

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

**" CONTRIBUCION A LA SINTESIS DE SUPERCONDUCTORES DE**

**T<sub>c</sub> - ELEVADA POR METODOS SOL-GEL"**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN QUIMICA**

**PRESENTA**

**JOSE GENARO CARMONA GUTIERREZ**

***SEPTIEMBRE DE 1995***

**"CONTRIBUCION A LA SINTESIS DE SUPERCONDUCTORES  
DE  $T_c$ -ELEVADA POR METODOS SOL-GEL"**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

JOSE GENARO CARMONA GUTIERREZ

SEPTIEMBRE DE 1995

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA**  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Dr. Antonio Campero Celis por su experiencia académica y científica, y por su valiosa orientación.**

**A mis profesores, por sus conocimientos:**

Dra. Anik Vivier.  
Dr. Vicente Mayagoitia.  
Dra. Elba Ortíz.  
Dra. Gloria del Angel.  
Dr. Juan Padilla.  
Dra. María Villa.  
Dr. Antonio Campero.

**A mis compañeros por su amistad.**

**A los compañeros del área de química inorgánica, por su apoyo académico:**

M.Q. Miguel Angel García, Q. Celso Velázquez, Q. María Luisa Ojeda,  
M.Q. Ana María Soto, M.Q. Eloisa Anleu, Dra. Gloria Sarabia,  
Dr. Rubén Arroyo, Dra. Leticia Lomas.

**Al Dr. Roberto Escudero, del Instituto de Investigación de materiales de la UNAM, por su apoyo científico.**

**A los profesores que contribuyeron a la realización de este trabajo:**

M.Q. Francisco Morales, del Instituto de investigación de materiales, UNAM.  
Prfr. Felipe Robles, del área de docencia del departamento de química, UAM-I.  
M.Q. Victor Hugo Hernández, del área de difracción de rayos X, UAM-I

**AL JURADO:**

DR ANTONIO CAMPERO CELIS.

DR PEDRO BOSCH GIRAL.

DR. OMAR SOLORZA FERIA.

**AGRADEZCO EL APOYO ACADEMICO Y ECONOMICO A LAS SIGUIENTES INSTITUCIONES:**

**CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

**BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA**

**Dedico mi trabajo a:**

La memoria de mis padres: Alfredo Carmona y Vicenta Gutiérrez.

**Por su ejemplo.**

Mis hermanos y a toda mi familia.

**Por su comprensión.**

A mis amigos.

**Por su amistad.**

A Rosy y nuestros hijos.

**Por su cariño.**

Este trabajo se realizó en el área de Química Inorgánica del departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, bajo la dirección del Dr. Antonio Campero Celis

# Índice

	Pag.
Objetivos.	1
Introducción.	3
Capítulo I	
Aspectos básicos de la superconductividad	
I.A.-Definición y propiedades de los superconductores.	7
I.A.1.-Resistencia cero.	7
I.A.2.-Temperatura crítica.	8
I.A.3.-Diamagnetismo perfecto.	9
I.A.4.-Susceptibilidad magnética.	10
I.A.5.-Propiedades termodinámicas.	10
a).-Energía libre de un superconductor.	11
b).-Entropía del estado superconductor.	12
I.A.6.-Estructura cristalina de los superconductores.	12
I.B.-Teorías de la superconductividad.	14
I.B.1.-Teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer.	15
a).-Interacción electrón-red.	15
b).-Pares Cooper.	16
I.B.2.-Superconductores de tipo I y tipo II.	18
I.B.3.-Oxidos metálicos superconductores de $T_c$ -elevada.	21
I.B.4.-Teoría de la superconductividad de $T_c$ -elevada.	24
Capítulo II	
Aplicación y antecedentes experimentales	
II.A.-Aplicación tecnológica de los superconductores.	26
II.A.1.-SQUID.	26
II.A.2.-Electrónica.	27
II.A.3.-Transporte.	27
II.A.4.-SSC.	27
II.A.5.-Electroimanes.	27
II.A.6.-Conductores.	28
II.A.7.-Mass drivers.	29
II.B.-Antecedentes experimentales.	30
II.B.1.-Método convencional.	30
II.B.2.-Método de coprecipitación.	31
II.B.3.-Método sol-gel.	31
Capítulo III	
Desarrollo experimental	
III.A.-Generalidades.	36
III.B.-Síntesis de materiales.	37
III.B.1.-Preparación de $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ .	37
III.B.2.-Preparación de $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ .	38
III.C.-Resultados y discusión.	39
III.C.1.-TGA ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).	39
III.C.2.-DTA ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).	40
III.C.3.-IR ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).	42
III.C.4.-Difracción de rayos X ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).	45
III.C.5.-Resistencia ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).	52
III.C.6.-TGA ( $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ).	55
III.C.7.-DTA ( $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ).	56
III.C.8.-IR ( $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ).	57
III.C.9.-Difracción de rayos X ( $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ).	59
III.C.10.-Resistencia ( $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ).	63
III.C.11.-Resultado general	64
Conclusiones.	68
Bibliografía.	70

## OBJETIVOS

Este trabajo fue desarrollado con el interés de contribuir al estudio de materiales, que por sus propiedades físicas y químicas presentan un fenómeno que hace 84 años fue descubierto por H. K. Onnes, llamado **SUPERCONDUCTIVIDAD**. Por esta razón nos planteamos los siguientes objetivos:

1.- Preparar un superconductor por métodos no convencionales. Con este fin nos proponemos utilizar otras técnicas poderosas que permitan acceder más fácilmente y de manera científica a la obtención de estos materiales.

2.- El método SOL-GEL es una de ellas; éste se caracteriza por tener ventajas notables como son las siguientes: permite controlar adecuadamente la composición, obtener materiales con alto grado de pureza y homogeneidad, facilita obtener materiales nuevos ya sea cristalinos o amorfos, aún a temperaturas substancialmente menores ( unos cuantos cientos de grados ) a las comúnmente empleadas. Por lo anterior, nuestro propósito es obtener un superconductor de temperatura crítica elevada, situada en un intervalo de 50 a 100 K o más.

3.- El método sol-gel se caracteriza por emplear normalmente como uno de sus reactivos clave a los alcóxidos metálicos. En nuestro caso emplearemos una variante, llamada la vía inorgánica, consistente en usar sales inorgánicas de los metales deseados, que sean solubles en el disolvente apropiado ( agua y glicerina ) y con la adición de ácido cítrico, que actuará como agente acomplejante, facilitando además la disolución de las sales y la obtención de un medio homogéneo.

4.- El primer material superconductor preparado por nosotros, es el óxido metálico con fórmula  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , un material ya conocido; por los estudios que se han hecho de él, se ha demostrado que es un superconductor con  $T_c$  de 110 K. Uno de los objetivos centrales de este trabajo es entonces el de corroborar el método de síntesis de este material, aprovechándolo para familiarizarnos con los aspectos experimentales del método sol-gel, que en nuestro caso, debido a la alta complejidad de los óxidos metálicos usuales en el caso de superconductores, están lejos de ser sencillos. Como veremos, este material fue preparado, y presenta además, una

fase que hemos denominado Fase 73 K.

5.- Habiendo así adquirido experiencia y destreza en este tipo de síntesis, atacamos el segundo objetivo: la preparación por técnicas sol-gel del óxido metálico  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ , material que hasta este trabajo, nunca se había sintetizado. Su composición está relacionada con la fórmula general que fue sugerida en 1993, para un importante óxido superconductor con temperatura crítica muy elevada, el  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$  con  $T_c$  alrededor de 130 K. Para el material de zinc que esta tesis propone por primera vez, proponemos dos sustituciones muy importantes, con respecto al superconductor de mercurio: zinc por mercurio y estroncio por bario. Estas obedecen a los siguientes criterios: En primer lugar, el zinc es un elemento mucho menos tóxico que el mercurio, siendo así la síntesis más fácil y segura; en segundo lugar, zinc y mercurio pertenecen al mismo grupo (el IIb) de la Tabla Periódica, mientras que bario y estroncio pertenecen al II-a. En el material de mercurio la diferencia de radios iónicos,  $M^{2+}$ , entre Hg y Ba es de  $+0.25 \text{ \AA}$ , mientras que en nuestro material de zinc esta diferencia entre Zn y Sr se incrementa substancialmente hasta alcanzar un valor de  $+0.39 \text{ \AA}$ . Chu y Wu<sup>[42]</sup> propusieron con éxito la idea de que si se substituye lantano por itrio (diferencia de radios iónicos  $M^{3+}$  de  $+0.22 \text{ \AA}$ ) en el primer superconductor de tipo óxido metálico que se sintetizó ( $T_c = 35 \text{ K}$ ), la  $T_c$  sube hasta 93 K, este incremento lo atribuyen a que al ser generado un incremento en la diferencia de tamaños, también se genera un aumento en la presión interna de la estructura del óxido. Podemos entonces postular como una hipótesis de trabajo que nuestra utilización de Zn y Sr en lugar de Hg y Ba producirá una presión interna tan alta que la  $T_c$  de superconductividad de nuestro material propuesto será aún más elevada que la del superconductor de Hg-Ba.

La caracterización de estos materiales se realizó utilizando las siguientes técnicas experimentales:

- a).- Análisis termogravimétrico.
- b).- Análisis diferencial térmico.
- c).- Espectroscopia de Infrarrojo.
- d).- Difracción de rayos X.
- e).- Resistencia.

## INTRODUCCION

En el año de 1911, en la universidad de Leiden, H. K. ONNES descubrió la superconductividad, y la consideró "un nuevo estado físico, o sea, estado superconductor de la materia"<sup>[1]</sup>.

Este importante descubrimiento fue posible debido a que, desde 1908, Onnes logró licuar el helio ( último de los gases nobles en ser licuado ), a la temperatura de 4 K. Esta propiedad del helio y su uso como material criogénico, permitió estudiar las propiedades de metales y de aleaciones a temperaturas muy bajas, cercanas a cero grados Kelvin.

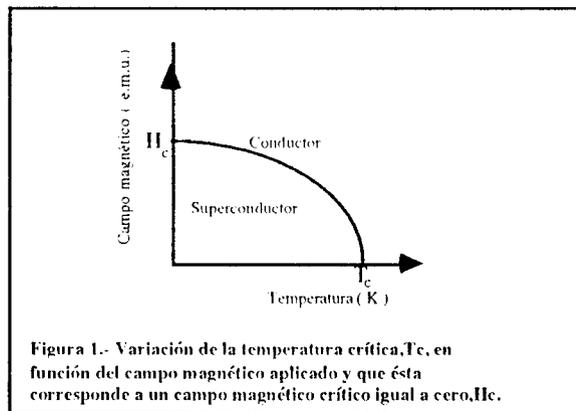
Entre las propiedades estudiadas por Onnes, está la resistencia eléctrica; la resistencia en metales y aleaciones disminuye a medida que estos materiales son enfriados, llegando a ser casi igual a cero, aunque en la mayoría de los casos siempre se observa una resistencia residual,  $\rho_0$ . Sin embargo, al medir la resistencia eléctrica del mercurio, Onnes observó que ésta cae repentinamente a cero, a la temperatura de 4.2 K. El mismo fenómeno se observó en varios metales y aleaciones, aunque a diferentes temperaturas. Algunos datos sobre la temperatura crítica de metales y aleaciones se pueden observar en la siguiente tabla:

**Tabla 1.- Temperaturas críticas,  $T_c$ . ( K).**

Aluminio	1.2	Cadmio	0.52	Estaño	3.7	Galio	1.1
Indio	3.4	Iridio	0.11	Lantano	4.9	Mercurio	4.2
Molibdeno	0.9	Niobio	9.3	Osmio	0.7	Plomo	7.2
Renio	1.7	Rutenio	0.5	Talio	2.4	Tantalio	4.5
Tecnecio	7.9	Titanio	0.4	Torio	1.4	Tungsteno	0.016
Uranio	1.8	Zinc	0.9	Circonio	0.8	Niobio-Sn	18.0
Niobio-Ge	23	Niobio-Ta	6.3	Niobio-Zr	11.0	Plomo-Bi	6.3

La temperatura a la cual la resistencia eléctrica cae repentinamente a cero se llama temperatura crítica y se representa por  $T_c$ .

