es función de la temperatura. A la temperatura crítica el campo crítico es cero y a temperaturas muy bajas alcanza un valor máximo.

El estado superconductor puede destruirse, en ausencia de un campo magnético, si la corriente que circula por el superconductor es mayor que un valor crítico ( $J_c$ ). Los efectos de las corrientes eléctricas y de los campos magnéticos no son ajenos entre sí. Idealmente, la disminución de la temperatura crítica con el aumento de la corriente se debe al campo magnético que produce ella misma.

En 1935, los hermanos Heinz y Fritz London propusieron una teoría fenomenológica en la que añadieron dos relaciones a las ecuaciones del electromagnetismo de Maxwell para describir la conductividad perfecta y el efecto Meissner de un superconductor. Las ecuaciones de London predicen una longitud de penetración  $\Lambda$  del campo magnético, la cual es la distancia que puede penetrar el flujo magnético dentro del superconductor [1].

El siguiente paso teórico se da en 1950 con la teoría de Ginzburg y Landau, los cuales describen la superconductividad en términos de un parámetro de orden y proporcionan una derivación de las ecuaciones de London. En ese mismo año se descubre el efecto isotópico, que consiste en la variación de la temperatura de transición con el inverso de la raíz cuadrada de la masa isotópica, de manera que aunque la red atómica no muestra ningún cambio en la transición del estado normal al estado superconductor, resulta claro que debe desempeñar un papel importante en el cambio de comportamiento de los fenómenos de transporte en el estado superconductor. Este efecto sienta las bases para pensar que el mecanismo de interacción electrón-fonón debe jugar un papel importante en el fenómeno de la superconductividad. La predicción teórica del efecto isotópico fue hecha por H. Fröhlich [2] y más tarde comprobada experimentalmente por E. Maxwell [3].

La comprensión actual del fenómeno se debe a la teoría microscópica, propuesta en 1957 por J. Bardeen, L. Cooper y J.R. Schrieffer (conocida como teoría BCS), la cual explica el proceso físico debido a la formación de pares de electrones ligados [4]. El primer paso hacia esta teoría se dió en 1950 cuando Fröhlich, y un poco más tarde Bardeen, hicieron notar que la red se polariza cuando un electrón se mueve a través de ella y a su vez la red interactúa con otros electrones en virtud de las fuerzas electrostáticas existentes entre ellos. La distorsión de la red está cuantizada en términos de fonones, de manera que podemos pensar a la interacción entre la red y el electrón como a una constante emisión y reabsorción de fonones. En la teoría de

Frölich, la interacción electrón-fonón a 0 K es capaz de acoplar dos electrones de tal manera que su comportamiento parece ser como si hubiera una débil interacción atractiva entre ellos. El paso siguiente hacia la teoría BCS fué dado por L. N. Cooper, en 1956, cuando demostró que, de existir una interacción atractiva débil entre dos electrones con energías muy cercanas a la energía de Fermi asociada a un metal, pero por fuera de ella, estos dos electrones pueden permanecer ligados entre sí formando lo que se conoce como un par de Cooper. También demostró que el radio del estado ligado es del orden de  $10^4 \text{ \AA}$ . Esta idea desarrollada por Cooper fué la base de la teoría presentada por Bardeen, Cooper y Schrieffer, quienes demostraron que el análisis realizado por Cooper podía extenderse a muchos electrones. Cabe destacar que algunos de los resultados de Ginsburg-Landau y de London se derivan del formalismo de la teoría BCS, la cual explica perfectamente las propiedades físicas de la mayoría de los superconductores de baja temperatura crítica [4].

El año de 1986 marca el advenimiento de un suceso extraordinario para el mundo de la superconductividad. G. Bednorz y K. A. Müller, de los laboratorios IBM, reportan el descubrimiento de un material superconductor a temperatura cercana a los 30 K. El compuesto es el formado por  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_{2-x}\text{Cu}_y\text{O}$  [5]. Este descubrimiento trajo por consecuencia que se desatara una búsqueda febril de sus propiedades, así como amplias investigaciones encaminadas a encontrar nuevos materiales.

A finales de 1986 y principios de 1987 se preparó el compuesto La-Sr-Cu-O el cual mostró una Tc cercana a 40 K a presión atmosférica [6,7,8] y 52 K a altas presiones [9].

También a finales de 1986 y principio de 1987 se descubre que el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [10] es superconductor con una Tc entre 85 y 90 K. En enero y febrero de 1988 se reporta superconductividad en los sistemas BiSrCaCuO y TlBaCaCuO con temperaturas de transición de entre

110 y 120 K [11, 12, 13, 14]. La tabla 1 lista algunos de los superconductores más relevantes así como sus temperaturas de transición (ver referencia 32).

Tabla 1. Superconductores más relevantes y sus temperaturas de transición.

MATERIAL	TIPO	T <sub>c</sub> (K)	AÑO DE DESCUBRIMIENTO
Hg	ELEMENTO	4.1	1911
Pb	ELEMENTO	7.2	1913
Nb	ELEMENTO	9.3	1930
Nb <sub>3</sub> Sn	INTERMETALICO	18.1	1954
Nb <sub>3</sub> (Al <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub> )	INTERMETALICO	20-21	1966
Nb <sub>3</sub> Ga	INTERMETALICO	20.3	1971
Nb <sub>3</sub> Ge	INTERMETALICO	23.2	1973
Ba <sub>x</sub> La <sub>5-x</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>3-y</sub>	CERAMICO	30-35	1986
(La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4-y</sub> a 1GPa	CERAMICO	52.5	1986
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub>	CERAMICO	90-95	1987
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	CERAMICO	105-120	1988
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	CERAMICO	110-125	1988

La investigación en los nuevos materiales cerámicos apenas ha comenzado y tenemos mucho que aprender de ellos. Actualmente no hay una teoría que explique el fenómeno en forma satisfactoria.

No obstante el éxito de la teoría BCS, ésta solo explica el fenómeno en materiales que tienen un acoplamiento débil. Para los superconductores cerámicos no se sabe con certeza cuales son los mecanismos que llevan a la formación del par de Cooper. Se tiene evidencia de que la interacción electrón-fonón juega algún papel, pero también son posibles

otros mecanismos. Es por ello que en la actualidad, el esfuerzo de los científicos de todo el mundo se centra en entender los mecanismos que son responsables de la aparición del fenómeno. Por otra parte, continúa la búsqueda de nuevos materiales con temperaturas de transición más altas, lo cual constituye una de las metas de todos los investigadores dedicados a este tópico.

## 1.2 Resistencia Cero

Los electrones libres que se mueven en forma independiente dentro del potencial de una red cristalina perfectamente periódica, no están sujetos a interacciones de dispersión con los átomos de la red. Es la alteración en la periodicidad de la red la que da origen a la dispersión de los electrones en los metales. Las fuentes de la aperiodicidad de la red son: a) las impurezas b) las vibraciones térmicas de la red y c) los defectos cristalográficos. Si el cristal es puro y sin defectos, la única causa de dispersión de los electrones son las vibraciones térmicas de la red, entonces la resistencia eléctrica depende de la temperatura, de manera que cuando ésta tiende al cero absoluto la resistencia tiende a cero. Un cristal ideal a  $T = 0 \text{ K}$  no presenta resistencia al flujo de corriente eléctrica.

A diferencia de lo que ocurre en los metales, donde la resistencia tiende a cero lentamente, en los superconductores el fenómeno se presenta de manera distinta; en estos la resistencia desciende, a medida que lo hace la temperatura, hasta la temperatura crítica ( $T_c$ ) donde se pierde abruptamente toda traza de resistencia. La temperatura crítica es la máxima temperatura a la cual el material se encuentra en estado superconductor. Este comportamiento se ilustra en la figura 1.1.

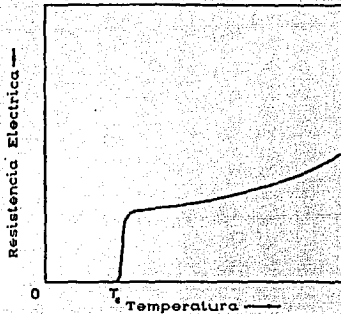


Figura 1.1. Curva característica de la resistencia eléctrica en un superconductor en función de la temperatura. Obsérvese la caída en la resistencia al llegar a  $T_c$ .

Es importante destacar que las mediciones más sensitivas que se pueden realizar indican que la resistencia de un material es realmente cero en el estado superconductor. En otras palabras, la conductividad  $\sigma \rightarrow \infty$  si  $T < T_c$ . De la ley de Ohm  $J = \sigma E$  implica que  $E = 0$  dentro del superconductor para una corriente finita que circule en él. Entonces la ecuación de Maxwell  $\nabla \times B = -eV \times E$  implica que el campo  $B$  es constante en el tiempo dentro del material, con una conductividad eléctrica infinita. Se han realizado experimentos induciendo una corriente eléctrica en un anillo superconductor sin que se observe un decaimiento de su intensidad a lo largo de varios años.

### 1.3 Propiedades Magnéticas de los Superconductores

Las propiedades magnéticas de los superconductores son tan notables como sus propiedades eléctricas. En 1933 W. Meissner y R. Oschenfeld revelaron la naturaleza reversible del estado superconductor al encontrar experimentalmente que este material se comporta de tal manera que no permite que un campo magnético penetre en el independientemente de que exista un campo magnético antes de que se enfríe abajo de la temperatura crítica (ver figura 1.2). Este resultado no contradice la primera conclusión de que  $B$  es constante en el tiempo cuando  $\sigma = \infty$  sino que indica que el valor de esa constante siempre es cero; entonces, el estado de magnetización de la muestra es independiente del historial del campo magnético presente antes de enfriar la muestra.

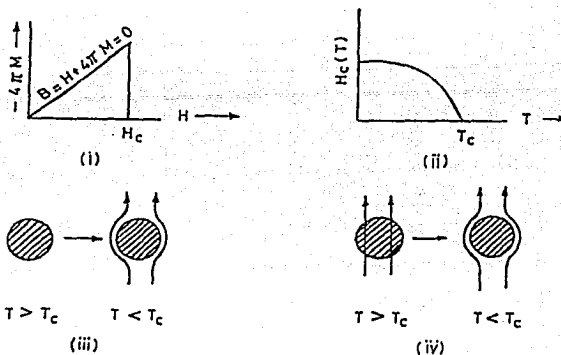


figura 1.2. Efecto Meissner en en superconductores tipo I. (i) Curva de magnetización, (ii) Curva de campo crítico, (iii) La muestra se enfría primero y después se le aplica el campo (iv) La muestra se coloca en un campo magnético y entonces se enfría abajo de  $T_c$ .

Entre los superconductores existen diferencias en cuanto a la forma en que resultan afectados por la presencia de un campo magnético externo, lo cual permite clasificarlos en dos grandes grupos: los superconductores tipo I y los tipo II. La curva de magnetización contra campo aplicado que presenta un superconductor tipo I se muestra en la figura 1.2 i). Para valores del campo magnético mayores que un valor  $H_c$ , llamado campo crítico, el espécimen se comporta como un conductor normal, y para valores del campo menores que  $H_c$  la muestra presenta diamagnetismo perfecto, es decir, el efecto Meissner es completo. Ciertos metales, por ejemplo Cd, Al, In, Sn, Pb, presentan este comportamiento.

Por otro lado, existen otros materiales, generalmente aleaciones o metales de transición, con alta resistencia eléctrica en el estado normal, como por ejemplo Nb, YBaCuO y LaSrCuO, los cuales exhiben una curva de magnetización como la mostrada en la figura 1.3. En estos superconductores la expulsión del campo magnético es completa para valores del campo aplicado menores que un valor  $H_{c1}$ . Para valores del campo mayores que este valor y menores que un valor  $H_{c2}$  existe una penetración del campo, de manera que el efecto Meissner es incompleto, hallándose el material en lo que se conoce como el estado mixto; sin embargo, el espécimen sigue siendo eléctricamente superconductor.