Por otro lado, Onnes también descubrió en 1913 que estos materiales pierden su poder superconductor cuando son sometidos a un campo magnético muy fuerte.



Actualmente se sabe que el campo magnético es una función de la temperatura, y que la temperatura crítica corresponde a un campo magnético crítico igual a cero,  $H_c=0$ , tal como se observa en la figura 1.

En 1933, Meissner y Ochsenfeld hicieron otro importante descubrimiento: Un superconductor evita que las líneas de fuerza de un campo magnético se introduzcan en su volumen y por lo tanto se observa que hay un rechazo entre los dos materiales. Actualmente a este fenómeno se le conoce como " Efecto Meissner " y experimentalmente se observa como una levitación, o sea que un imán flota en el aire por encima del material superconductor o viceversa, y su separación depende de la fuerza de gravedad. Estas propiedades indican que un superconductor tiene diamagnetismo perfecto.

Hasta ahora se han descubierto muchos materiales ( elementos, aleaciones, compuestos) que son superconductores: metales de transición, aluminio, indio, estaño, plomo y algunos compuestos. Por ejemplo en 1971, Chevrel descubrieron una familia de compuestos ternarios, que se conocen como " Fases de Chevrel ", los cuales se representan por la fórmula,  $M_xM_6O_8X_8$ <sup>[42]</sup>, donde x es usualmente uno, M= metal, X= calcógeno (S,Se,Te) o halógeno ( Br, I ); de los cuales sobresalen los siguientes materiales:  $PbMo_6S_8$  con  $T_c= 15.2$  K,  $SnMo_6S_8$  con  $T_c = 13$  K,  $Cu_2Mo_6S_8$  con  $T_c = 11$  K <sup>[42,64,66]</sup>.

Las aleaciones de niobio han sobresalido por su aplicación en la tecnología; entre ellas están las siguientes:  $Nb_3Sn$ ,  $NbTi$ ,  $Nb_3Ge$ ; esta última obtenida en 1973, tiene una  $T_c= 23$  K<sup>[24]</sup>.

Se ha investigado ampliamente, la síntesis de nuevos materiales que tengan  $T_c$  elevada y, de ser posible, con  $T_c$  cercana a la temperatura ambiente, superando con esto las dificultades de obtener temperaturas muy bajas para estudiar la superconductividad en metales, aleaciones y otros materiales, así como para encontrar una aplicación tecnológica de ellos, lo que también implica resolver que el estado superconductor no sea destruido cuando se aplica un campo magnético fuerte; se trata de usar materiales criogénicos con puntos de ebullición más elevados que el helio; por ejemplo el nitrógeno líquido, que tiene un punto de ebullición igual a 77 K, el cual es mucho más barato y de manejo más sencillo.

G. Bednorz y K. A. Müller, reportaron en 1986 que el óxido de lantano, bario y cobre ( $Ba_xLa_{2-x}CuO_4$ );  $x = 0.15$ ) [22], pierde su resistividad a una temperatura crítica mayor a 35 K. Este material pertenece al grupo de las cerámicas y tiene una estructura cristalina típica de las perovskitas. Este descubrimiento dio lugar a una investigación intensa en varias partes del mundo [22].

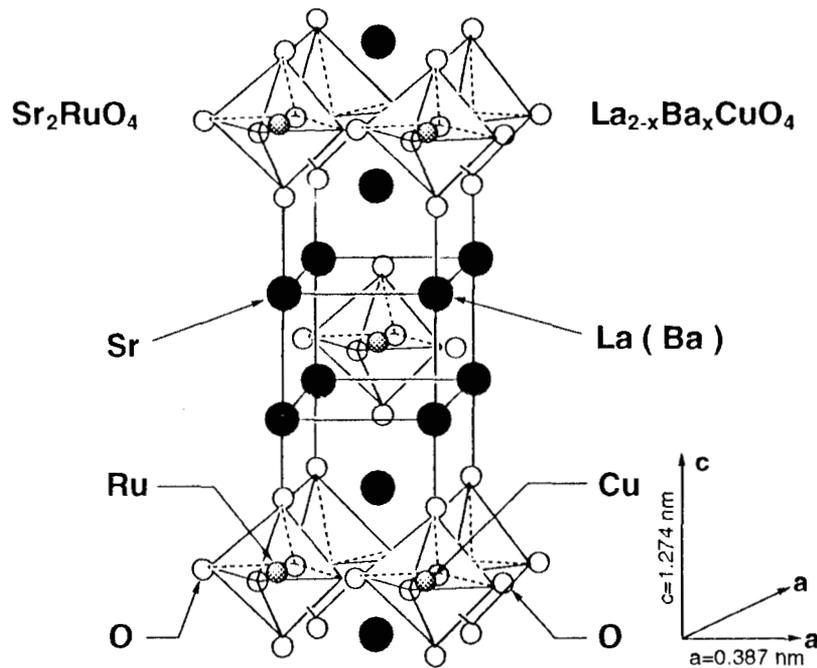
C. Michel y B. Raveau [51] han estudiado el sistema Ba-La-Cu-O desde 1984 a temperaturas arriba de 77 K (sin demostrar la superconducción). Ellos prepararon sus muestras haciendo el recocido de ellas en aire a 1000°C, un procedimiento que, de acuerdo a Bednorz y Müller, no da la superconductividad, porque no produce la fase  $Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$ , que es una fase con estructura tetragonal del tipo  $K_2NiF_4$ .

En 1987, un grupo de investigadores encabezado por Chu y Wu, anunciaron el descubrimiento de un óxido superconductor con  $T_c$  por encima de 77 K; es decir, habían descubierto la superconductividad con temperatura crítica por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido [1]. Los materiales son  $La(La_{2-x}Ba_x)Cu_3O_7$  con  $T_c=80$  K y el  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  cuya  $T_c$  alcanza hasta 93 K.

De 1987 a la fecha muchos materiales superconductores con temperatura crítica elevada han sido reportados. Entre los más importantes están los siguientes:  $BiSrCaCuO$  con temperaturas críticas que varían entre 80 K, 90 K hasta 105 K, según su composición química, [3-8];  $BiPbSrCaCuO$  con temperaturas críticas alrededor de 110 K [2,5,6,9,10];  $TlBaCaCuO$  con temperaturas críticas por encima de 120 K [7,15];  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  con  $T_c = 125-127$  K [16]. En

los últimos años han llamado la atención los superconductores de mercurio por tener temperaturas críticas superiores a 130 K; el  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  y el  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$  con temperatura crítica aproximada de 133 K [16,17,18]. Recientemente un grupo de investigadores franceses, bajo la dirección del físico M. Lagues, ha publicado que hay claros signos de superconductividad a 250 K de un material de bismuto, estroncio, calcio y cobre, aunque reconocen que la principal dificultad es obtener un material totalmente puro [19].

Recientemente se ha publicado que el cobre puede ser sustituido por el rutenio, formando un óxido metálico con la fórmula siguiente:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  el cual es una perovskita isoestructural con el  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ; y según los estudios de susceptibilidad magnética y resistividad es un material superconductor, con  $T_c = 0.93 \text{ K}$  [46]. En la figura 2 se puede ver una comparación entre las dos estructuras, donde  $a=b=0.387 \text{ nm}$  y  $c=1.274 \text{ nm}$ .



Estructura cristalina de los superconductores de cobre y rutenio. Muestra las direcciones de los ejes principales. (  $b=a$  en una estructura tetragonal ).

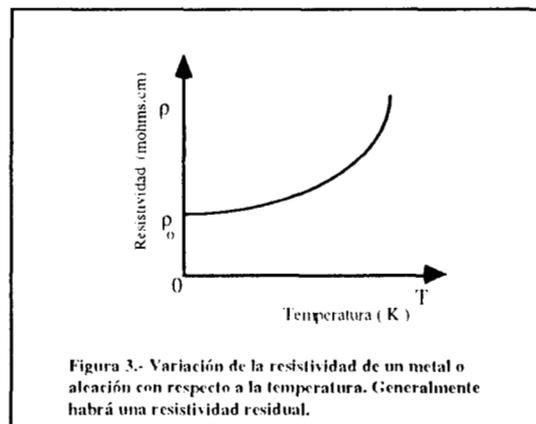
## Capítulo I

### ASPECTOS BASICOS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

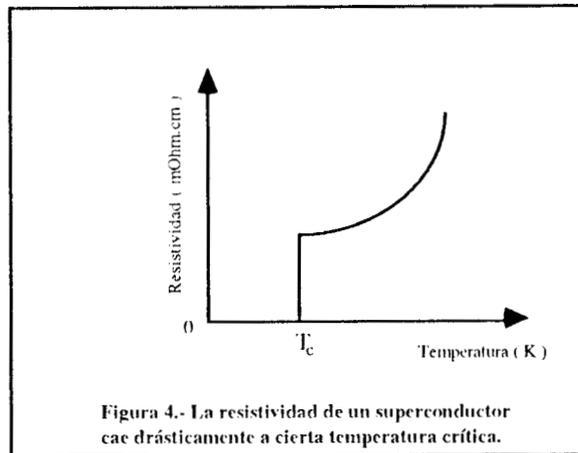
#### 1.A.- Definición y propiedades de los superconductores.