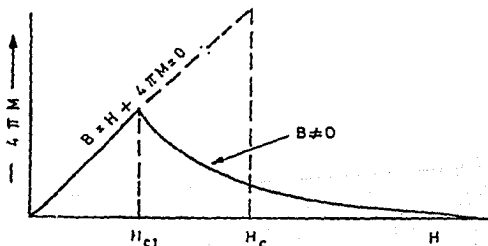


Figura 1.3. Efecto Meissner y penetración del campo en un superconductor tipo II.



Cuando se excede el valor  $H_{c2}$  el campo penetra completamente en la muestra, destruyéndose la superconductividad. Cabe aclarar que la única diferencia entre los superconductores tipo I y los tipo II radica en que el efecto Meissner es diferente entre ambos, pero no hay diferencia en los mecanismos de superconductividad. Ambos tipos tienen propiedades térmicas similares en la transición normal- superconductor cuando el campo magnético es cero.

Por otra parte, se ha observado que todos los superconductores experimentan una transición del estado superconductor al estado normal, a una temperatura dada, cuando se someten a una intensidad específica de campo magnético. El campo aplicado necesario para restaurar la resistividad recibe el nombre de "campo crítico",  $H_c$ . La variación del campo crítico con la temperatura puede describirse por la ecuación parabólica:

$$H_c(T) = H(0) [1 - (T/T_c)^2],$$

donde  $H(0)$  es el campo crítico extrapolado al cero absoluto. La curva que describe la relación anterior es una parábola que separa los estados normal y superconductor como se observa en la figura 1.2 (1).

En forma similar, la superconductividad se destruye si se hace pasar por la muestra altas densidades de corriente eléctrica. Al valor de la corriente máxima por unidad de área se le denomina "densidad de corriente crítica",  $J_c$ .

Por otra parte, de la relación:

$$B = H + 4\pi M = H (1 + 4\pi\chi)$$

se tiene que si  $B$  es cero dentro del material, entonces la susceptibilidad magnética  $\chi$  para campos magnéticos débiles es  $-1/4\pi$ ; es decir, el material presenta diamagnetismo perfecto. La razón de las

medidas experimentales de la susceptibilidad magnética al valor  $-1/4\pi$  da una idea del porcentaje de material superconductor en un determinado compuesto.

**ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS SUPERCONDUCTORES CERAMICOS DE ALTA Tc.****2.1 Introducción**

Hasta ahora se desconoce cual es el mecanismo microscópico básico por medio del cual un sistema cerámico, como alguno de los conocidos a base de cobre, se vuelve superconductor. Sin embargo, de los estudios de la estructura de estos materiales es posible determinar importantes características, como las dimensiones de la celda unitaria, las posiciones de los átomos, las distribuciones de carga electrónica y la presencia de defectos. Es por esto que el conocimiento de las estructuras de estos materiales es una de las herramientas que puede ayudarnos a comprender los mecanismos que intervienen en el fenómeno de la superconductividad y, al mismo tiempo, puede auxiliarnos para guiar las investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales.

El análisis de las propiedades estructurales puede realizarse por medio de los métodos de difracción de neutrones, el cual proporciona una gran información de los detalles estructurales y magnéticos, y también por difracción de rayos X, con la cual es posible identificar una estructura conocida así como proporcionar las dimensiones de las celdas unitarias y verificar la pureza de las fases cristalinas bajo estudio.

En la tabla 2.1 se resumen algunas de las diferentes familias de cerámicos superconductores que actualmente se conocen. Un factor común

en los compuestos I a VI de esta tabla es la presencia de planos de átomos de cobre ligados a átomos de oxígeno. En algunas estructuras estos planos están separados por una capa de itrio o de calcio.

Tabla 2.1. Familias de óxidos cerámicos superconductores.

I. $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ; M = Ba, Sr, Ca	$0.1 < x < 0.2$
II. $\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ; M = Ce, Pr, Th	
III. $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ; M = Y, Yb, Zn	
IV. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	$n = 1-4$
V. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	$n = 1-4$
VI. $(\text{Tl}, \text{Pb})(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$	
VII. $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$	$x = 0.4$
VIII. $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$	$x = 0.25$

En otras, los planos están intercalados por un número variable de planos de LaO, BaO, CuO, TlO, y BiO. Con base en estas observaciones se ha elaborado un modelo en el cual la conducción de los portadores de carga se efectúa primordialmente en los planos de CuO<sub>2</sub>, mientras que las vecindades adyacentes a estos planos proporcionan los portadores o los mecanismos de acoplamiento necesarios para que se presente el fenómeno. La tabla anterior también muestra compuestos a base de potasio y plomo (VII y VIII), pero no contienen cobre ni elementos lantánidos, lo que hace atractivo su estudio aunque sus temperaturas críticas no sean tan grandes comparadas con los compuestos de cobre. El compuesto  $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$ , tiene una T<sub>c</sub> del orden de 30 K cuando  $x = 0.4$ , y el  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ , tiene una T<sub>c</sub> de 13 K para  $x = 0.25$ . [15]. La estructura cristalina de ambos es también una perovskita. Entre algunas características estructurales de los sistemas a base de cobre se encuentra que, en general, presentan una gran cantidad de defectos y deficiencias de oxígeno, es decir, algunos de los sitios de la red pertenecientes a los lugares del oxígeno están vacantes.

Esta deficiencia de oxígeno, o defecto estructural, aparentemente es un factor crítico que determina las propiedades superconductoras. Otra característica interesante de estos materiales es la anisotropía en sus propiedades, lo cual se ha hecho patente de los estudios realizados en monocristales y películas crecidas epitaxialmente [16-18].

Estos cerámicos tienen características estructurales comunes, ya que, como veremos en las siguientes secciones, su estructura puede relacionarse con la estructura de la perovskita, por lo que en primer lugar revisaremos esta estructura cristalina. En las secciones posteriores se revisan, de manera muy general, las estructuras cristalinas de los compuestos  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , los compuestos que contienen bismuto y talio, la del  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  y finalmente se revisará la estructura de algunos compuestos interesantes que no contienen planos de cobre-oxígeno.

## 2.2 Estructura Cristalina de la Perovskita

En 1830 el geólogo Gustav Rose comenzó la descripción de las perovskitas y las bautizó así en honor de Lev Aleksevich von Perovski. Desde el punto de vista de la tecnología de las cerámicas, las perovskitas son muy atractivas por sus propiedades físicas relacionadas con su estructura cristalina [27].

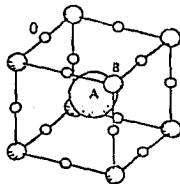


Figura 2.1. Unidad estructural básica de la perovskita.

La perovskita es una estructura cúbica compuesta de tres elementos químicos diferentes (A,B,O) presentes en la proporción 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos O son aniones no metálicos. Un catión A -el mayor de las dos clases de metales- se halla en el centro de cada cubo, los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones O están en los puntos medios de las doce aristas del cubo como se ilustra en la figura 2.1. En esta estructura, el catión B tiene una coordinación 6 y el A tiene una coordinación 12 con los aniones [27].

Es posible combinar una gran cantidad de elementos para generar los cientos de perovskitas que se conocen. El bario, el potasio y las tierras raras son algunos elementos que pueden ocupar las posiciones A. Existen casi 50 elementos que pueden ocupar las posiciones B y no solo el oxígeno puede ocupar los sitios O sino también el flúor, el cloro o el bromo.

Esta estructura se forma por la introducción de cationes A en la construcción octaédrica  $\text{BO}_3$ , la cual ha sido señalada por B. Raveau como una estructura importante por ser una fuente de la cual se pueden derivar numerosas estructuras de óxidos complejos [19].

### 2.3 Estructura Cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ( Sistema [123] )

De todos los sistemas superconductores de alta  $T_c$ , éste ha sido el más estudiado porque es posible realizar un gran número de sustituciones con diversos efectos en las propiedades superconductoras. Su temperatura crítica es de alrededor de 90K; el itrio puede ser reemplazado por la mayoría de los elementos lantánidos (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pr), excepto por Ce y Tb que no permiten la formación de la estructura cristalina. En el caso del compuesto formado por Pr ( $\text{Pr}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) se tiene un sistema único, puesto que no es superconductor, pero sí permite la formación de las mismas estructuras

cristalinas que el compuesto [123], formado por otras tierras raras que si son superconductoras. En los sistemas [123] la Tc sufre pequeños cambios, pero los parámetros de red varían de acuerdo al tamaño del lantánido. Sin embargo, cabe destacar que cuando el Ba o el Cu son sustituidos por otros átomos la Tc disminuye de manera significativa.

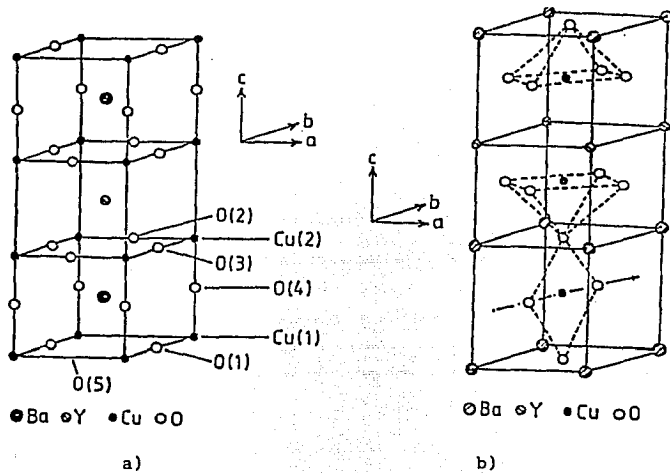


Figura 2.2 a) Estructura cristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . b) Estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  con los átomos de bario en las esquinas de la celda unitaria.

La figura 2.2a) representa a la estructura cristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , con  $y=7$ . Es claro de esta figura la enorme relación que existe con la estructura básica de la perovskita, mostrada en la figura 2.1. La formación del sistema [123] se puede ver como el apilamiento de tres estructuras de perovskita.

De acuerdo a la forma general para una perovskita, los iones de itrio y de bario se ordenan en los lugares A de la estructura ideal, de tal manera que el centro de cada triple celda está ocupado por un átomo de itrio con átomos de bario arriba y abajo de él. Cuatro átomos de oxígeno han sido removidos del plano de itrio, reduciendo su número de coordinación de 12 a 8. La estructura cristalina del sistema superconductor [123] es ortorrómbica con grupo espacial Pmmm. Esta estructura presenta deficiencias de O(5), quedando entonces en los planos basales únicamente los oxígenos llamados O(1). A altas temperaturas (750 °C) el oxígeno O(1) comienza a estar menos ligado con sus respectivos átomos de cobre y por tanto es fácil que abandone su posición dentro de la celda unitaria, transformando a ésta en una estructura tetragonal.

Los átomos de cobre ocupan los lugares B en la perovskita de la figura 2.1. Inevitablemente, la pérdida de átomos de oxígeno afecta la coordinación de átomos de cobre, lo cual puede observarse claramente en la figura 2.2b). Dos de los átomos de cobre, los de los sitios Cu(2), están coordinados a cinco átomos de oxígeno en la forma de una pirámide cuadrangular (una apuntando hacia arriba y otra hacia abajo), mientras que los otros átomos de cobre están coordinados a cuatro átomos de oxígeno en una configuración plana.

El valor de  $y$  en  $YBaCuO_{2-y}$  puede ser reducido a 6, aunque 7 es su máximo valor. Por otro lado, es fácil preparar  $YBa_2Cu_3O_y$  con  $y < 7.0$  ya que el oxígeno está poco ligado. En general, el contenido de oxígeno depende de la preparación y la presión de oxígeno a la que se prepara la muestra. Las características superconductoras dependen de la cantidad de oxígeno. Cuando  $y < 6.5$  el comportamiento del material es semiconductor y su estructura tiene simetría tetragonal. A medida que el compuesto gana oxígeno tiene lugar una transformación estructural pasando de simetría tetragonal a ortorrómbica y a un cambio de semiconductor a superconductor. Cuando el valor de  $y$  es igual a 7 la  $T_c$  alcanza un valor máximo [20].