La superconductividad es el nombre dado a una importante combinación de propiedades eléctricas y magnéticas, que aparecen en algunos metales, aleaciones o materiales que pueden ser orgánicos e inorgánicos, cuando son enfriados a temperaturas bajas<sup>[20]</sup>. Dentro de sus propiedades más importantes están las siguientes:

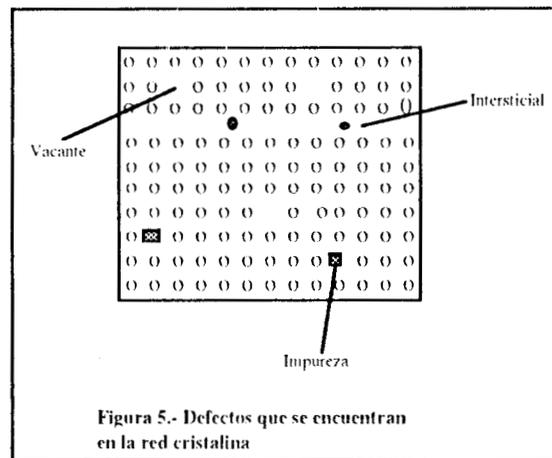
**1.A.1.- Resistencia cero.** Son materiales que se caracterizan por no tener resistencia al flujo de corriente eléctrica por abajo de su temperatura crítica, pero es conveniente hacer notar que la resistividad eléctrica de los metales y aleaciones disminuye conforme baja la temperatura, sin llegar a ser cero, si el metal es perfectamente puro, el movimiento de los electrones depende sólo de las vibraciones térmicas de la red cristalina, pero generalmente siempre hay una "resistividad residual",  $\rho_0$ , esta propiedad se puede mostrar esquemáticamente en la figura 3.



Ciertos metales y aleaciones, sin embargo, muestran un comportamiento diferente y notable; cuando son enfriados, su resistencia eléctrica disminuye de la manera normal, pero al alcanzar cierta temperatura, repentinamente pierden su resistencia eléctrica. Se dice que han pasado al estado superconductor. Esquemáticamente se puede representar esto en la figura 4.



Las causas por las que se presenta el fenómeno de resistividad son las vibraciones térmicas y los defectos de periodicidad del cristal, en ambos casos se dispersa el movimiento de los electrones dando origen a la resistencia; los defectos del cristal se ilustran en la figura 5 con la presencia de impurezas, átomos intersticiales o ausencia de átomos.

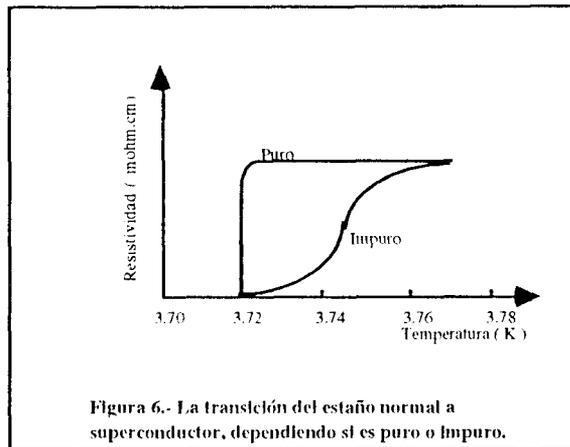


### I.A.2.-Temperatura crítica.

La temperatura crítica,  $T_c$ , o temperatura de transición, es la temperatura a la cual el material pierde su resistencia y se convierte en un superconductor. La  $T_c$  es diferente de un material a otro. En el caso de los metales y aleaciones, varía de acuerdo a las impurezas presentes. No todos los metales pueden ser superconductores, por ejemplo el cobre, hierro, sodio, no lo son aún a 0 K.

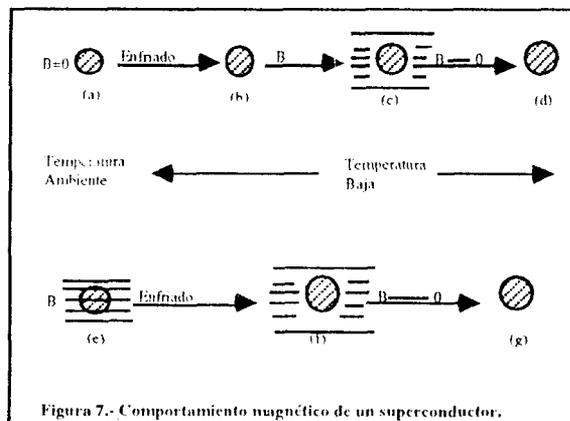
La transición al estado superconductor puede ser muy rápida si el metal es puro y físicamente perfecto. Si la especie es impura o tiene estructura cristalina desordenada, la

transición puede ser amplia, y por lo tanto este comportamiento se va a reflejar en su curva de resistencia, un ejemplo es el estaño, como se observa en la figura 6.



### I.A.3.- Diamagnetismo perfecto.

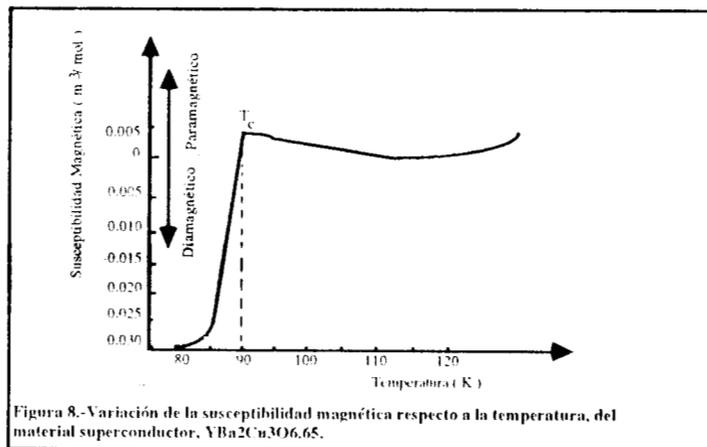
Meissner y Ochsenfeld<sup>[20]</sup> midieron en 1933 la distribución de flujo del campo magnético externo en estaño y plomo, enfriando por abajo de su temperatura de transición y con un campo magnético aplicado y observaron que espontáneamente se convierte en perfectamente diamagnético, lo que indica que se cancela todo flujo interno del campo magnético aplicado. Este experimento fue el primero en demostrar que los superconductores son algo más que materiales conductores perfectos, pues tienen una propiedad adicional que no tiene un metal sin resistencia. Un metal o aleación en el estado superconductor carece de densidad de flujo magnético en su interior <sup>[20]</sup>. A este fenómeno se le conoce como **Efecto Meissner**. Esta propiedad de los superconductores permite observar la **levitación**, entre un material superconductor y un imán. El efecto Meissner se representa gráficamente en la figura 7.



La figura 7 nos muestra que (a) y (b) representan al material que pierde su resistencia al disminuir la temperatura en ausencia de un campo magnético; (c) muestra que el material es un superconductor porque rechaza las líneas de fuerza de un campo magnético aplicado; (e) representa al mismo material frente a un campo magnético; en este caso su comportamiento es normal, es decir que las líneas de fuerza penetran totalmente; (f) representa al material que es enfriado y se convierte en superconductor, aún cuando está dentro de un campo magnético, y (d)-(g) representan al material cuando se ha dejado de aplicar el campo magnético.

#### I.A.4.- Susceptibilidad Magnética.

Una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético y una sustancia diamagnética no. La figura 8<sup>[22]</sup> muestra la susceptibilidad magnética de una muestra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.65}$  como función de la temperatura.



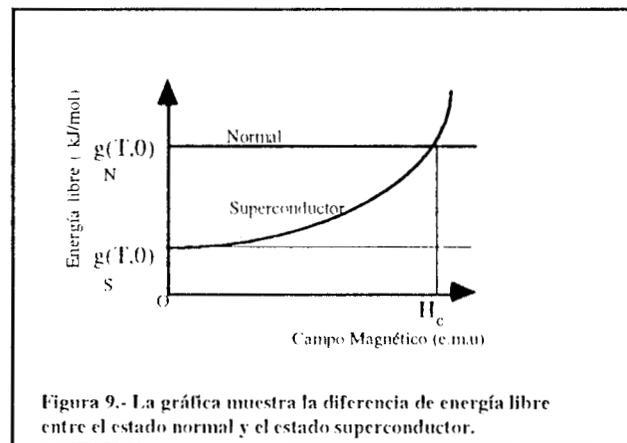
La temperatura cercana a 90 K en la cual la susceptibilidad magnética inicia la curva hacia abajo es considerada la temperatura de transición al estado superconductor, o sea la  $T_c$ . Por encima de la temperatura crítica la muestra es paramagnética, pero se convierte en diamagnética cuando la temperatura es inferior a  $T_c$ .

#### I.A.5.- Propiedades termodinámicas<sup>[20]</sup>.

Argumentos termodinámicos se han usado para derivar algunas de las propiedades de los superconductores. En este caso, la temperatura y la fuerza de un campo magnético son las variables termodinámicas.

### a).- Energía libre de un superconductor.

La energía libre de Gibbs mínima en un sistema, implica que éste se encuentra en su estado más estable. Al considerar el campo magnético crítico de un superconductor, nos interesamos en la energía libre de Gibbs, porque se desea comparar la diferencia de la contribución magnética a la energía libre de dos fases, superconductor y metal normal, cuando hay en el mismo, un campo magnético aplicado<sup>[20]</sup>. Cuando el material se enfría por abajo de su temperatura crítica se convierte en superconductor, por lo tanto por abajo de su temperatura crítica la energía libre del estado superconductor debe ser menor que para el estado normal. A una temperatura  $T$  y en ausencia de un campo magnético ( $H_a=0$ ), la energía libre de Gibbs por unidad de volumen del estado superconductor es  $g_S ( T, 0 )$  y el estado normal es  $g_N ( T, 0 )$ , como se puede observar en la figura 9.



Al aplicar un campo magnético hay una magnetización del superconductor, lo cual implica que ésta sea negativa y por lo tanto la energía libre de Gibbs aumenta<sup>[20]</sup>:

$$g_N ( T, H ) = g_S ( T, 0 ) + \mu_0 H_a^2 / 2 \quad (1.A.5-1)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad de vacío y  $H_a$  es la fuerza del campo magnético aplicado.

El estado normal es virtualmente no magnético y adquiere magnetización insignificante en un campo magnético aplicado y en consecuencia no cambia la energía libre. Hay un campo magnético máximo que puede ser aplicado a un superconductor, por encima del cuál deja de ser superconductor, y es igual al campo magnético crítico,  $H_c$ , o sea que el  $H_c$  es aquella fuerza del

campo que se requiere para elevar la energía libre del estado superconductor por encima del estado normal.

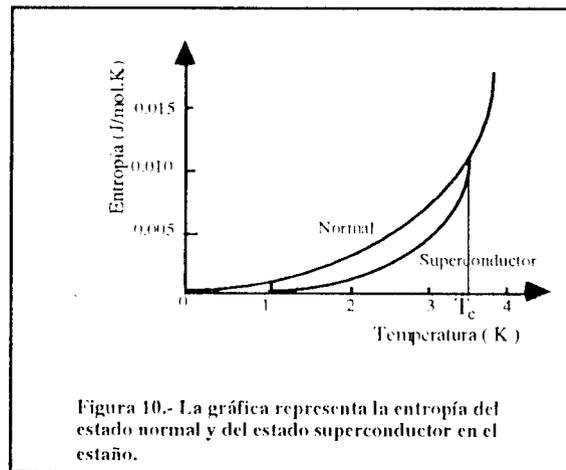
### b).-Entropía del estado superconductor.