## 2.4 Estructuras Cristalinas de Superconductores Cerámicos que Contienen Bi y Tl.

Otras de las familias de superconductores cerámicos a base de cobre contienen bismuto y talio. La tabla 2.2 ilustra algunos miembros de esta familia. Las características estructurales de estos compuestos son entre sí extraordinariamente similares. figura 2.3 y 2.4. Al igual que en los otros sistemas cerámicos, previamente mencionados, la celda básica es una celda del tipo  $ABO_3$ , o sea la estructura de una perovskita. En ésta serie de compuestos el papel que juegan tanto el estroncio o el calcio, en los sistemas de bismuto, como el que juegan el calcio o el bario en los de talio, es similar al de la tierra rara en los compuestos [123]. Al igual que en los otros sistemas superconductores, el papel preponderante en los procesos de conducción eléctrica lo llevan los planos de Cu-O. Los planos formados por Bi-O y Tl-O se suponen que actúan como un almacén de carga eléctrica, en este caso, de huecos. El papel de los átomos de la tierra alcalina y el oxígeno también se supone que sirve como el agente mediador para incrementar el bombeo de portadores hacia los planos de Cu-O.

El primer compuesto cerámico basado en bismuto fué descubierto por el grupo de Raveau en 1988 y posteriormente Maeda et al encontraron que sustituyendo calcio el compuesto incrementaba su temperatura hasta alrededor de 80 K. Casi al mismo tiempo el grupo de Hermann en 1988 descubrieron que sustituyendo talio en lugar de la tierra rara se formaba un nuevo material superconductor con temperaturas igualmente altas.

Estos superconductores forman una jerarquía de estructuras que solo difieren en el número de planos de  $CuO_2$  y el número de planos intercalados entre ellos.

Tabla 2.2. Familia de cerámicos superconductores que contienen bismuto y talio. n representa el número de planos de cobre.

I. - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	
n = 1	Tc = 12 K
n = 2	Tc = 80 K
n = 3	Tc = 110 K
n = 4	Tc = 90 K
II. - $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	
n = 1	Tc = 90 K
n = 2	Tc = 110 K
n = 3	Tc = 122 K
n = 4	Tc = 119 K
III. - $(\text{Tl}, \text{Pb})(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$	
n = 2	Tc = 90 K
n = 3	Tc = 122 K

El compuesto de bismuto con  $n = 2$  tiene la composición  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  y es conocido como la fase 2212. Su estructura cristalina así como la de las fases 2201 ( $n = 1$ ) y 2223 ( $n = 3$ ) se muestran en la figura 2.3. En esta figura se puede observar la estructura de capas con simetría tetragonal y el eje c de grandes dimensiones (30.7 Å para  $n = 2$ , y 37.1 Å para  $n = 3$ ).

De manera similar a la estructura del itrio, los átomos de cobre están coordinados a los átomos de oxígeno en un arreglo de pirámide cuadrangular. Las capas de Cu-O se encuentran más separadas unas de otras por una capa de átomos metálicos que no se incorporan a los átomos de oxígeno, pero en este caso los átomos metálicos son de calcio en lugar de itrio. Su desarrollo cúbico es idéntico al del YBCO. Los

átomos de Ba son reemplazados por Sr, los cuales ligan esta unidad con las otras.

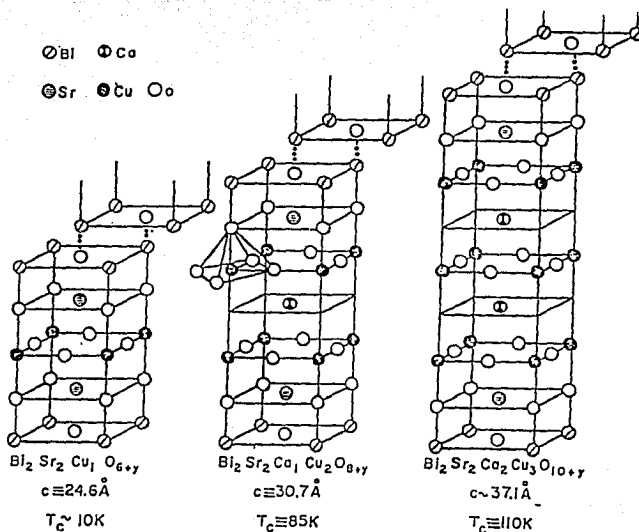


Figura 2.3. Estructura cristalina de los compuestos que contienen bismuto.

Como acabamos de ver, los compuestos 2201, 2212 y 2223 solo difieren en el número de capas de  $\text{CuO}_2$ , las cuales se forman a temperaturas relativamente bajas ( $860 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por lo que la difusión de iones es lenta y son necesarios tratamientos térmicos largos.

Esto trae como consecuencia el crecimiento de las tres estructuras simultaneamente por lo que es difícil sintetizar las fases puras. Estas consideraciones se aplican a la familia de cerámicos superconductores que contienen talio, ya que tienen una estructura similar a los compuestos de bismuto. Por otra parte, es importante notar que en estos compuestos no aparecen las cadenas de Cu-O que presenta el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [33]. La forma del sistema fue descubierta por Maeda y colaboradores [7] y más tarde por Sheng y Hermann en 1988 [22], pero se han reportado muchos compuestos relacionados a estas estructuras [21] y son resumidos en la tabla 2.2.

## 2.5 Estructura Cristalina del $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

En el compuesto estudiado por Bednorz y Müller [5] se identificaron tres fases diferentes. Una de ellas asociada a la estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . La segunda fase es una estructura cúbica cuya presencia depende de la concentración de bario, mientras que la tercera es una fase cuya presencia parece ser independiente de la composición inicial y muestra estabilidad térmica hasta los  $1000^\circ\text{C}$ . Esta fase desaparece progresivamente a temperaturas más altas y da lugar a la formación de una perovskita deficiente de oxígeno ( $\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14}$ ) descrita por Michel y Raveau [49].

Dado que lantano como el bario son cationes grandes, éste es un compuesto del tipo  $\text{A}_2\text{BO}_4$ , distinto a la perovskita  $\text{ABO}_3$ . Como se muestra en la figura 2.4, está formada por una estructura tetragonal con  $c \approx 3a$  en donde  $a$  es la longitud de la arista de la celda de la perovskita [20]. Esta es la estructura cristalina del compuesto  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  y es la adoptada por el compuesto superconductor descubierta por Bednorz y Müller.

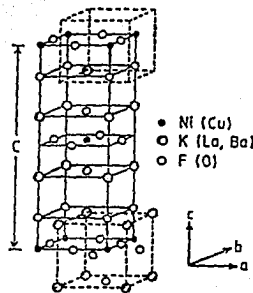


Figura 2.4. Estructura cristalina del compuesto  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ .

Los planos de  $CuO_2$  están intercalados por dos planos de  $LaO$ . Existe un desplazamiento entre los planos de  $CuO_2$  contiguos en la dirección  $[110]$ . El arreglo de los átomos de oxígeno alrededor de los grandes cationes es similar al arreglo alrededor de los átomos de bario en el compuesto  $YBa_2Cu_3O_y$ , cuando  $y = 6.5$ . El lugar del bario puede ser sustituido por átomos de estroncio o calcio. En esta familia de compuestos la  $T_c$  más alta ( $T_c = 40\text{ K}$ ) se obtiene cuando se sustituye lantano por estroncio con un valor de  $x \approx 0.2$  [50].

## 2.6 Otras Familias de Cerámicos Superconductores

Los cerámicos superconductores que contienen cobre han llamado la atención de los científicos por sus altos valores de  $T_c$ . Sin embargo, como lo han señalado Cava y Batlogg [23], también es importante el estudio de otros cerámicos que han mostrado superconductividad y que no contienen cobre ni elementos lantánidos, los cuales se incluyen en la

tabla 2.1 al principio de este capítulo. La importancia de estas fases no radica en sus valores de  $T_c$ , las cuales son muy bajas, sino en su potencial como precursor para investigar otras fases basadas en la estructura de la perovskita.

Estas fases se basan en el compuesto  $BaBiO_3$ , la cual es una perovskita interesante debido a la presencia de los átomos de bismuto cuyos estados de oxidación son Bi(III) y Bi(V) y no se mantienen en un estado de oxidación uniforme Bi(IV) [20]. Este compuesto tiene la estequiometría de una perovskita ideal, donde los átomos de bario ocupan las posiciones A y los átomos de bismuto los sitios B en la perovskita ilustrada en la figura 2.1

El  $BaBiO_3$  puede hacerse superconductor reemplazando los sitios A o B. Cuando se reemplazan algunos átomos de bario por potasio en los sitios A, se forma la fase  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  la cual tiene una  $T_c = 30$  K para el valor  $x=0.4$ . También se puede sustituir plomo por bismuto para formar la fase  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , la cual tiene una  $T_c = 12$  K cuando  $x = 0.25$  [20]. Se piensa que la conductividad ocurre en los enlaces BiO de manera que las sustituciones en los sitios de Bi deterioran más a la superconductividad (o sea que disminuyen la  $T_c$ ) que las sustituciones en los sitios del bario [33].

En la figura 2.5 se comparan las estructuras de los compuestos basados en cupratos de neodimio y los cupratos de lantano. Las celdas unitarias tetragonales son similares y los átomos de cobre y los elementos lantánidos ocupan casi las mismas posiciones. Sin embargo, los átomos de oxígeno ocupan algunos sitios diferentes, de aquí que haya una modificación en los números de coordinación de los cationes. En particular, el número de coordinación del cobre se reduce de 6 (octaedral), en el compuesto de lantano, a 4 en el compuesto de neodimio. En la familia de los cupratos de lantano, los sitios del lantano pueden ser ocupados además por estroncio o calcio, obteniéndose la  $T_c$  más alta (37 K) sustituyendo con  $x = 0.15$  de estroncio.

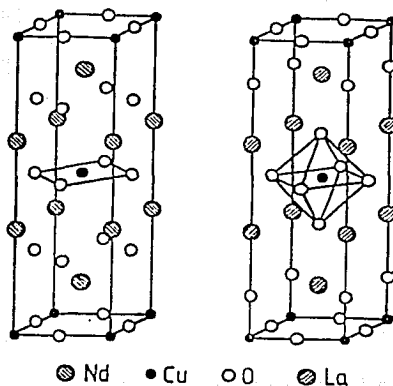


Figura- 2.5. Estructuras de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (izquierda) y  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (derecha)

Las familias de compuestos  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  y  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$  presentan aspectos muy interesantes. Los estudios realizados en los superconductores basados en cobre indican que los portadores de carga son huecos o vacancias en las bandas de valencia. Por eso es que existe un gran interés en las propiedades del compuesto  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  ya que es un superconductor cuyos portadores de carga son electrones, aunque su  $T_c$  es del orden de 20 K. Estos materiales fueron reportados por Tokura y colaboradores [24] y más tarde por Khurana [25]. La presencia de electrones como portadores de carga alienta la esperanza de que exista una nueva familia de superconductores cerámicos.

## **CERAMICAS**

### **3.1. Introducción.**

Desde hace unos 10,000 años los materiales cerámicos han estado presentes en la vida del hombre. Estos son compuestos o soluciones complejas que contienen elementos tanto metálicos como no metálicos, generalmente oxígeno. Comúnmente son duros, frágiles, con altos puntos de fusión y bajas conductividades térmicas y eléctricas, altas resistencias a la compresión y adecuadas estabilidades química y térmica las cuales se manifiestan como resistencia a la degradación. Las cerámicas pueden ser fabricadas a partir de una amplia variedad de materiales primarios y es posible darles una gran variedad de formas como: vidrios, vidrios cristalizados, monocristales, conglomerado de pequeños cristales, además de combinaciones de todos estos tipos [27].

Sus aplicaciones cubren una amplia gama y van desde la alfarería, fabricación de ladrillos, azulejos, loza y tubos para plomería hasta materiales refractarios, imanes, artículos para la industria eléctrica y abrasivos. En medicina se utilizan implantes basados en materiales cerámicos. Las cerámicas son importantes para el desarrollo de computadoras y muchos otros dispositivos electrónicos por sus propiedades magnéticas y electrónicas. En la actualidad se incorporan nuevos diseños a la lista de materiales cerámicos debido a sus útiles propiedades químicas, estructurales, eléctricas, físicas y térmicas.



Cabe señalar aquí que, por todo lo anteriormente expuesto, la industria cerámica mueve cientos de miles de dolares al año y por su importancia se ha desencadenado una intensa investigación para entender mejor sus propiedades.

Las propiedades que hacen de las cerámicas materiales de gran valor en todas sus aplicaciones son su resistencia al calor y al ataque químico, las cuales se derivan de su estructura, tanto a nivel atómico como a escalas de micrómetros y milímetros. A nivel atómico encontramos principalmente dos tipos de enlaces en las cerámicas: el iónico y el covalente, aunque las características de ambos tipos de enlaces están casi siempre presentes en un mismo material. La naturaleza de esos enlaces impone en estos materiales una desventaja que resulta crítica: son frágiles y se fracturan ante una pequeña deformación. Esto se debe a que los fuertes enlaces no permiten el deslizamiento de los planos de átomos entre sí. Este comportamiento contrasta con el de los metales que en general se deforman fácilmente. Como consecuencia de esto, a las cerámicas no se les puede dar una forma por los mismos procesos de deformación usados para los metales. La fragilidad hace a los cerámicos particularmente sensibles a las pequeñas imperfecciones en su microestructura, que sirven como puntos de partida para su rompimiento. Es por esto que gran parte de la investigación en cerámicas se dedica a desarrollar nuevas técnicas que minimicen estos defectos microscópicos.

En particular se han desarrollado dos procesos básicos para moldear cerámicos. Uno es el uso de partículas finas mezcladas con un líquido que las une, lo cual permite darles forma. Luego, las partículas finas son aglomeradas por un tratamiento térmico. La esencia de este procedimiento es encontrar o preparar a las partículas finas, darles forma y mantenerlas unidas por calentamiento. El segundo proceso básico consiste en fundir el material para formar un líquido y darle la forma deseada durante el enfriamiento y solidificación.

### 3.2. Preparación de Cerámicos Superconductores

Uno de los factores que contribuyeron a la rápida expansión inicial de los materiales superconductores es, sin duda, la facilidad de su preparación. La preparación de muestras cerámicas que presenten propiedades de superconductividad no es difícil. Sin embargo, deben tenerse cuidados especiales en su preparación, ya que algunos de los elementos químicos (como el talio) son altamente tóxicos, por lo que deben tomarse precauciones extremas para evitar su ingestión, inhalación e incluso el contacto con la piel.

Por otra parte, las propiedades superconductoras de los cerámicos superconductores son muy sensibles a los métodos de preparación, sinterización y oxigenación. Es posible preparar muestras que contengan varias fases de la misma familia del compuesto que se desea preparar, pero resulta muy difícil, en general, aislar una fase particular del compuesto.

Sin duda, las muestras más fáciles de preparar son las policristalinas, por lo que fueron ampliamente usadas en las investigaciones iniciales y aún lo son en la actualidad.

Son muchos los métodos para preparar muestras de cerámicos policristalinos. La elección de algún método en particular depende principalmente de los usos que se les vaya a dar, entre los más usados se encuentran los siguientes:

- 1.- Método de estado sólido.
- 2.- Métodos basados en reacciones sólido-líquido.

### 3.2.1. Método de Estado Sólido

Esta es la técnica usada con mayor frecuencia en la preparación de muestras policristalinas. Debido a que éste método es usado para la preparación de materiales cerámicos es usualmente llamado método de química de estado sólido. Para la preparación del compuesto se parte de compuestos ricos en oxígeno de los componentes deseados, como óxidos, nitratos o carbonatos de Ba, Bi, La, Sr, Tl, Y, etc. estos compuestos se mezclan en las proporciones atómicas adecuadas y se pulverizan en un mortero (se recomienda que sea de ágata) hasta formar un polvo muy fino para facilitar el proceso de sinterización. A continuación, la mezcla se prensa en un molde para darle forma de pastilla. La reacción del compuesto se lleva a cabo a altas temperaturas (900 °C o más) por algunas horas. Este proceso puede repetirse varias veces moliendo, mezclando y pastillando en cada paso hasta obtener la reacción completa de los componentes. La preparación termina con el proceso de oxigenación para lo cual la muestra se expone a una atmósfera rica en oxígeno.

El método de estado sólido ofrece la ventaja de su simplicidad, por lo cual es el más usado en la actualidad, ya que es suficiente calcinar las mezclas físicas de los componentes óxidos u otros precursores adecuados. En general en este método se requieren temperaturas muy altas y tiempos de reacción muy largos, los cuales dependen de los materiales que se usen, para que tenga lugar una reacción completa entre las fases simples, ocasionando una pérdida drástica de la superficie por el sinterizado. Otra desventaja de este método es la falta de homogeneidad de los sólidos obtenidos, debido a la reacción incompleta entre la mezcla de los precursores. Por otra parte deberá tenerse un cuidado especial en el tipo de material que se utilice como contenedor en el proceso de sinterización ya que puede existir una reacción entre la muestra y el recipiente. Los crisoles más recomendados son los de platino o de alúmina.

### 3.2.2. Métodos Basados en Reacciones Sólido-Líquido

Otra de las técnicas para preparar cerámicos superconductores es la coprecipitación. En éste proceso de reacción al estado sólido se repiten varias veces las moliendas en el mortero. El propósito de esta repetición es el de incrementar la cinética de la reacción química, la cual puede requerir tiempos largos de reacción como se indicó anteriormente. La técnica de coprecipitación resuelve estos inconvenientes además de ser muy rápida y admirablemente simple. En este proceso, los compuestos que serán calcinados se producen por medio de una precipitación en una solución de los respectivos nitratos en ácido nítrico. Se agrega ácido cítrico y se mezcla con hidróxido de amonio para neutralizar la solución. Esta se calienta hasta que se produce una combustión espontánea (pirólisis) debida al nitrato de amonio que se formó durante el proceso. Este produce una espuma que consiste de hojuelas homogéneas con tamaños de partícula de 50 a 100 nm. A continuación se procede como en el método de reacción de estado sólido para sinterizar y oxigenar la muestra [50], [51]. Este método tiene la ventaja de que los elementos constituyentes se mezclan en una escala atómica y de manera muy homogénea, con lo que se reduce el trabajo de preparación y solo requiere un equipo simple de laboratorio.

### 3.3. Métodos de Crecimiento de Cristales Cerámicos Superconductores

Para el estudio de los mecanismos intrínsecos de los superconductores cerámicos resulta indispensable contar con muestras cristalinas relativamente grandes. Aunque resulta comparativamente más fácil preparar muestras en forma policristalina que preparar monocristales, el crecimiento de éstos resulta un trabajo interesante en sí mismo, además de necesario. En esta sección describiremos los diversos métodos y algunas de las técnicas empleadas en el crecimiento de cristales de superconductores cerámicos.

Las diversas técnicas de crecimiento de cristales pueden agruparse en tres métodos: vapor, fundido y solución. La tabla 4.1 lista las técnicas y los métodos frecuentemente empleados en el crecimiento de cristales.

La aplicación de un método en particular depende de las propiedades físicas y químicas del material. Algunas de las técnicas se han desarrollado para alcanzar un mejor control sobre el crecimiento del cristal y adecuarse a los requerimientos del compuesto.

---



---

tabla 4.1 Técnicas y métodos de crecimiento de cristales

---



---

VAPOR	{	Evaporación directa (Configuración ampolleta sellada)
		Transporte de vapor por portadores (Ampolleta abierta)
		Transporte químico de vapor
	{	Pulverizado
FUNDIDO	{	Bridgman-Stockbarger
		Czochralski
		Verneuil
	{	Zona flotante
SOLUCION	{	Evaporación de solvente
		Crecimiento a alta temperatura ( <i>flux growth</i> )
	{	Hidrotérmico

---

### **3.3.1. Crecimiento de Cristales por Métodos de Vapor**

Estas técnicas junto con el pulverizado, se utilizan para crecer películas delgadas sobre sustratos adecuados y constituye una técnica apropiada para los materiales que subliman antes de fundirse o cuando no se dispone de un solvente adecuado para el crecimiento por solución. La técnica básica es simple e involucra el transporte de material a lo largo de un gradiente de temperatura. En la práctica esto puede lograrse con la ayuda de un gas de arrastre (ampolleta abierta) o sin él (ampolleta cerrada). En este caso el material se coloca dentro de la ampolleta en un horno con un gradiente positivo de temperatura. El material que se halla a una temperatura más alta que la porción vacía de la ampolleta, se evapora y luego se condensa en la región fría. Los parámetros más importantes que determinan el crecimiento son: la temperatura de operación, el gradiente de temperaturas, diámetro y longitud de la ampolleta y la presión a la que se hizo el sellado.

En la configuración de ampolleta abierta, se mantiene un flujo de gas inerte para llevar al material evaporado de la fuente a la zona de crecimiento. En el caso del depósito por vapor químico, el material se transporta como un compuesto volátil a la zona de crecimiento donde reacciona y se deposita.

### **3.3.2. Crecimiento de Cristales por Métodos de Fundido**

Todos los materiales que se funden congruentemente sin caer en una transición de fase pueden ser crecidos por fundido. En este método se hace necesario utilizar un crisol de un material que no sea atacado por el material fundido.

La selección de una técnica en particular depende de las características que uno desee en el producto final, por ejemplo: propiedades térmicas del material en el estado sólido y en el fundido,

proporción de crecimiento, tamaño y perfección deseadas en el material cristalino, etc. Las técnicas más usadas son: Czochralski y Bridgman. En esta última, el cristal se funde en un crisol cónico, el cual se somete a un gradiente de temperatura. Inicialmente una pequeña cantidad del material fundido se nuclea en la punta del crisol y después tiene lugar el crecimiento. Algunos parámetros importantes son: temperatura, tipo de crisol empleado, conductividad térmica en los estados sólido y fundido.

En la técnica de Czochralski el material se funde completamente. Una semilla cristalina del mismo material se pone en contacto con el fundido. Después que se ha establecido el equilibrio térmico entre la semilla y el fundido, la semilla es levantada para que el cristal crezca. Algunos de los parámetros importantes de esta técnica son: la temperatura dentro y fuera del fundido, rapidez de rotación de la semilla, rapidez de levantamiento de la semilla, etc. Esta técnica es usada para crecer una amplia gama de cristales. Existen además otras técnicas como zona flotante, que se han desarrollado para adecuarse a los requerimientos de algunos materiales.

### 3.3.3. Crecimiento de Cristales por Métodos de Solución

Este método se utiliza cuando el crecimiento por fundido no es posible por alguna razón y además el material que se desea crecer es soluble en algún solvente apropiado. El estado de sobresaturación necesario para el crecimiento se alcanza haciendo uso de la dependencia de la solubilidad con la temperatura, esto es enfriando lentamente una solución saturada, o bien evaporando lentamente el solvente. Los solventes comunmente usados incluyen líquidos orgánicos o sales fundidas. El crecimiento en medios acuosos orgánicos a presión normal se efectúa a unos cuantos grados arriba de la temperatura ambiente. Los cristales de otros materiales que no tienen suficiente solubilidad en solventes a temperatura y presiones normales se crecen a altas

presiones y temperaturas. En una técnica hidrotérmica el crecimiento se efectúa en una solución acuosa.