La diferencia de entropías de los estados normal y superconductor está dada por:

$$S_N - S_S = - \mu_0 H_c dH_c/dT \quad (I.A.5-2)$$

El campo magnético crítico siempre disminuye con el aumento de la temperatura, así  $dH_c/dT$  es siempre negativo y el lado derecho de la ecuación puede ser positivo. Entonces, por un razonamiento termodinámico simple aplicado a la variación conocida del campo crítico con la temperatura, se deduce que la entropía del estado superconductor es menor que la entropía del estado normal; esto quiere decir que el estado superconductor tiene un grado más alto de orden que el estado normal.

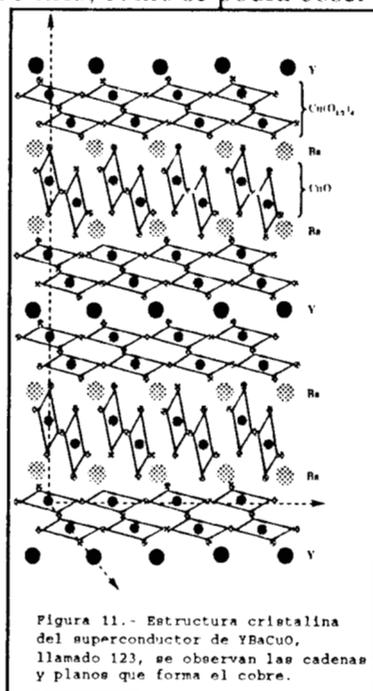
Un ejemplo es la variación de la entropía respecto de la temperatura en el estaño, para sus estados normal y superconductor, como se ve en la figura 10.



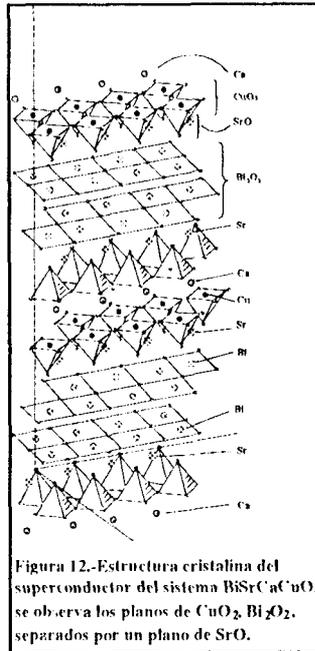
### I.A.6.-Estructura cristalina de los superconductores.

La estructura del cristal es un factor clave en el comportamiento de la superconducción en estos materiales; para comprender su importancia, haremos algunos comentarios acerca de este tema. A partir de 1971, cuando R. Chevrel<sup>[42,64-66]</sup> descubre una familia de materiales que son superconductores, ahora conocidos como Fases Chevrel, se describe como una novedad de estos

materiales, la presencia de una de las dos estructuras cúbicas fundamentales; igualmente novedoso fue el descubrimiento del superconductor de temperatura crítica "elevada" ( $T_c = 13\text{ K}$ ) de fórmula,  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ , cuya estructura cristalina es de una perovskita o sea estructura cúbica,  $\text{A}^m\text{B}^n\text{O}_3$ , donde  $(m,n) = (3,3)$  o  $(2,4)$ . Un descubrimiento muy importante fue transformar la estructura cristalina de  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  de Bednorz y Müller, donde  $x = 0.15$ , con  $T_c = 35\text{ K}$  a una estructura cristalina de  $\text{La}(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ , donde  $0 < x \leq 0.1$ , con  $T_c = 80\text{ K}$ , de lo anterior se observa que cambiando la composición también cambia su estructura tetragonal original a ortorrómbica y por lo tanto su temperatura crítica. Por otra parte la estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  si  $x \geq 0.7$  es tetragonal y se caracteriza por ser un semiconductor, pero, si  $x \leq 0.1$ , entonces tiene una estructura ortorrómbica y es un material superconductor<sup>[42]</sup>. En general, podemos caracterizar estos materiales con una estructura en la cual hay planos de  $\text{CuO}_2$ , y cadenas de  $\text{CuO}$  para el material de itrio, como se podrá observar en la figura 11.



En el caso del material superconductor de Bismuto hay doble plano de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , los planos alcalino-térreos ( $\text{SrO}$ ) deben ser adicionados para balancear la cantidad de electrones, hay también planos de oxígenos vacíos, como se puede observar en la figura 12.



### I.B.-Teorías de la superconductividad.

Muchos trabajos de investigación se han publicado, explicando y estableciendo una teoría sobre las propiedades de los superconductores, y se han propuesto teorías muy importantes como las siguientes: Teoría de London<sup>[21,27]</sup>, Teoría de Ginzburg-Landau<sup>[20]</sup>, Teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS)<sup>[20,21,28,48]</sup>. A pesar de la gran importancia histórica de las dos primeras teorías sólo la última es capaz de explicar completa y correctamente el fenómeno de la superconductividad, cuando menos el referente a materiales metálicos o aleaciones de alta pureza, por lo que nos limitaremos a describir a continuación la teoría BCS. La teoría BCS es completa y consistente para superconductores de temperatura crítica baja; no puede ser aplicada a óxidos metálicos con  $T_c$ -elevada. En la búsqueda de una teoría que explique el comportamiento superconductor de los materiales, se ha logrado clasificar a los diferentes materiales, sobre todo a los metales, aleaciones y óxidos metálicos, en base de su temperatura crítica, es por eso que en 1957, Abrikosov<sup>[20]</sup> hizo notar la diferencia entre los superconductores convencionales ( tienen  $T_c$  de 20 a 25 K ); clasificándolos como del tipo I y del tipo II; esto se explicará más adelante así como sus características. Con el descubrimiento de los óxidos metálicos superconductores con temperatura crítica elevada, por encima de 30 K, a partir de 1986, se observó que estos nuevos materiales no se comportan de acuerdo al modelo de Abrikosov sobre todo en su comportamiento

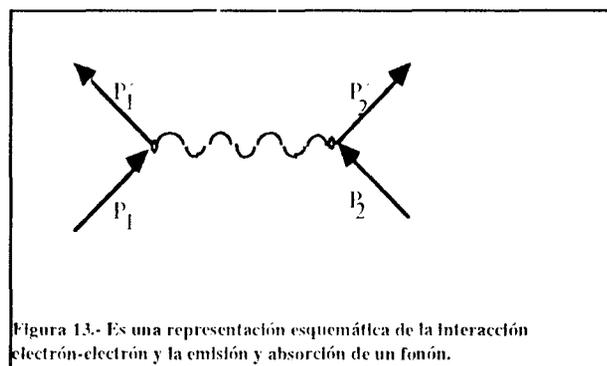
frente a un campo magnético, por lo tanto es conveniente hacer un breve análisis sobre estos materiales; finalmente explicaremos algunos resultados que demuestran que la teoría BCS no puede ser aplicada a materiales con temperatura crítica elevada.

### **I.B.1.-Teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer.**

#### **a).- Interacción electrón - red.**

Por su carácter ondulatorio los electrones se comportan de acuerdo a las condiciones térmicas de la red cristalina. Si ésta está libre de vibraciones térmicas, los electrones se pueden desplazar libremente; en cambio, si hay vibraciones térmicas los electrones son dispersados por la red cristalina. Hay que considerar la interacción de los electrones con la red para decir que ésta es la que determina la resistividad en los metales a temperatura ambiente. Esta interacción permite observar y caracterizar la emisión o absorción del fonón producido durante este proceso.

En 1950, Fröhlich <sup>[20]</sup> señaló que la interacción electrón-fonón es capaz de acoplar dos electrones de tal forma que fuera una interacción directa entre ellos; postula que durante la interacción, el electrón emite un fonón el cuál es absorbido inmediatamente por el otro; también muestra que en ciertas circunstancias esta emisión y subsecuente absorción de un fonón puede dar origen a una atracción débil entre los electrones; lo anterior es representado en la figura 13.



Las líneas rectas representan el camino seguido por los dos electrones y la línea ondulada representa un fonón. Durante la emisión del fonón, el momento es conservado.

La energía se conserva entre el estado inicial y el estado final, pero hay que considerar que entre el estado inicial y el estado intermedio o entre el estado intermedio y el estado final

aquella no se conserva, lo cual nos lleva a considerar también que hay una incertidumbre en la relación entre la energía y el tiempo:  $\Delta E \cdot \Delta t \cong h$

Si consideramos que  $\Delta t$  (tiempo en que se lleva a cabo la emisión y absorción del fonón), es muy corto, habrá una gran incertidumbre en la energía,  $\Delta E$ , por lo que se concluye que no se conserva la energía en el proceso de emisión y absorción. Tales procesos que no conservan la energía, son conocidos como procesos virtuales. Por lo tanto, la emisión virtual de un fonón es posible sólo si hay un segundo electrón disponible que absorbe inmediatamente. El resultado final de este análisis es que debido a los procesos de emisión y absorción hay una atracción entre dos electrones como también existe la repulsión coulombica. Si la atracción del fonón excede la repulsión coulombica la interacción será de atracción o si es menor, la interacción será de repulsión.

El análisis de Fröhlich permite también predecir el efecto isotópico así como explicar el porqué los superconductores son malos conductores normales. En este último caso se tiene que los superconductores tienen una interacción electrón-fonón muy fuerte por abajo de su temperatura crítica pero a temperatura ambiente son malos conductores, por ejemplo el plomo a temperatura ambiente es mal conductor pero tiene  $T_c$  alta, en cambio la plata y el oro son buenos conductores a temperatura ambiente, y su interacción electrón-fonón es débil y por lo mismo no se convierten en superconductores aún a temperaturas muy bajas.

### **b).- Pares Cooper** <sup>[20, 48]</sup>.

Cooper pasó a establecer una teoría microscópica de la superconductividad después del descubrimiento de Fröhlich. Propone que en el acercamiento entre dos electrones, cuando éstos son adicionados a un metal en el cero absoluto de temperatura, éstos son forzados por el Principio de Pauli a ocupar estados con  $p > p_f$ , donde  $p$  es el momento y  $p_f$  es el momento conocido como " Mar de Fermi " que es igual a:  $p_f = \sqrt{2m\epsilon_f}$ , donde  $\epsilon_f$  es la energía de Fermi. Cooper pudo mostrar que sí hay una atracción entre ellos, aunque sea débil y que son capaces de formar un enlace con una energía total menor a  $2\epsilon_f$ , utilizando algunas ideas elementales de la mecánica cuántica.

Durante la dispersión, los electrones sufren una interacción mútua; si ésta es una

atracción entonces la energía potencial que resulta debe ser negativa. Durante un período de tiempo en el cual hay muchas dispersiones, la energía de los dos electrones disminuye por el tiempo promedio de la energía potencial negativa, y el valor de esta disminución es proporcional al número de dispersiones que hay.

Una función de onda  $\Phi$  para representar dos electrones con energía potencial más baja posible adquiere la forma siguiente:

$$\Psi(\mathbf{p}\uparrow)\Psi(-\mathbf{p}\downarrow) \quad (\text{I.B.1-1})$$

donde el primer término describe un electrón con momento  $\mathbf{p}$  y su espín hacia arriba, y el segundo término a un electrón con momento  $-\mathbf{p}$  y con espín hacia abajo. Tal función describe lo que es conocido como **Par Cooper**.