En ausencia de un solvente apropiado para el crecimiento a bajas temperaturas, se utiliza un solvente a altas temperaturas, usualmente una solución de sales fundidas (*flux*).

### 3.4. Procesos de Crecimiento de Cristales.

El proceso de crecimiento de un cristal involucra un cambio de fase donde las moléculas del material van perdiendo su carácter desordenado de manera gradual y uniforme hasta alcanzar el ordenamiento característico del sólido cristalino. En ausencia de una semilla cristalina, es necesario sobrefriar al sistema o alcanzar cierto grado de sobresaturación para que aparezca una fase sólida diminuta, que es llamada núcleo, y el proceso es llamado nucleación. Una vez que el sistema (vapor, fundido o solución) se encuentra en equilibrio térmico con su propio sólido (núcleo), éste es capaz de crecer acumulando más material en su entorno, el cual experimenta la transformación de fase. El proceso de nucleación está acompañado por cambios en la energía libre del sistema.

De acuerdo con un modelo simplificado del proceso de crecimiento, existe una capa de unos cuantos angstroms entre el medio en el cual crece el cristal y la superficie del sólido. Las moléculas que entran en esta capa pierden un grado de libertad y son capaces de difundirse sobre la superficie. Las moléculas de la capa adsorbida son capturadas en los sitios apropiados en la difusión [35].

Se han propuesto muchos modelos que describen el proceso de crecimiento de cristales. Cada uno de ellos se basa en diferentes puntos de vista de la interfase sólido-líquido y los lugares disponibles para el crecimiento. Estos modelos consideran que la proporción en la cual las



moléculas pueden ser añadidas en la superficie depende de la naturaleza de interfase. Esta debe ser rugosa a escala atómica y tener lugares donde los átomos puedan ser añadidos o removidos de manera que el cristal puede crecer agregando más átomos del medio que le rodea. Si la interfase es lisa, el cristal simplemente no podrá crecer de manera continua.

### 3.5. Nucleación y Crecimiento.

Supongamos que la temperatura de una pieza de un material puro, constituido por una sola fase, se altera de manera que se establezca una nueva fase de ese sistema. Es claro que el cambio de fase no sucederá repentinamente, por un movimiento simultáneo de cooperación de todos los átomos del material. De ser así, la entropía de activación para ese proceso sería negativa y de un valor muy grande. El cambio de fase debe comenzar en una escala pequeña. Primero aparecen los núcleos de la nueva fase con un tamaño de unos cientos de átomos que crecen hasta que todo el material queda transformado. Las dos etapas principales de este proceso son la nucleación y el crecimiento, que a su vez pueden subdividirse en subetapas. La nucleación implica: a) la reunión de los átomos de naturaleza semejante por difusión u otros tipos de movimiento; b) el cambio estructural de una o varias estructuras intermedias inestables; c) la formación de los núcleos de la nueva fase. Se espera que cada etapa posea una energía de activación, y una de ellas procederá ordinariamente con mayor lentitud que las restantes, limitando la velocidad total del proceso. La energía de activación observada será la de la etapa que condiciona la velocidad. El sistema pasará por etapas intermedias únicamente si la velocidad de reacción total se incrementa por este procedimiento.

El proceso de crecimiento suele también subdividirse en etapas: Las típicas son: a) la transferencia de material por difusión a través de la fase antigua; b) transferencia a través del límite de la fase dentro

de la nueva; c) transferencia en el interior de la nueva fase por difusión [43]. Estas etapas son también activadas térmicamente; es decir, existen barreras superadas por la energía térmica. A continuación nos ocuparemos de la naturaleza de tales barreras.

### 3.6. Nucleación Homogénea.

Supongamos que tenemos una pequeña región de material inestable, entonces la fase estable aparecerá en medio de la antigua. Por termodinámica sabemos que se debe esperar un decremento en la energía libre  $\Delta F_v$  por unidad de volumen que contribuye a la estabilidad de la región. Sin embargo, esta región se halla limitada por una superficie, la cual tiene por lo menos una energía libre positiva  $\gamma$  por unidad de área asociada a ella. Como los núcleos son pequeños, la relación de superficie a volumen es grande, y la energía superficial es por este motivo muy importante. Por otro lado, con frecuencia la transformación va acompañada de cambios de volumen y por esta razón los núcleos crean campos de tensión de largo y corto alcance y, en consecuencia, se produce un nuevo incremento de energía libre. Por lo tanto, es claro que todas las regiones de la nueva fase pueden ser inestables y pueden desaparecer en lugar de crecer.

Consideremos un sistema en el cual la fase  $\alpha$  es estable arriba de una temperatura de transición  $T_0$  y una fase  $\beta$  estable abajo de esa temperatura. La transición puede ser solidificación, precipitación u otra transición de fase. Consideremos la formación de una pequeña región  $\beta$  con la fase homogénea  $\alpha$ . Podemos pensar que el cambio total en la energía libre consta de dos partes principales. Una se refiere a la formación de la interfase y la otra al cambio en la energía libre asociada con el cambio de fase de  $\alpha$  a  $\beta$ . Si suponemos que la región  $\beta$  es esférica de radio  $r$ , el cambio en la energía libre es:

$$\Delta f = 4\pi r^2 \gamma + (4/3)\pi r^3 \Delta F_v \quad (1)$$

En esta expresión,  $\gamma$  es la energía de interfase y  $\Delta F_v$  es el cambio de la energía libre por unidad de volumen de la transformación de fase. En la figura 3.1 se muestra la gráfica de cada término de esta ecuación.

Al principio la partícula incrementa su tamaño por lo que también aumenta su energía libre hasta que alcanza un radio  $r^*$ . Las partículas de radio menor que  $r^*$  tenderán a disolverse para disminuir su energía libre, en cambio las de radio mayor pueden disminuir su energía libre aumentando de tamaño. Las partículas subcríticas ( $r < r^*$ ) se denominan *embriones* y en el otro caso, ( $r > r^*$ ), se les llama *núcleos*. Para formar un núcleo debe adicionarse la energía  $\Delta f^*$ , y es aquí donde entra en juego la energía térmica de activación. El radio de los núcleos es la coordenada de reacción y la energía de activación es  $\Delta f^*$ .

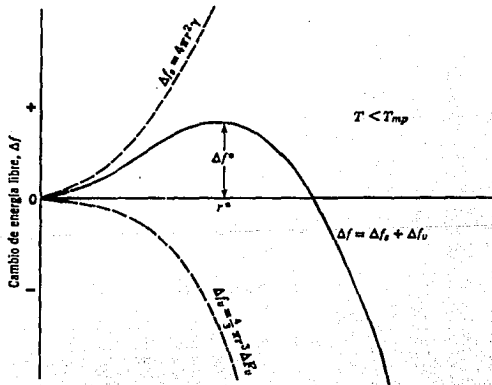


Figura 3.1. Nucleación a partir de un líquido puro de núcleos sólidos esféricos.

Podemos calcular el máximo de la energía  $\Delta f^*$  con lo que obtenemos:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta F_v} \quad (2)$$

así que:

$$\Delta f^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta F_v)^2} \quad (3)$$

La velocidad de nucleación estará determinada por  $\Delta f^*$ . Podemos obtener una buena aproximación para la variación de la temperatura si recordamos que el cambio en la entalpía,  $\Delta H_v$ , y el cambio en la entropía,  $\Delta S_v$ , varían lentamente con la misma.

En el punto de fusión ( $T_0$ ),  $\Delta F_v = 0$ , y

$$\Delta S_v(T_0) = \frac{\Delta H_v(T_0)}{T_0} \quad (4)$$

Entonces podemos escribir:

$$\Delta F_v(T) \approx \Delta H_v(T_0) - T\Delta S_v(T_0) \quad (5)$$

$$\approx \Delta H_v(T_0) \left[ 1 - \frac{T}{T_0} \right] \quad (6)$$

que da una aproximación excelente para las temperaturas cercanas a  $T_0$ . La energía superficial también es relativamente insensible a la temperatura y, por ese motivo, la variación aproximada de  $\Delta f^*$  y  $r^*$  se obtiene sustituyendo el valor de  $\Delta F_v$  en (6) en las ecuaciones (2) y (3).

### 3.7. Nucleación Heterogénea.

Si se usan las ecuaciones de la sección anterior para predecir el sobreenfriamiento usando los datos de la energía libre disponible y de

la energía superficial se encontrarán valores más grandes que las observaciones comunes.

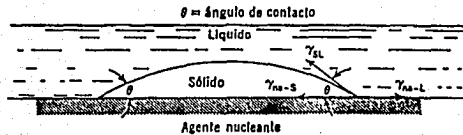


Figura 3.2. Nucleación heterogénea de un sólido a partir de un líquido.

Consideremos de nuevo el problema estudiando la nucleación de un sólido desde un líquido. Debemos analizar la influencia de la vasija que contiene el líquido y la materia extraña que pueda existir en ella. Se puede afirmar que esta última se halla presente debido a las impurezas que son estables por encima de la temperatura de transformación. Si la superficie del recipiente o la impureza es "mojada" por el sólido y líquido, estamos en la situación descrita por la figura 3.2.

La fuerza de equilibrio allí donde se encuentran las tres superficies es:

$$\gamma_{na-s} = \gamma_{na-l} - \gamma_{s-l} \cos \theta. \quad (7)$$

Los núcleos se formarán sobre la superficie del agente de nucleación a causa de la menor energía superficial que se precisa. No es posible dar una prueba exacta de esta afirmación, sin embargo, dos hechos son evidentes en la figura 3.2: a) La superficie na-S reemplaza una cantidad equivalente de la superficie na-L; b)  $\gamma_{na-s}$  es menor que

$\gamma_{na}$ -L. La aparición de na-S *disminuye* la energía asociada con el área que ocupa. El decremento de energía neto puede sustraerse de la energía superficial S-L, y así obtenemos la energía superficial total de la nucleación heterogénea, que ordinariamente es mucho menor que la superficial para la homogénea a pesar de la forma no esférica del núcleo. Usando expresiones análogas a las de las ecuaciones (1) (2) y (3) podemos decir, en general,

$$\Delta f^{\square}(\text{heterogénea}) < \Delta f^{\square}(\text{homogénea}). \quad (8)$$

Podemos concluir, con cierta seguridad que la mayoría de los cambios de fase que observamos son nucleados heterogéneamente, ya que la velocidad en la nucleación heterogénea es similar a la velocidad de nucleación homogénea, pero aquella comienza a temperaturas mucho mayores. En el caso sólido-sólido la nucleación va acompañada por deformaciones y distorsiones que incrementan sustancialmente la energía de activación del proceso. Sin embargo, los límites de las fases, de grano, las dislocaciones y defectos análogos tienen todos sus efectos propios, que a veces se cancelan en parte por la nucleación de una fase nueva. Además, la difusión se realiza más fácilmente a lo largo de dichos defectos que a través de la red cristalina, y por ese motivo se reduce  $\Delta f_D$ . En consecuencia, la nucleación en los sólidos es invariablemente heterogénea.

### 3.8. Crecimiento de la Nueva Fase y Cinética del Cambio

Después de la aparición de un núcleo, este puede reducir la energía libre total por el crecimiento continuo como lo muestra la figura 3.1. El material es transferido por difusión en varias etapas: a través de la antigua fase, cruzando el límite de la fase y dentro del núcleo. Por esa razón, la velocidad de transferencia obedecerá la ecuación de Arrhenius, según la cual el incremento con la velocidad de las reacciones químicas con la temperatura puede expresarse mediante la

ecuación:

$$\text{velocidad} = \text{constante} \times \exp(-Q/RT),$$

donde  $Q$  es la energía de activación dada en unidades de calorías por mol,  $R$  es la constante de los gases ( $1.98 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$ ),  $T$  la temperatura absoluta en grados Kelvin y la constante de velocidad es independiente de la temperatura. Cabe decir que un gran número de reacciones, tanto químicas como no químicas, satisfacen la ecuación de Arrhenius, la cual se usa comunmente para el análisis de datos experimentales de la velocidad. En nuestro caso la energía de activación está determinada por la etapa que limita la velocidad en el proceso de transferencia. En los sistemas de un componente, la única etapa es el cruce del límite de la fase, y la velocidad de transferencia no cambia con el tiempo. El contorno se mueve, por dicha razón, con velocidad constante. El volumen de una región esférica del nuevo material sería

$$V_n(t) = (4/3)\pi v^3(t-t_0)^3, \quad (9)$$

donde la velocidad del contorno es  $v$ , y  $t_0$  el tiempo en que el núcleo se ha formado. La nucleación, desde luego, progresa todo el tiempo durante la transformación. En el tiempo  $dt_0$ , se forman  $\dot{N}dt_0$  núcleos. El volumen total que se ha transformado se obtiene sumando los de los núcleos formados desde el comienzo de la transformación ( $t_0 = 0$ ):

$$V = (4/3)\pi v^3 \int_0^t \dot{N}(t-t_0)^3 dt_0. \quad (10)$$

Sin embargo debemos discutir un punto de mayor importancia. La nucleación no tendrá lugar en las regiones que ya han sido transformadas. El crecimiento cesará cuando dos límites de fase se reúnen, completando la transformación en aquel punto particular. El volumen  $V$  de la ecuación (10) se incrementa indefinidamente con el tiempo, pero sabemos que no puede exceder al de la pieza de material que se está transformando. La nucleación y crecimiento tienen lugar al

azar, y se modifica una fracción  $dy$  de material *no transformado*:

$$(1-x) dy = dx,$$

donde  $x$  es la fracción total transformada;  $x$  varía desde cero a la unidad (fin de la transformación). Integrando la ecuación anterior y usando las condiciones límite obtenemos:

$$x = 1 - e^{-y}. \quad (11)$$

La fracción de volumen "sin corregir"  $y$  se obtiene dividiendo el lado derecho de la ecuación (10) por el volumen total  $V_0$ . Por consiguiente:

$$x = 1 - \exp \left[ -4\pi V_0^2 \int_0^t \left( \frac{N}{V_0} \right) (t-t_0)^2 dt_0 \right].$$

Si conocemos  $(\dot{N}/V_0)$ , o sea el número de núcleos formados por unidad de volumen y tiempo, puede hacerse la integración completa.



**METODO EXPERIMENTAL****4.1. Introducción**

Actualmente no se ha explicado satisfactoriamente el fenómeno de la superconductividad en los superconductores cerámicos de alta Tc y el estudio de los mecanismos inherentes al fenómeno requiere de la preparación de monocristales de alta calidad, de los cuales puedan obtenerse datos experimentales confiables.

La anisotropía estructural se refleja en las propiedades electrónicas de estos materiales, como lo revelan las mediciones orientadas de densidad de corriente crítica y campo crítico. En el compuesto  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  el campo crítico es 5 veces más grande cuando el campo se aplica perpendicularmente a los planos Cu-O [16] y en el compuesto [123] la  $J_c$  es 10 veces más grande a lo largo de estos planos [17]. Otras propiedades de estos materiales muestran grados similares de anisotropía y ésta es la razón de la importancia de las mediciones en diferentes direcciones en los monocristales. Por ejemplo, la  $J_c$  y el campo crítico pueden medirse en cristales de unos cuantos  $\text{mm}^2$ , pero algunos tipos de medidas pueden realizarse únicamente en cristales más grandes. Las medidas de dispersión de neutrones, por ejemplo, requieren muestras grandes debido a que los neutrones interactúan débilmente con la materia. Además, cualquier medida de superficie, como reflectividad óptica o espectroscopía de rayos X, requieren de una cuidadosa

preparación de la superficie de la muestra para remover oxidación o impurezas de las mismas.

#### **4.2. Método Experimental.**

Como ya mencionamos anteriormente, el motivo de nuestro trabajo ha sido la necesidad de encontrar un método que permita preparar cristales de materiales cerámicos superconductores y caracterizarlos de manera que estos puedan servir posteriormente como un material para estudios más avanzados de los cuales puedan extraerse datos que nos lleven a la comprensión de este fenómeno.

Uno de los objetivos de este trabajo, es el de implementar una técnica simple para el crecimiento de cristales cerámicos, la cual no requiera de un equipo de laboratorio muy complicado o costoso, de manera que cualquier institución científica del país pueda tener acceso a él.

Las dificultades encontradas para el crecimiento de cristales cerámicos superconductores por el método de fundido, se deben a los siguientes factores:

- 1) Fundido incongruente.
- 2) Alta reactividad con la mayoría de los materiales de los que están fabricados los crisoles.
- 3) En algunos casos se presenta la descomposición al calentarlos en aire.

Sin embargo, debemos indicar que es posible implementar la técnica de crecimiento a alta temperatura, cuando existe un solvente apropiado.

La elección de un método para el crecimiento de los cristales depende de las características de los precursores, como por ejemplo puntos de fusión, así como de las características deseadas en el producto final,

como pureza, homogeneidad, etc. De los métodos expuestos en el capítulo tres de este trabajo, se optó por emplear el método de solución a alta temperatura, ya que el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  al igual que los compuestos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  y los de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  funden incongruentemente [18], lo cual descarta la aplicación de otros métodos. Una de las ventajas que presenta éste con respecto a los otros es que el cristal crece en un medio libre de tensiones, lo que disminuye los defectos puntuales. Sin embargo, puede presentar algunas desventajas como la incorporación de elementos del solvente en el cristal, reacción del compuesto con el crisol y baja velocidad de crecimiento del cristal. La finalidad de usar un solvente es que el crecimiento del cristal se lleve a cabo a una temperatura menor de la temperatura de crecimiento sin solvente. El solvente ideal tiene las siguientes características:

- 1) Alta solubilidad para los constituyentes del cristal.
- 2) Cambio apreciable en la solubilidad del material cristalino con la temperatura.
- 3) Bajo punto de fusión.
- 4) Baja volatilidad, excepto cuando el estado de sobresaturación se alcanza por evaporación del solvente.
- 5) Baja reacción con el crisol.
- 6) Baja toxicidad.
- 7) Separación fácil del cristal por medios físicos o químicos.
- 8) Ausencia de elementos que se incorporen en el cristal.
- 9) Baja viscosidad (1-10 centipoise).

Desafortunadamente no existe un solvente que posea todas estas características. El solvente seleccionado para este experimento fué el KCl ya que el potasio y el cloro no pueden introducirse en el cristal. Otra ventaja que presenta el KCl es que puede removerse del cristal disolviéndose en agua.

El dispositivo experimental consta esencialmente de un horno, un mecanismo que controle la rapidez de enfriamiento y un termómetro para medir la temperatura del sistema. En la preparación de las muestras hemos utilizado los hornos y los termómetros con los que ya contaba el laboratorio. Sin embargo, dadas las condiciones de enfriamiento a las que tiene que sujetarse el compuesto para que el crecimiento de los cristales tenga lugar, hemos implementado un sistema mecánico muy simple, pero para nuestros propósitos muy eficiente, que nos ha permitido tener razones de enfriamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ , con lo cual hemos alcanzado una de nuestras metas.

En el crecimiento de los cristales de Bi-Sr-Ca-Cu-O, utilizamos un horno tipo crisol de 600 watts (Lindberg-56343) modelo Molda, al cual se le adaptó el sistema mecánico que regula la razón de enfriamiento en el tiempo. Este mecanismo se construyó con un motor de relojería (Chronos) el cual gira a razón de 3.5 rev/min y para completar el reductor de velocidad se adaptaron engranes en serie colocando cada engrane al piñón del siguiente engrane reduciendo en cada paso la rapidez de rotación por un factor dado por  $r/R$ , donde  $r$  es el radio de piñón y  $R$  es el radio del engrane. De esta manera se calculó que cinco engranes de reloj despertador permitirían reducir la frecuencia de rotación de la perilla que mueve al potenciómetro que controla la temperatura del horno. El conjunto de motor y engranes queda protegido y firmemente sujeto al mueble del horno por una caja de aluminio que se construyó para tal efecto (figura 4.1). El sistema se acopla a la perilla que controla la temperatura del horno con lo cual se obtiene una rapidez de enfriamiento de  $1 \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C/hr}$ , la que es medida por medio de un termopar calibrado de Cromel-Alumel (figura 4.2). Para evitar las corrientes convectivas dentro del horno y los gradientes térmicos no deseados, el interior del horno se llena con lana mineral dejando solo una cavidad del tamaño del crisol empleado.

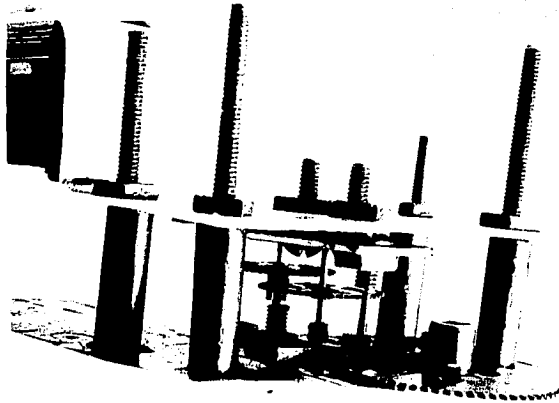


Figura 4.1 Sistema mecánico controlador de temperatura.

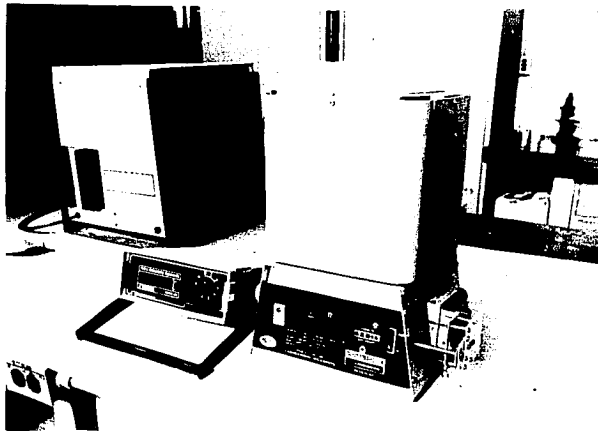


Figura 4.2 Sistema experimental.

Después de acondicionar el horno con su controlador mecánico de temperatura, se prepara el compuesto que servirá para crecer los cristales. En la preparación del compuesto empleamos los reactivos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Anderson 99.99%),  $\text{SrCO}_3$  (Baker 99.4%),  $\text{CaCO}_3$  (Reactivo Analítico),  $\text{CuO}$  (Baker 99.0%) los cuales se pesaron en cantidades adecuadas de acuerdo a la composición nominal. Los polvos se mezclaron en un mortero de ágata hasta producir una pasta homogénea y uniforme a la cual se añade acetona para obtener una mejor homogeneidad de los compuestos y reducir el tamaño de grano. Una vez que la acetona se ha evaporado completamente, la mezcla se pastilla usando una pastilladora aplicando una presión de  $4 \text{ Ton/cm}^2$  con una prensa hidráulica. La muestra se hace reaccionar calentando por 24 horas a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  a fin de eliminar los carbonatos e iniciar la reacción.

Transcurridas las 24 horas las pastillas se enfrían y se retiran del horno para obtener un patrón de difracción de rayos X el cual mostró que efectivamente se comienza a formar la fase 2212.

El compuesto se mezcla con una parte proporcional en peso de cloruro de potasio, el cual sirve como fundente, en cantidades que se varían para encontrar aquella proporción adecuada para un mejor crecimiento del cristal.