El problema tratado por Cooper sólo incluye dos electrones interactuando, pero hay que tomar en cuenta la interacción de muchos electrones y precisamente esta idea fue la base de la teoría microscópica de la superconductividad elaborada 1957 por J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer. La propuesta fundamental de esta teoría es que las interacciones en el estado superconductor, son solamente aquellas que se llevan a cabo entre dos electrones que ocurren para formar un par Cooper y que el efecto sobre alguno de ellos, de la presencia de todos los demás, es simplemente para limitar por el Principio de Pauli, aquellos estados en los que el par puede ser dispersado, por lo tanto alguno de los estados ya son ocupados.

En el caso de todos los electrones superconductores en estas condiciones se representan en total por una función de onda  $\Psi_G$  la cual es un producto de funciones de onda pares.

$$\Psi_G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_s}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)\dots\Phi(\mathbf{r}_{n_s-1}, \mathbf{r}_{n_s}) \quad (\text{I.B.1-2})$$

donde  $n_s/2$  es el número total de pares,  $\mathbf{r}_n$  las coordenadas de posición  $(x_n, y_n, z_n)$  de todos los electrones y las  $\Phi_s$  del lado derecho de la ecuación representan las funciones de onda de todos los pares de electrones. La función de onda para muchos electrones da la probabilidad de encontrar un electrón en  $\mathbf{r}_1$  mientras que hay otro en  $\mathbf{r}_2$ . El hecho de que se puede escribir una función de onda en la cual están representados todos los pares individuales, muestra que no hay un límite para el número de Pares Cooper, y que pueden ser considerados como una partícula en

la cual el Principio de Exclusión de Pauli en su forma más simple no se aplica; en otras palabras, el par puede ser considerado como una partícula obedeciendo la estadística de Bose-Einstein, o sea que los Pares Cooper se les considera con el mismo estado cuántico y con la misma energía.

### **I.B.2.-Superconductores del "tipo-I" y "tipo-II"**<sup>[20]</sup>.

En 1957, Abrikosov hizo notar la diferencia entre los superconductores de " $T_c$ -baja" y los que tienen " $T_c$ -elevada", identificando a los primeros como del "tipo-I" y a los segundos como "tipo-II" ( su temperatura máxima es de 25 K ). El diamagnetismo perfecto implica la existencia de una energía de superficie y el enlace entre algunas regiones normales y superconductoras, en el metal. Esta energía de superficie juega un papel muy importante en la determinación del comportamiento de un superconductor, ya sea del tipo-I o del tipo-II.

Considerando un superconductor dentro de un campo magnético aplicado, de menor fuerza que el valor del campo magnético crítico,  $H_c$ , y suponiendo que dentro del material aparece una región normal, con enlaces orientados, paralelamente a la dirección del campo magnético, la región normal podría cambiar la energía libre del superconductor y podemos considerar dos contribuciones a este cambio de energía libre: Una contribución surge del volumen de la región normal y una contribución debido a su superficie. En los superconductores del tipo-I la energía de superficie es positiva. permanecen como superconductores siempre y cuando el campo magnético aplicado sea de menor fuerza que el  $H_c$ .

En los superconductores del tipo II la energía de superficie es negativa. Esto causa que el material superconductor se divida en una mezcla de regiones, superconductoras y normales, y cuyos enlaces son paralelos al campo aplicado. A esto se le llama Estado Mezclado.

Para ampliar las diferencias entre superconductores del tipo-I y del tipo-II, nos referiremos a la longitud de coherencia y a la longitud de penetración.

La interacción que origina a los pares electrónicos de Cooper determina dos escalas de longitudes microscópicas importantes en un superconductor<sup>[26]</sup>. La **longitud de coherencia**, es la separación espacial de los electrones en un Par de Cooper, y es la distancia más corta en un superconductor en la que cambian las propiedades electrónicas, por ejemplo la resistividad local. En los superconductores típicos, la longitud de coherencia va desde unos cientos a miles de

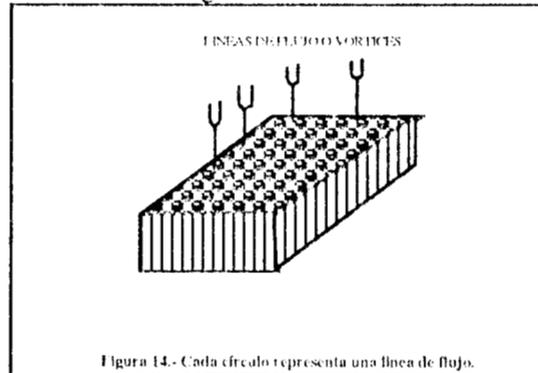
Angstroms. La **longitud de penetración**, que es la distancia más corta a la que un campo magnético puede provocar cambios en el interior de un superconductor, está relacionada con la intensidad del efecto Meissner, o sea la capacidad que tienen los superconductores de expulsar un campo magnético externo. Cuando un material superconductor se pone frente a un campo magnético pequeño, se induce una corriente eléctrica que fluye cerca de la superficie del material; esta corriente inducida produce un campo magnético a su vez que anula en todo el material al campo magnético aplicado. Se ha observado que la magnitud de esta corriente disminuye exponencialmente a medida que aumenta la distancia del punto interior donde se mide, hacia la superficie. La longitud que sufre tal disminución se denomina longitud de penetración o longitud magnética de penetración. En los superconductores típicos esta longitud va de cientos a decenas de miles de Angstroms<sup>[26]</sup>.

Estas longitudes microscópicas definen dos categorías muy diferentes de superconductores: **Los superconductores del tipo I, caracterizados porque su longitud de coherencia es mayor que la longitud de penetración**, son superconductores de baja temperatura crítica y campo crítico bajo. Si el campo magnético aplicado alcanza una intensidad crítica, que seguramente varía de una sustancia a otra, penetrará en el material destruyendo el estado superconductor. El problema de estos materiales es su difícil aplicación tecnológica debido a que su resistencia aparece a campos magnéticos bajos<sup>[26]</sup>.

**Los superconductores del tipo II muestran una longitud de penetración mayor que su longitud de coherencia**, y se mantienen en el estado superconductor incluso después de haber penetrado en ellos el campo magnético. Estos materiales pueden soportar campos magnéticos intensos, hasta la magnitud del llamado campo crítico superior, y por lo tanto transportar corrientes más altas. Estos superconductores son considerados de valor técnico elevado, incluyendo los que actualmente se conocen<sup>[26]</sup>.

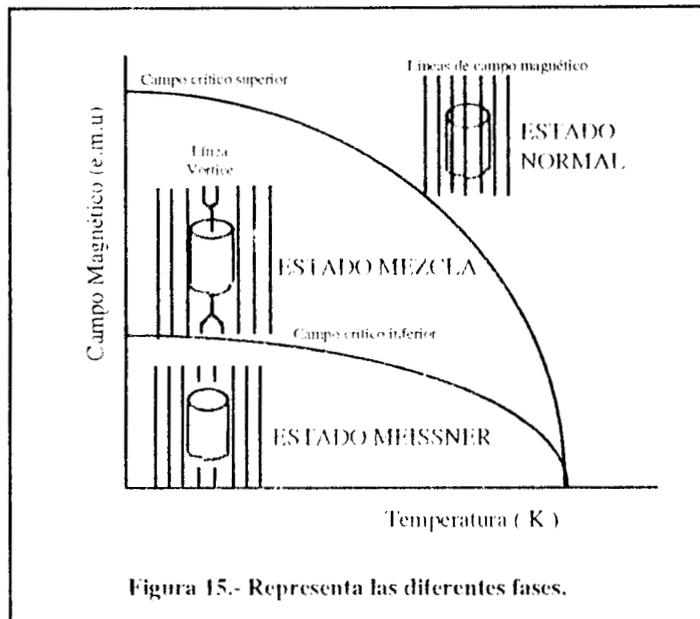
Siguiendo con la teoría básica de Abrikosov y que ha sido analizada por Bishop, Gammel y Huse<sup>[26]</sup>, en lo que se refiere al Efecto Meissner, el estado superconductor se mantendrá mientras el campo magnético sea inferior a cierta intensidad. Al campo límite se le denomina **campo crítico inferior** y en general depende de la temperatura. El segundo estado aparece

cuando el campo aplicado aumenta hasta valores superiores al campo crítico inferior, el campo magnético penetra el superconductor, pero la penetración no es completa ni homogénea, sólo son ocupadas las líneas de flujo discretas, llamadas vórtices, o sea intrusiones tubulares del campo magnético; éstas son representadas en la figura 14:



La mecánica cuántica de los superconductores requiere que cada línea de flujo tenga la misma magnitud, el **cuanto de flujo**; cualquier variación del campo magnético modificará la densidad de las líneas de flujo, la distancia entre las líneas cambiará ( se observa que la configuración que corresponde a una energía mínima es de una red triangular ). La estructura de las líneas individuales de flujo depende de la longitud de coherencia y la longitud de penetración. Cada línea tiene un núcleo cuyo diámetro depende de la longitud de coherencia, el material del que está formado es un metal normal y las supercorrientes circulan alrededor del núcleo ( se le designa al núcleo línea de vórtice ). Las supercorrientes producen un campo magnético y la distancia a la que llega éste hacia el núcleo se llama longitud de penetración. Se puede representar a los vórtices como partículas magnéticas.

Si el campo magnético que se aplica aumenta y se llega hasta un segundo punto crítico, **campo crítico superior**, aparece entonces el tercero y último estado magnético de los superconductores. La superconductividad se pierde una vez que rebasa el campo crítico superior y el material se convierte en un metal normal. El aumento del campo magnético aplicado hace que las líneas de vórtices se junten estrechamente, tanto que no habrá espacio suficiente para la superconductividad. Las diferentes fases por las que puede pasar un material superconductor del tipo II, se ven en la figura 15.



#### DIAGRAMA DE FASES MAGNETICO.

Representa la tres fases de los superconductores convencionales. En el estado Meissner se expulsa el campo magnético. En el estado de mezcla o de vórtices el campo magnético penetra en haces discretos, o líneas de flujo. En el estado normal el campo magnético destruye la superconductividad y penetra en el material uniformemente<sup>[26]</sup>.

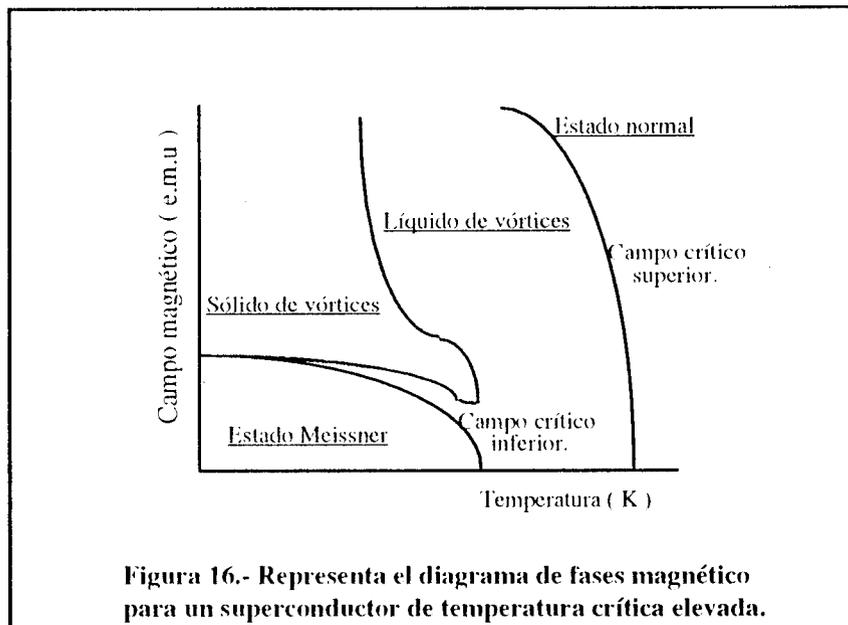
### I.B.3.-Oxidos metálicos superconductores de $T_c$ -elevada.