Con la mezcla del compuesto y el  $\text{KCl}$  se llena un crisol de alumina de alta densidad. Como se sabe, la alúmina es químicamente inerte al compuesto. La parte superior del crisol se cubre con alúmina cristalizada a fin de evitar la pérdida del compuesto por evaporación. El crisol se introduce en el horno rodeándolo con lana mineral para evitar gradientes térmicos dentro del horno.

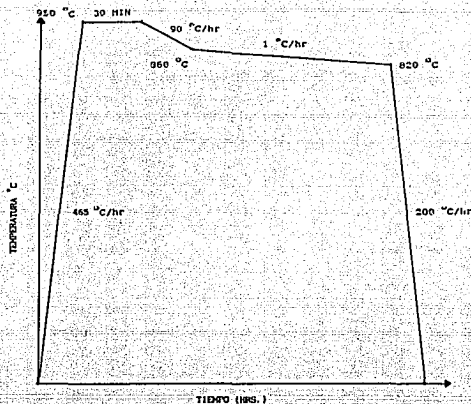


Figura 4.3. Proceso térmico para el crecimiento de cristales de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

A lo largo de esta investigación se hicieron varias pruebas para encontrar el tratamiento térmico adecuado para el crecimiento de los cristales lo cual nos llevó al proceso mostrado en la figura 4.3.

Una vez que el crisol se ha enfriado, es retirado del horno y examinado primero visualmente. En el fondo del crisol aparece una masa negra y porosa, dentro de la cual se encuentran los cristales en cúmulos compactos.

El proceso de oxigenación se efectúa colocando los cristales en un recipiente de alúmina que se introduce en un tubo de cuarzo, al cual se le inyecta continuamente oxígeno de alta pureza (Linde 99.9 %) por uno de sus extremos. El tubo con los cristales permanece dentro de un horno por 4 horas a 700 °C. A continuación se baja la temperatura a 400 °C manteniéndose así por 12 horas más. finalmente la muestra se enfría

lentamente a temperatura ambiente y se cierra el flujo de oxígeno.

Para la caracterización de las muestras se cuenta con tres técnicas experimentales: difracción de rayos X por el método de polvos, susceptibilidad magnética y medidas de resistencia eléctrica al variar la temperatura. La primera sirve para el análisis de las fases presentes en el material y las dos últimas para conocer las propiedades superconductoras de la muestra.

Las medidas de rayos X se toman acomodando unos 10 cristales en un portamuestras de vidrio. Para evitar que los cristales resbalen, se aplica una capa muy tenue de silicón (grasa de vacío). Los cristales se irradian en un difractómetro Siemens D500, con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5460 \text{ \AA}$ ), seleccionado por un monocromador. Las medidas se efectuaron tomando un paso angular en  $2\theta$  de 0.01 grados con tiempo de medida de 0.3 segundos.

El sistema imprime automáticamente el difractograma. Los cristales se acomodan en el portamuestras de manera que quede el plano 001 perpendicular al portamuestras. Es por esta orientación, con planos preferenciales en una dirección, que no aparecen todas las reflexiones esperadas.

Las propiedades superconductoras se determinan usando susceptibilidad magnética con un Sistema Medidor de Propiedades Magnéticas marca Quantum Design. Las medidas se efectúan de la siguiente manera: Un cristal se coloca dentro de un pequeño recipiente cilíndrico de plástico, el cual se introduce al Dewar del sistema donde es enfriado lentamente. Una bobina superconductora aplica un campo magnético sobre la muestra y un sistema detector constituido por un SQUID mide la magnetización de la misma.

La medida se efectúa en dos etapas y en ambas se aplica un campo de 5 Gauss. En la primera de ellas, la muestra es enfriada desde temperatura



ambiente hasta 3K en campo magnético cero. A continuación se aplica el campo externo y la temperatura de la muestra se aumenta gradualmente hasta la temperatura ambiente.

Las corrientes inducidas en la superficie de la muestra forman una coraza que no permite la penetración de las líneas de campo hacia el interior, de manera que aparentemente, toda la muestra es superconductora.

En la segunda atapa, la muestra se enfría desde la temperatura ambiente hasta 3 K en presencia de un campo magnético externo. En la muestra se encuentran zonas en el estado normal y zonas en el estado superconductor, por lo que solo las zonas superconductoras expulsan las líneas de campo magnético de su interior.

Cabe señalar que para una mejor caracterización visual de las muestras, estas fueron observadas con microscopio electrónico de barrido.

#### **4.3 Resultados y Discusión.**

El producto de la calcinación es diluido en agua y posteriormente filtrado para eliminar los residuos de KCl que podrían haber quedado en los cúmulos cristalinos. Estos cúmulos fueron extraídos mecánicamente del crisol, el cual fue necesario romper.

Los cristales crecen con una morfología de capas, similares a la mica, con tamaños de 1 a 2  $\text{mm}^2$ , aproximadamente (Fig. 4.4 y 4.5).

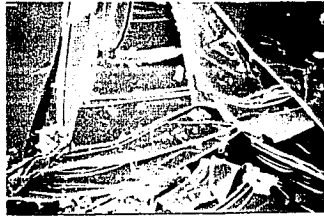
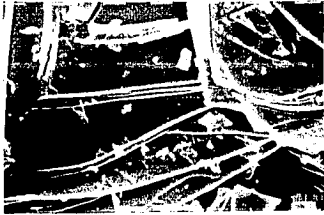


Figura 4.4 Fotografía de los monocristales tomadas con el Microscopio Electronico de Barrido.

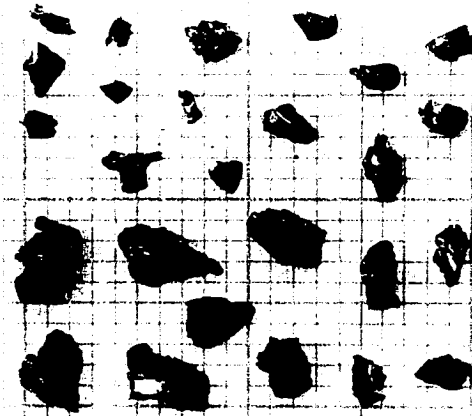


Figura 4.5 Fotografías de monocristales y cumulos cristalinos.

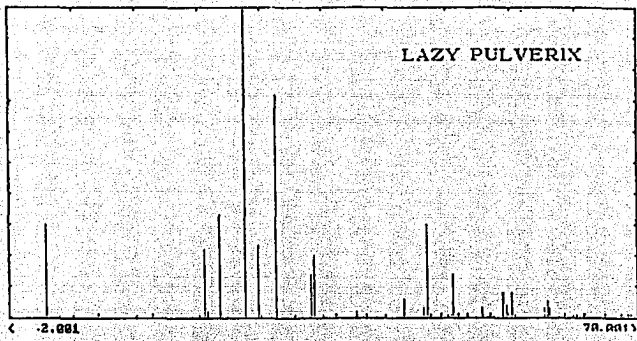


Figura 4.6 Patrón de difracción generado por el programa Lazy Pulverix.

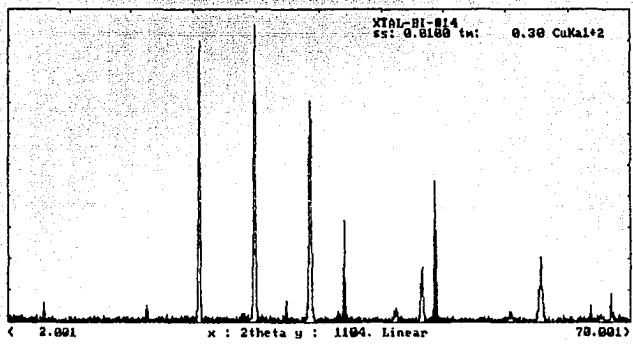


Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X de monocristales de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ .

Al acomodar las muestras para que quedaran orientadas respecto al plano 001 existen planos preferenciales en esa dirección y no aparecen todas las reflexiones esperadas. No obstante, las posiciones de las reflexiones del patrón de difracción corresponden a las posiciones del patrón generado por el programa Lazy Pulverix, lo cual nos indica que se tiene la fase deseada (2212) (Figura 4.6 y 4.7).

La figura 4.8. muestra las medidas de susceptibilidad magnética y en ellas se puede observar una transición de fase al estado superconductor en 79.98 K.

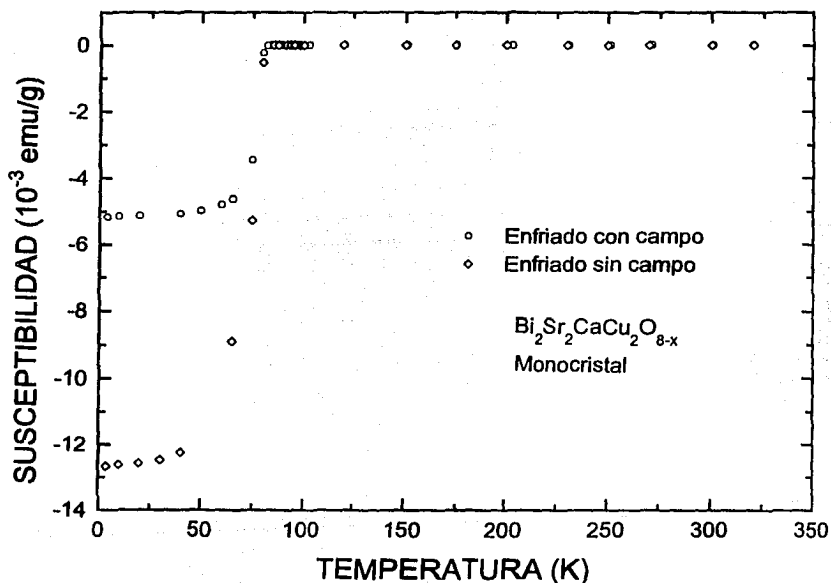


Figura 4.8. Gráfica de la susceptibilidad vs temperatura de un monocristal de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ .

La razón entre las medidas experimentales de la susceptibilidad magnética y el valor  $-1/4\pi$  da una idea del porcentaje de la cantidad de material que es superconductor en la muestra, es decir:

$$\text{Fracción de diamagnetismo} = \frac{\chi_{\text{experimental}}}{\chi_{\text{ideal}}} 100 .$$

Una muestra ideal es un diamagneto perfecto y su susceptibilidad por unidad de volumen a 0 K toma el valor  $-1/4\pi$ . Así que debemos multiplicar la susceptibilidad magnética encontrada experimentalmente por  $\rho/m$ , donde  $\rho$  es la densidad y  $m$  es la masa de la muestra, para tener la susceptibilidad experimental por unidad de volumen.

La densidad de la muestra está dada por

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{peso de la fórmula}}{\text{volumen molar}} = \frac{\text{peso de la fórmula}}{\text{volumen de la fórmula} \times N} ,$$

donde  $N$  es el número de Avogadro. Si la celda unitaria, de volumen  $V$ , contiene  $Z$  unidades de fórmula, entonces:

$$V = \text{volumen de una unidad de fórmula} \times Z .$$

Luego

$$\rho = \frac{\text{peso de la fórmula} \times Z}{V \times N} ;$$

generalmente se expresa  $V$  como  $\text{Å}^3$  y debe multiplicarse por  $10^{-24}$  para que tengamos la densidad en las unidades adecuadas de gramo por  $\text{cm}^3$ .

Sustituyendo el número de Avogadro, la ecuación anterior se reduce a:

$$\rho = \frac{\text{peso de la fórmula} \times Z \times 1.66}{V}$$

Si  $V$  está dado en  $\text{\AA}^3$ , las unidades de  $\rho$  son gramos por  $\text{cm}^3$  cúbico. Con esta expresión hemos calculado la fracción de diamagnetismo en la muestra encontrando una proporción de 52.10% de material superconductor en los cristales

Las medidas de resistencia eléctrica se realizaron por la técnica usual a cuatro terminales y fueron llevadas a cabo por el Dr. Pedro Prieto en la Universidad del Valle en Cali, Colombia. Los resultados de estas mediciones muestran una transición de fase al estado superconductor a 81.74 K, confirmando con esto que la fase presente en los monocristales crecidos es la 2212. Se incluye en la figura 4.9 la gráfica de resistencia contra temperatura.

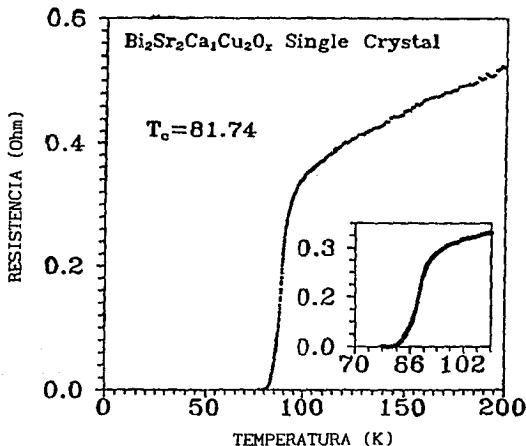


Figura 4.9 Las medidas de resistencia Vs temperatura efectuadas en los monocristales de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  muestran resistencia cero a 81.74 K.

Cabe aclarar que debido a las características morfológicas de los cristales, resulta un tanto difícil efectuar las medidas de resistencia Vs. temperatura, ya que ésta se realiza pegando contactos sobre los cristales; cuando la muestra es enfriada la tensión sobre los contactos provoca desfoliación. Este problema se elimina sustituyendo los contactos por pistas de pintura de plata, pero esto requiere de un dispositivo del que no se cuenta en el laboratorio.

Mediante la inspección óptica por medio del microscópio estereoscópico se identificaron algunas características del crecimiento. En general, los cristales crecidos presentan una morfología laminar o de placas denotando un desarrollo preferencial de las caras (001). Esta característica se hace patente en la microfotografía y en la fotografía mostradas en la figura 4.4 y 4.5. La microfotografía de la figura 4.4 muestra las placas en el seno del fundido. Ocasionalmente se encontraron pequeños crecimientos prismáticos (aproximadamente 4 mm.) que se producen por un desarrollo más homogéneo de las caras (001), (100) y (010).

La figura 4.6 muestra el difractograma de los cristales crecidos y las reflexiones de la fase (2212). La tabla 4.1 compara los patrones de difracción de la fase superconductor de 80 K con los observados experimentalmente. Es clara la ausencia de muchas reflexiones porque, como se dijo anteriormente, el patrón se obtuvo con una orientación preferencial de las muestras. Naturalmente esto es sólo un indicio de que se tiene la fase buscada y debe corroborarse con el empleo de otras técnicas.

Tabla 4.1 Datos del patrón de difracción de rayos X de la fase superconductor de 80 K con composición 2:2:1:2 de Bi:Sr:Ca:Cu:O

dcalc.	dobs.	h k l	dcalc.	dobs.	h k l
15.4450	15.2264	0 0 2	1.7161	1.7151	0 0 18
7.7225		0 0 4	1.7155		2 2 8
5.1483	5.1316	0 0 6	1.7108		0 2 14
3.8613	3.8578	0 0 8	1.7106		1 3 1
3.8006		1 1 1	1.7103		2 0 14
3.5895		1 1 3	1.7096		3 1 1
3.2550		1 1 5	1.6900		1 3 3
3.0890	3.0858	0 0 10	1.6890		3 1 3
2.8924		1 1 7	1.6509		1 3 5
2.7090		0 2 0	1.6500		3 1 5
2.7070		2 0 0	1.6416		1 1 17
2.6683		0 0 2	1.6275	1.6221	2 2 10
2.6664		2 0 2	1.5971		1 3 7
2.5742	2.5710	0 0 12	1.5662		3 1 7
2.5563		0 2 4	1.5722		0 2 16
2.5580		1 1 9	1.5718		2 0 16
2.5546		2 0 4	1.5445	1.5435	0 0 20
2.3974		0 2 6	1.5364		2 2 12
2.3960		2 0 6	1.5328		1 3 9
2.6446		1 1 11	1.5321		3 1 9
2.2176		0 2 8	1.4965		1 1 19
2.2165		2 0 8	1.4625	1.4674	1 3 11
2.2064		0 0 14	1.4619		3 1 11
2.0367	2.0495	0 2 10	1.4497		0 2 18
2.0359		2 0 10	1.4494		2 0 16
2.0191		1 1 13	1.4462		2 2 14
1.9306	1.9293	0 0 16	1.4041	1.4028	0 0 22
1.9148		2 2 0	1.3897		1 3 13
1.9003		2 2 2	1.3894		3 1 13
1.8661		0 2 12	1.3731		1 1 21
1.8654		2 0 12	1.3595		2 2 16
1.8586		2 2 4	1.3545		0 4 0
1.8137	1.8110	1 1 15	1.3535		4 0 0
1.7947		2 2 6	1.3483		4 0 2



**CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

Para finalizar este trabajo se presentan aquí algunas de las conclusiones más importantes basadas en los resultados obtenidos.

Un factor relevante en el crecimiento de estos cristales es la dependencia con la temperatura, la cual exige un mecanismo seguro para el control de la razón de enfriamiento así como la variación en la forma del mismo. En ese sentido, uno de los logros importantes de este trabajo lo constituye el hecho de haber implementado un método que no requiere un equipo de laboratorio demasiado elaborado, en particular, en lo que al controlador de temperaturas se refiere. El sistema consta de: un horno, un sistema mecánico que controla la rapidez de enfriamiento del sistema y un termómetro con termopar.

Con este método se obtuvieron cristales superconductores de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , aproximadamente.

Las propiedades estructurales se determinaron por medio de difracción de rayos X y se compararon con los patrones generados por el programa Lazy Pulverix encontrándose que la fase pertenece a la 2212 y al grupo espacial I4/mmm.

De las medidas de susceptibilidad magnética se encontró que la fracción de diamagnetismo en las muestras es de aproximadamente 52 %. La transición se presenta a los 79.84 K. Las medidas de resistencia contra temperatura confirman que la fase presente, mayoritariamente, en los

monocristales crecidos es la de 80 K al mostrar una  $T_c$  de 81.74 K.

Dado que este trabajo se centra en la instrumentación de una técnica para la preparación de muestras monocristalinas, el panorama para futuras investigaciones resulta bastante amplio. En este sentido, pueden sugerirse como posibles líneas de investigación futuras las siguientes:

Resulta interesante la preparación de otras composiciones distintas a las utilizadas en este trabajo, así como la investigación del crecimiento de cristales de otras familias de cerámicos superconductores, como por ejemplo de La-Sr-Cu-O y de Y-Ba-Cu-O, de los que se tienen reportes de cristales de mayores dimensiones. Del mismo modo, es importante la instrumentación de otras técnicas experimentales para la caracterización de las muestras; por ejemplo, la utilización de microscopía electrónica, la cual puede dar información de los "hábitos" del crecimiento cristalino de estos materiales, a la vez que es una técnica adecuada para la determinación de sus características estructurales. Por último, las medidas orientadas de corriente crítica, de campo crítico y de termpotencia, son fundamentales para entender las propiedades electrónicas de los nuevos superconductores de alta temperatura de transición.

---

**REFERENCIAS**

---

- [1] F. London, *Superfluids*, Vol. 1, Dover N.Y., 1961
- [2] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* 79, 845 (1950)
- [3] E. Maxwell, *Phys. Rev.* 78, 477 (1950)
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys Rev.* 108, 1175 (1957)
- [5] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.* B64, 189 (1986)
- [6] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, and D. Werder, *Nature* 329, 423 (1987)
- [7] H. Takagi, S. I. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L1 (1987)
- [8] J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. MacKinnon, G. W. Hull, and T. H. Geballe, *Science* 235, 1373 (1987)
- [9] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, and Z. J. Huang, *Science* 235, 567 (1987)
- [10] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987)
- [11] C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Huang and Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 60, 941 (1988)
- [12] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27, L209 (1988)
- [13] L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, P. H. Hor, J. Bechtold, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Z. Z. Sheng, and A. M. Hermann, *Nature* 332, 626 (1988)
- [14] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, R. L. Ross, C. G. Hadjidakos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El. Ali, and A. M. Hermann, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1567 (1988)

- [15] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Shuller, C. U. Segre, K. hang, and M. S. Keeflich, *Phys. Rev.* 36, 3608 (1987)
- [16] Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda, and T. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L377 (1987)
- [17] T. R. Dinger, T. K. Worthington, W. J. Gallagher, and R. L. Sandstorm, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2687 (1987)
- [18] L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, S. H. Glarum, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, B. Batlogg, T. Siegrist, and L. W. Rupp, *Nature*, 332 March (1988)
- [19] B. Raveau, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad., Part A* 52, 67 (1986)
- [20] J. H. Sharp, *Br. Ceram. Trans. J.*, 89 (1990)
- [21] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett* 27, L209 (1988)
- [22] Z. Z. Sheng, and A. M. Hermann, *Nature* 332, 55 (1988)
- [23] R. J. Cava, and B. Batlogg, *M. R. S. Bull.* 49 (1989)
- [24] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Nature* 337 (1989)
- [25] A. Khurana, *Physics Today*, 17-19, April (1989)
- [26] *Superconductivity*, E. A. Lynton, 2<sup>a</sup> Ed. Methuen-Wiley, N. Y. (1964)
- [27] R. M. Hazen, *Sci. Am.* June, 74 (1988)
- [28] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, R. B. van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava, and D. W. Murphy, *Nature* 328, August (1987)
- [29] A. R. West, *Solid State Chemistry*, John Wiley (1989)
- [30] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975)
- [31] *Introduction to Solid State Physics*, C. Kittel, John Wiley (1971)
- [32] *Copper Oxide Superconductors*, C. P. Poole, T. Datta, H. Farach, John Wiley (1988)
- [33] I. K. Schuller and J. D. Jorgensen, *MRS Bull.* January (1989)
- [34] *Introduction to Ceramics*, W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, John Wiley, 2<sup>a</sup> ed. (1976)

- [35] High Temperature Superconductivity, S. V. Subramanyam, S. C. Sabharwal, S. C. Gadkarl, and M. K. Gupta, John Wiley (1989)
- [36] R. J. Gavalier, Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973)
- [37] L. R. Testardi, J. H. Wernick, and W. A. Royer, Solid State Comunn. 15, 1(1974)
- [38] Física del Estado Sólido y de Semiconductores, J. P. McKelvey, Limusa (1976)
- [39] H. Frölich, Phys. Rev. 79, 845 (1950)
- [40] T. Yasuda and S. Takano, Submitted to Jpn. J. Appl. Phys. (1990)
- [41] Superfluids, F. London, Dover (1960)
- [42] M. A. Subramanyam, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, U. Chawdhary, and W. Sleight, Nature 332, March (1988)
- [43] Propiedades Termodinámicas. Ciencia de Materiales, vol 2, J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, Limusa (1987)
- [44] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B828, 4227 (1987)
- [45] L. N. Cooper, Phys. Rev. 104, 1189 (1956)
- [46] J. Yu, A. J. Freeman, and J. H. Xu, Phys. Rev. Lett. 58, 1035 (1987)
- [47] Propiedades Electrónicas. Ciencia de los Materiales IV, R. M. Rose, L. A. Shepard, J. Wulff, Limusa (1985)
- [48] M. S. Hybertsen and L. F. Matheiss, Phys Rev. Lett. 60, 1661 (1989)
- [49] L. P. Gor'kov, J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR) 32, 1442 (1957), tr. en Soviet Phys JEPT 5, 1174 (1957)
- [50] R. J. Cava, Scientific American, August 1990)