En 1986, Bednorz y Müller descubrieron un material superconductor del tipo II pero con una composición diferente a los anteriores, compuesto de lantano, bario, cobre y oxígeno, una cerámica con temperatura crítica por encima de 35 K. Hasta ese momento, las temperaturas críticas más altas, alcanzadas por los superconductores convencionales eran de 20 a 25 K. De entonces a la fecha se han descubierto materiales superconductores con temperaturas críticas que fluctúan entre 50 y 135 K. Los superconductores de temperatura crítica elevada, frente a un campo magnético aplicado, no se comportan según el modelo de Abrikosov. Al ensayar los materiales con campos magnéticos parecidos a los que se aplican en una utilización tecnológica, ( aproximadamente 10 teslas ), se observó que su resistencia disminuye solamente bajando de 20 a 30% la temperatura de transición superconductor, y en algunos casos un porcentaje mayor. Por lo tanto, nuevos experimentos eran necesarios para saber el porqué ocurría esto y no perder de vista las ventajas prometedoras de estos materiales.

Las líneas de vórtice se comportan de forma poco usual, y no siempre se organizan en una red triangular; por el contrario, se halló que la red de vórtices se "funde" en un estado parecido al líquido, con lo que se iba suprimiendo la transición del material al estado superconductor. El líquido de vórtices obstaculiza el paso de la corriente en los superconductores de temperatura crítica elevada. A  $T_c$ -elevada, los valores extremos de las longitudes de coherencia y de penetración indican que las líneas de vórtice sufren grandes fluctuaciones térmicas en estos materiales, y las líneas de flujo discretas vibran tanto que la red de vórtices se "funde", aunque en algunos materiales, el líquido de vórtices persiste en un rango de temperatura mas amplio que el estado reticular. ¿Porqué afecta el líquido de vórtices a la resistencia del superconductor?, la respuesta está en lo que ocurre cuando se envía una corriente eléctrica por un conductor del tipo II al que se le está aplicando un campo magnético. Si recordamos que cada línea de vórtice consiste en una corriente eléctrica que circula alrededor del núcleo, cuando una corriente eléctrica adicional fluye por la muestra, se suma a la corriente que circula a un lado del vórtice y se resta de la corriente del lado opuesto; como resultado, se produce una fuerza que actúa sobre la línea de vórtice. La fuerza tiende a mover el vórtice en una dirección perpendicular simultáneamente a la línea de vórtice y a la de la corriente eléctrica aplicada. Esta fuerza se conoce como la **fuerza de Magnus**<sup>[26]</sup>. Si las líneas de vórtices se mueven en respuesta a la fuerza de Magnus, disiparán energía y se inducirá en la muestra un voltaje y por lo tanto, resistencia. Al bajar la temperatura, el líquido de vórtices se congela y entra en estado reticular de vórtices. Por lo tanto las líneas ya no tienen libertad de movimiento y la resistencia desaparece. La medida de la resistencia ha permitido observar que el líquido de vórtices está subenfriado antes de congelarse, el fenómeno se parece al que sufre el agua pura, donde la fase líquida persiste hasta cierto punto por debajo del punto de congelación. El conocimiento del comportamiento del estado líquido de vórtices y el proceso de congelación que lo transforma en un retículo abre una interrogante esencial respecto a la aplicación de estos nuevos superconductores. El líquido de vórtices se congela y forma una red regular solamente si el material está libre de impurezas o sea totalmente limpio o puro. Los superconductores que tienen utilidad técnica tienen inevitablemente impurezas químicas y defectos en la red atómica, por otro

lado se tiene la experiencia de quienes trabajan con superconductores convencionales que introducen este tipo de defectos en el material pero de manera controlada.

Las imperfecciones son deseables porque "anclan" los vórtices e impiden que se muevan impulsados por la fuerza de Magnus. Las líneas de vórtices prefieren tener posiciones fijas en la red cristalina puesto que su energía potencial disminuye<sup>[26]</sup>. El anclaje impide que el material se condense, produciendo un sólido de vórtices perfecto, cuando se le somete a campos magnéticos intensos. En lugar de esto, la fase que se genera es, como se viene llamando, un vidrio de vórtices. El término es apropiado pues las posiciones de los vórtices adoptan una disposición irregular y desordenada, similar a la que tienen las moléculas en un vidrio. Este modelo de vidrio de vórtices se verificó con un Picovoltímetro el cual utiliza un dispositivo superconductor de interferencia cuántica, SQUID, que mide voltaje del orden de picovolts ( $10^{-12}$  volts) y variaciones muy pequeñas de corriente; para tener una idea de la sensibilidad de este equipo diremos que tiene una resolución un millón de veces mayor a un voltímetro común y corriente. La resolución es suficientemente alta como para confirmar o poner en entredicho la teoría del vidrio de vórtices<sup>[26]</sup>. El SQUID y los imanes superconductores son superconductores convencionales de baja temperatura (una vieja técnica que se utiliza para aplicar y comprender la nueva técnica). Las mediciones de resistencia y de corriente en los materiales superconductores de alta temperatura crítica por medio del picovoltímetro, demuestran la importancia del anclaje por medio de las impurezas químicas y defectos en la red atómica. El líquido de vórtices de un cristal desordenado se condensa en un estado de vidrio de vórtices en vez de hacerlo en estado sólido. Los superconductores de altas temperaturas están mejorando el conocimiento de la superconducción del tipo II. Por ejemplo se sabe ahora que el vidrio de vórtices también existe en los superconductores convencionales aunque difícilmente se observan<sup>[26]</sup>. Lo anterior se ve en la figura 16, donde se observan las diferentes fases.



#### DIAGRAMA DE FASE MAGNETICO

Muestra que los superconductores de alta temperatura tienen fases similares, excepto por la existencia de líquido de vórtices, estado que se da a causa de la fusión, debida a las fluctuaciones térmicas, del sólido de vórtices, que es, bien reticular ( en los superconductores puros), o vítreo ( en los superconductores que contienen impurezas ).

#### I.B.4.-Teoría de la superconductividad de $T_c$ elevada.

Las teorías expuestas se aplican a los diferentes tipos de superconductores que se caracterizan por tener temperaturas críticas bajas que no rebasan los 30 K. Sin embargo, con el descubrimiento de la superconductividad en materiales tipo perovskita de cobre y oxígeno cuyas temperaturas de transición están por encima de 30 K, surge ahora la pregunta de cuál es el mecanismo de la superconductividad en estos nuevos materiales. P.W.Anderson y E. Abrahams<sup>[30]</sup> publicaron un artículo donde exponen algunos argumentos y resultados experimentales que modifican la teoría de la superconductividad BCS, los resultados experimentales son los siguientes: Un experimento hecho por Batlogg<sup>[67]</sup> y sus colaboradores en, los laboratorios Bell AT&T, ahora parece haber eliminado el mecanismo del fonón en los superconductores de  $T_c$  alta.

El calor específico de los metales a bajas temperaturas es finito y tal vez grande, y los nuevos materiales, incluyendo por ejemplo el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , tienen esta propiedad. Los resultados más antiguos de la teoría cuántica de los metales indican que el calor específico es dado por  $\gamma T$ ,

donde  $\gamma$  es la densidad de estados electrónicos cercanos a la superficie de Fermi. En los superconductores,  $\gamma$  está ausente de acuerdo al gradiente de energía BCS; es también muy pequeña, sino es que cero, en todos los aislantes, toda vez que el gradiente de energía causa la ausencia de estados electrónicos a energía de excitación baja. El aislante  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , el superconductor  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ , y el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , tienen un calor específico linealmente dependiente de la temperatura, es difícil evitar la conclusión de que este comportamiento del calor específico está relacionado a la superconductividad. Este comportamiento lineal está, previsto por la teoría RVB (teoría de enlace valencia de resonancia.) de Anderson et al<sup>[38]</sup>; esta teoría propone que el mecanismo de la superconductividad es predominantemente electrónico y magnético, aunque las débiles interacciones de fonones pueden favorecer el estado; si tenemos un óxido de cobre, tal como  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , los átomos de cobre son divalentes y tienen momentos magnéticos, el material es antiferromagnético, con los espines vecinos de los átomos de cobre orientados en direcciones opuestas. Ahora, si se substituye una parte de lantano por estroncio (lantano trivalente por estroncio divalente) hay un desequilibrio en la carga y se convierten los iones de cobre divalente a iones de cobre trivalente. Esto es importante porque da algunos sitios en el material donde los electrones pueden moverse entre los átomos de cobre adyacentes. Estos electrones tienen sus espines antiparalelos, uno al otro, como resultado del antiferromagnetismo. Tenemos ahora generados pares de electrones con espín hacia arriba y espín hacia abajo, lo cual puede jugar el papel de pares Cooper y dar origen a la superconductividad<sup>[50]</sup>.

## Capítulo II

### APLICACION Y ANTECEDENTES EXPERIMENTALES

#### **II.A.-Aplicación tecnológica de los superconductores.**

**II.A.1.-SQUID.** Una de las aplicaciones más modernas de los superconductores es la construcción de los detectores de campos magnéticos, actualmente los más sensibles, conocidos como SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), y que se traduce como dispositivo superconductor de interferencia cuántica. Un SQUID se construye con dos uniones Josephson acopladas formando un anillo; la unión Josephson es un "Sandwich" de una lámina delgada aislante entre dos superconductores, donde los electrones atraviesan la lámina debido al Efecto Túnel.

Tiene la propiedad de detectar y medir campos magnéticos extremadamente débiles y el principio cuántico en el que se basa es precisamente el efecto túnel, el cual nos indica que hay una probabilidad finita de que los electrones crucen las uniones Josephson, y este fenómeno solo se presenta cuando se aplica un campo magnético<sup>[20]</sup>, entre las aplicaciones más importantes están las siguientes.

En Baja California se encuentra instalado un instrumento que registra sutiles variaciones del campo magnético para que los geofísicos localicen en el subsuelo una fuente potencial de energía geotérmica<sup>[23]</sup>.

Quienes se dedican al estudio de la magnetotélúrica, miden la resistencia eléctrica del subsuelo para inferir su estructura, por medio de ondas electromagnéticas de muy baja frecuencia ( 0.01 a 100 Hertz) que se propagan desde la atmósfera superior hacia la superficie de la tierra; éstas las genera el viento solar que "sopla" sobre las capas cargadas de la magnetósfera o ionosfera, y que se reflejan en el suelo; una de sus componentes se separa y penetra en él; al medir los diminutos y fluctuantes campos magnéticos ( por medio de magnetómetros) y eléctricos ( con electrodos enterrados), el geofísico, cartografía la resistencia de la corteza terrestre hasta profundidades de decenas de kilómetros. De esta información se infiere la hidrología y la porosidad subsuperficiales, para encontrar pistas de yacimientos de petróleo o de fuentes de energía geotérmica. Con técnicas complementarias, utilizando pulsos magnéticos y midiendo las respuestas; se ha avanzado en la prospección petrolera<sup>[23]</sup>.

En medicina, ya hay varios grupos de investigación que han usado los SQUID para obtener magnetocardiogramas e incluso magnetoencefalogramas. Una apasionante extensión de

la técnica podría ayudar a la cardiología fetal. La variabilidad del ritmo cardiaco es una de las maneras como se evalúa la salud del feto, y se pueden tomar electrocardiogramas hasta el séptimo u octavo mes de embarazo; más allá de ese periodo, la señal decae porque el feto se aísla eléctricamente de la madre; en cambio los magnetocardiogramas no resultan afectados. La resolución de las mediciones magnéticas hace que sea más fácil distinguir la señal fetal de la materna<sup>[23]</sup>.

El SQUID se usa para obtener imágenes magnéticas barriendo un objeto. Este "microscopio de barrido SQUID", que resuelve objetos hasta un nivel de micras de anchura, encuentra aplicaciones no sólo en el estudio de materiales magnéticos, sino también en metales y circuitos electrónicos, que producen campos magnéticos cuando por ellos pasa una corriente.

Se está explorando también el uso de los SQUID en la observación de la corrosión de láminas de aluminio remachadas en los aviones. El SQUID mide la influencia del fuselaje en un campo magnético oscilante que se le aplica; un cambio en la conductividad eléctrica descubre los defectos.

**II.A.2.-Electrónica.** Otras aplicaciones potenciales de los nuevos superconductores aparecen en el campo de la electrónica. Por ejemplo, la miniaturización y aumento de velocidad de chips de computadora están limitados por la generación de calor y el tiempo de carga de capacitores, lo que origina la resistencia de las películas metálicas interconectadas. El uso de nuevas cerámicas permitiría chips empacados más densamente que pueden transmitir información más rápidamente<sup>[1]</sup>.

**II.A.3.-Transporte.** El uso de superconductores para la transportación ha sido ya realizado usando helio líquido como refrigerante. Un sistema prototipo de tren levitado ha sido construido en Japón. Al ser equipado con magnetos superconductores y localizar magnetos sobre la vía, el tren alcanza una velocidad de 300 millas por hora. Entonces el efecto Meissner permite una levitación de un magneto sobre un superconductor o de un superconductor sobre un magneto.

**II.A.4.-SSC.** Los aceleradores de partículas que sirven a la comunidad de física de alta-energía depende de los magnetos superconductores de alto campo. La reciente controversia alrededor del Superconductor Super Colisionador (SSC) también ilustra las ramificaciones políticas de nuevas tecnologías. Una posición es si este proyecto podría ser llevado a cabo ahora usando la tecnología de superconductores basados en helio líquido existente, o si la construcción podría ser pospuesta para incluir la tecnología basada en nitrógeno líquido en desarrollo.

**II.A.5.-Electroimanes.** La aplicación más extendida de los superconductores es en

los electroimanes superconductores, usando alambres fabricados con aleaciones de niobio. Estos alambres pueden conducir, en promedio, corrientes eléctricas 30 o 40 veces superior a la capacidad del cobre<sup>[24]</sup> y además sin pérdidas de potencia o por calor. Sin problemas de calentamiento, estos hilos de compuestos de niobio pueden enrollarse y empaquetarse de forma muy compacta en un volumen relativamente pequeño, lo que puede dar lugar a un electroimán muy potente y de muy pequeñas dimensiones. Se han utilizado miles de estos imanes en los aceleradores de partículas de alta energía en todo el mundo -los llamados colisionadores atómicos-. El supercolisionador superconductor, requiere de un diseño con cerca de 10,000 de estos imanes superconductores. Una de las aplicaciones prácticas de la superconductividad es la producción de campos magnéticos altos originados por las grandes corrientes que circulan por las bobinas superconductoras. Como en los electroimanes superconductores la resistencia de la bobina es cero, no se producen las costosas pérdidas por efecto de calor Joule ( $i^2R$ )<sup>[25]</sup>. Los electroimanes superconductores se usan tanto en el laboratorio de investigación, como en aceleradores de partículas o en los equipos de obtención de imágenes utilizados para diagnóstico médico.

**II.A.6.-Conductores.** En la actualidad, las aplicaciones más importantes de los superconductores en la industria emplean la propiedad de conducir corriente eléctrica sin resistencia, así como también es necesario que sea un material práctico, de gran fiabilidad y fácilmente maleable. Podemos clasificar en dos grandes grupos a los superconductores comerciales, Aleaciones Dúctiles y Compuestos Intermetálicos, los cuales tienen las siguientes características cada uno de ellos: las aleaciones dúctiles comparten con los conductores la ventaja de que son fácil de dar la forma de alambre, cable o lámina, y de que son relativamente maleables; los compuestos intermetálicos son mucho más rígidos y, aunque se les puede dar formas en el proceso de fabricación, no son flexibles. Las aleaciones dúctiles superconductoras son compuestos de niobio y titanio y los compuestos intermetálicos se sintetizan con vanadio y galio<sup>[27]</sup>.

Una de las ventajas de los superconductores, ya comerciales, es que tienen forma, por ejemplo, forma de alambre, de tal manera que se pueden hacer bobinados para construir generadores, motores y electroimanes, los cuales tienen la propiedad de generar campos magnéticos muy potentes, y densidades de corrientes cercanas a los 2000 A/mm<sup>2</sup>. Estos compuestos comerciales de niobio-titanio o vanadio-galio, cuya temperatura crítica es del orden de 10 K, cubren la mayor parte de las aplicaciones actuales de la tecnología hecha de materiales superconductores.

En 1983, científicos e ingenieros de General Electric realizaron el primer examen de carga completa de un generador superconductor, sometiéndolo a un amplio intervalo de valores

de condiciones de operación, similares a las que tienen que soportar los generadores reales de un sistema de potencia convencional. A una carga completa, el generador experimental produjo suficiente electricidad para una comunidad de aproximadamente 20,000 personas; esta cifra se acerca al doble de la obtenida por un generador convencional del mismo tamaño<sup>[27]</sup>.

**II.A.7.-Mass drivers.** Otra aplicación potencial que ofrece la superconductividad son los **mass drivers**, que funcionan de modo similar a los aceleradores de partículas y que se emplean para acelerar partículas u objetos a grandes velocidades y pueden ser lanzados a grandes distancias; quizá algo, algún día, desde la superficie terrestre hasta el espacio. La carga se coloca en un contenedor magnético abierto, como en un cubo. El contenedor es rápidamente acelerado sobre un riel, empleando bobinas electromagnéticas superconductoras. Una vez que ha alcanzado la aceleración adecuada, el contenedor se frena bruscamente, saliendo la carga despedida por la abertura hacia el destino elegido.

En la actualidad hay muchos proyectos de investigación sobre la aplicación de los materiales superconductores.

## **II.B.-Antecedentes experimentales**

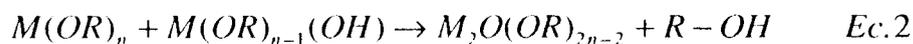
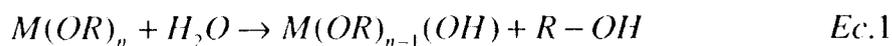
El descubrimiento de la superconductividad en 1911 por Onnes y posteriormente en 1933, el descubrimiento del efecto Meissner, dieron lugar a numerosas investigaciones a lo largo de esos años, tanto para entender el mecanismo que hace que un material sea superconductor como para descubrir nuevos materiales con temperatura crítica cada vez más alta, llegando idealmente a la ambiente. Desgraciadamente, hasta 1986, y después de miles de aleaciones metálicas de pureza necesariamente muy alta, que fueron preparadas con el objeto de alcanzar esta meta, el récord lo poseía un material de Nb-Ge con una  $T_c$  de 23 K. Con el anuncio, en enero de 1986, por parte de Müller y Bednorz<sup>49)</sup> de tener un superconductor con temperatura crítica superior a los 35 K, en el sistema Ba-La-Cu-O, que había sido investigado desde 1984 por Michel y Raveau<sup>51)</sup>, (sin que éstos hayan detectado en sus materiales el fenómeno de superconductividad), se eliminó la barrera que impedía obtener  $T_c$  elevadas. A partir de esto, varios grupos alrededor del mundo han reportado la superconductividad por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido, y se han desarrollado técnicas para la síntesis de estos materiales. En términos generales, podemos clasificarlas así: a) convencionales, que utilizan carbonatos, nitratos, oxalatos, descomponiéndolos a temperaturas elevadas del orden de 1000°C; b) coprecipitación, que de soluciones acuosas de las sales metálicas adecuadas, con un control estricto del pH y una sustancia precipitante, proporciona el material deseado; c) el método sol-gel, que partiendo de alcóxidos metálicos, por medio de reacciones simultáneas de hidrólisis-condensación permite acceder a los óxidos metálicos que interesan, después de un tratamiento térmico adecuado de los geles, una variante importante, llamada la vía "inorgánica" y que es la que empleamos en este trabajo, utiliza como sustancias de partida las sales solubles en agua de los elementos metálicos deseados en la composición final del óxido.

**II.B.1.-Método convencional.** Este es ampliamente usado para la preparación de sólidos policristalinos, es una reacción directa de sólidos como los siguientes: óxidos, carbonatos, nitratos, que se mezclan adecuadamente y se calientan a temperaturas del orden de 1000 a 1500°C<sup>[11,14,37]</sup>.

**II.B.2.-Método de coprecipitación.** Es un buen método precursor para obtener sólidos. Consiste en mezclar los reactivos correspondientes, generalmente a temperatura ambiente, ya sea como oxalatos, o en forma de sales y después formar un precipitado con ácido oxálico o con otro compuesto, el producto formado se filtra y se le da su tratamiento térmico<sup>[2,6,36,37]</sup>. El método tiene desventajas como las siguientes<sup>[37]</sup>: a).-Los reactivos tienen diferentes solubilidades y por lo tanto se debe trabajar a un pH adecuado, b).- Los reactivos no precipitan a la misma velocidad, lo cual puede evitar que se tenga una buena homogeneidad, c).- El método no se puede aplicar si ocurre una sobresaturación de la solución.

**II.B.3.-Método sol-gel**<sup>[5,15,31-35]</sup>. Es una técnica no convencional que permite obtener materiales sólidos, cristalinos o amorfos, a temperatura más baja que la utilizada en una técnica convencional; el proceso sol-gel ha sido aplicado usando diferentes materiales tales como<sup>[63]</sup>: a).- silicato de sodio y solución ácida; b).- soles acuosos de óxidos metálicos hidratados; c).- solución de sales metálicas y hexametileno tetramina y urea; d).- solución acuosa de polímeros orgánicos; e).- alcóxidos metálicos en solventes orgánicos. En general hay dos versiones de esta técnica, la orgánica y la vía inorgánica, la vía orgánica tiene la característica de utilizar normalmente alcóxidos metálicos como reactivos que reaccionan con agua en un medio alcohólico, llevándose a cabo simultáneamente una hidrólisis y una condensación; por su importancia en la preparación de materiales que contienen silicio sobresale el alcóxido de silicio ( TEOS ); el alcóxido o alcóxidos se hacen reaccionar con las sustancias que se quieren incorporar al material, por ejemplo, iones metálicos o pigmentos orgánicos, también es posible hacer reaccionar una mezcla de alcóxidos de diferentes metales, aunque la principal dificultad en este caso sería preparar primero cada uno de ellos, ya que no todos son comerciales. La hidrólisis y condensación en términos generales se llevan a cabo según la siguiente ecuación química<sup>[54]</sup>:

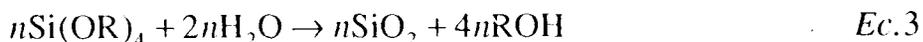
*Hidrólisis*



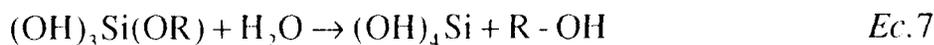
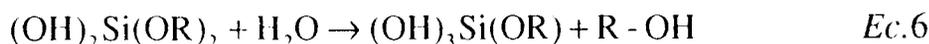
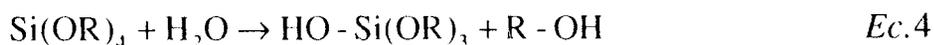
*Condensación*

La vía de síntesis principal usada por los investigadores para formar geles de sílice, aerogeles o xerogeles, es a través de la hidrólisis y condensación-polimerización de tetraalcóxidosilanos, como se muestra en las siguientes reacciones<sup>[55]</sup>:

Reacción neta:



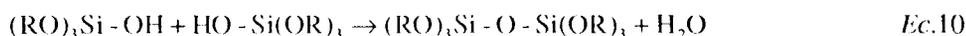
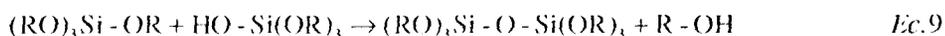
Reacción de hidrólisis:



Reacción de condensación - polimerización:



La hidrólisis y condensación se llevan a cabo al mismo tiempo, por lo tanto es difícil separarlas, esto quiere decir que cuando la polimerización alcanza cierto valor entonces ocurre la gelificación del material, las ecuaciones 9 y 10 indican las reacciones que se desarrollan simultáneamente:

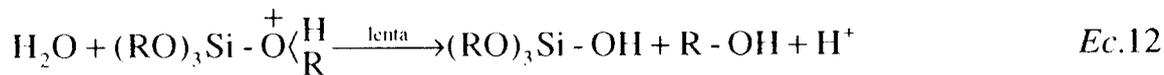
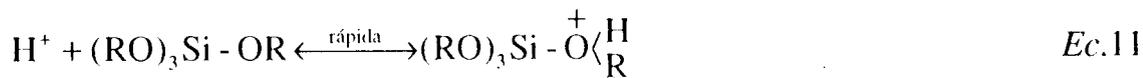


La reactividad<sup>[55]</sup> de los alcóxidos es diferente en cada caso, ésta depende de: tipo de radical, catálisis ácida o básica y su concentración (pH), la relación molar  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{alcóxido}]$ , la temperatura, y si el sistema es abierto o cerrado a la atmósfera. Por ejemplo, Chen et al<sup>[55,56]</sup> han estudiado los sistemas de soluciones alcóxido-silano-alcohol-agua catalizados con ácido clorhídrico (tetrametóxido-silano, TMOS; tetraetóxido-silano, TEOS; tetrabutóxido-silano, TBOS) y llegaron a la conclusión de que la velocidad de la hidrólisis disminuye con el aumento del tamaño de los alcóxidos,  $\text{TMOS} > \text{TEOS} > \text{TBOS}$ .

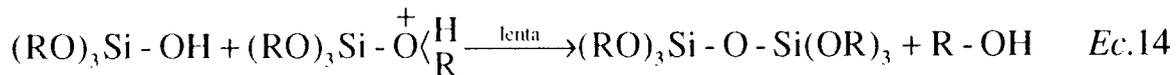
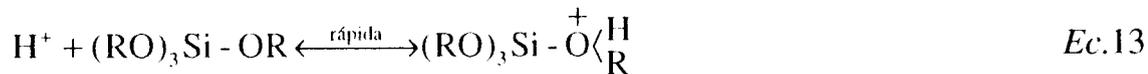
También se ha estudiado el efecto del pH en la velocidad de la hidrólisis y condensación<sup>[55,57]</sup>. Si el medio es ácido, la hidrólisis es rápida, produciendo un rápido incremento de monómeros que contiene  $-\text{Si}-\text{OH}$ , éstos son polimerizados lentamente por su mecanismo de crecimiento en polímeros ligeramente ramificado, los cuales se enredan para

formar un gel de eslabón cruzado. Este tipo de gel es usualmente referido a un gel polimérico<sup>[55,58]</sup>. Su mecanismo de formación se observa en las ecuaciones 11-14<sup>[55,59]</sup>:

Hidrólisis:

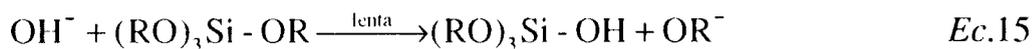


Condensación:

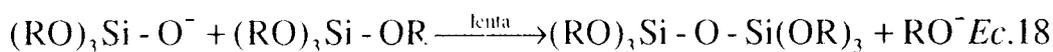
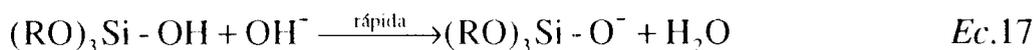


Si la reacción es en medio básico, la condensación es mucho más rápida que la hidrólisis<sup>[55]</sup>, la reacción sigue al polimerizar rápidamente los monómeros nuevamente generados. Bajo estas condiciones se produce una estructura altamente ramificada, que eventualmente se convierte en una red, este tipo de gel es llamado "coloidal"<sup>[55,58]</sup>. El mecanismo de reacción se observa en las siguientes ecuaciones 15-18<sup>[55,59]</sup>.

Hidrólisis:

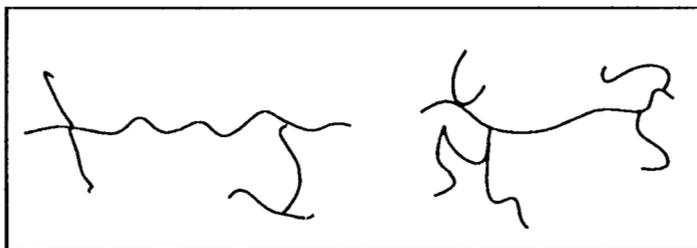


Condensación:



La figura 17 representa la estructura del gel<sup>[55,59]</sup>, cuando la reacción es catalizada en medio ácido, es ligeramente ramificada, según Brinker<sup>[58]</sup> se refiere a un gel polimérico, y cuando es catalizada en medio básico se trata de un gel "coloidal" y es altamente ramificado.

Estructura del gel licatalizada en medio ácido



Estructura del gel licatalizada en medio básico

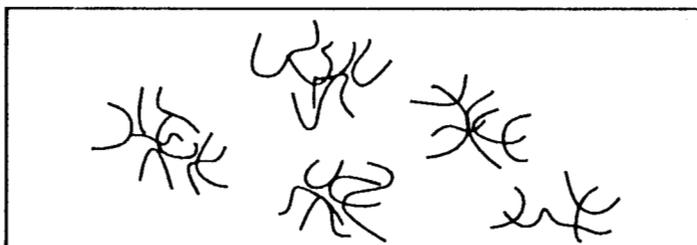


Figura 17.- Gel de un alcóxido formado bajo condiciones ácidas y básicas.

La velocidad de transición de sol a gel es diferente de un sistema a otro. El tiempo de gelificación ( $t_g$ ) es altamente dependiente de la temperatura<sup>[55,60]</sup>. La velocidad de ambas, hidrólisis y condensación, aumentan conforme aumenta la temperatura<sup>[55]</sup>. El tiempo de gelificación sigue la secuencia:  $t_g(\text{ácido}) > t_g(\text{neutro}) > t_g(\text{básico})$ <sup>[55,61]</sup>. La gelación es mucho más rápida en un sistema abierto<sup>[55,62]</sup>.

Los óxidos metálicos superconductores requieren de una combinación de varios metales, y uno de los métodos para su preparación sería haciendo reaccionar los alcóxidos de cada uno de los metales, como se muestra en los siguientes ejemplos, sin embargo hay que considerar las dificultades de contar con cada uno de éstos, ya que no todos son comerciales.

En la preparación de superconductores hay varios ejemplos como los que se detallan en seguida<sup>[52,53]</sup>. Partiendo de alcóxidos metálicos estabilizados con aminas, se prepararon películas superconductoras del óxido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  <sup>[31,32,35]</sup>. Otro ejemplo es la obtención de  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ <sup>[5]</sup>, donde los alcóxidos disueltos en etanol, son estabilizadas con aminas o trietanol amina; se mezclan en las cantidades correspondientes a la relación molar que se desea, a temperatura ambiente. Las películas hechas sobre sustrato de MgO a presión ambiente, fueron secadas y calcinadas a 820°C.

La vía inorgánica es una alternativa a la técnica que utiliza alcóxidos y consiste en preparar una solución acuosa de sales inorgánicas, los iones metálicos son atraídos por un compuesto que sea polifuncional tal como el ácido cítrico<sup>[34]</sup>, con el propósito de evitar que haya una precipitación de los metales, y para que se lleve a cabo una transición de sol a gel se adiciona un solvente como glicerina o etilen glicol. Un ejemplo de este método es el siguiente: El agua se evapora hasta la obtención de un gel viscoso de color azul oscuro, el gel es calentado a 500°C durante dos horas, seguido por 10 horas de calcinación a 900°C para formar el precursor Ca-Ba-Cu-O. Este es mezclado con  $Tl_2O_3$  ( con una composición de: Tl:Ca:Ba:Cu = 1:3:1:3 ), se empastilla y se sinteriza a 880°C durante 15 minutos seguido por un enfriamiento en el horno en una atmósfera de  $O_2$ <sup>[15]</sup>.

## Capítulo III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### III.A.-Generalidades.

Disolviendo adecuadamente las sales inorgánicas, en este caso, nitratos, en agua destilada, se forma una disolución acuosa que va a ser mezclada con ácido cítrico a temperatura ambiente. La solución formada se deja evaporar lentamente, si se desea, puede ser por encima de la temperatura ambiente ( por ejemplo 40°C ). Es conveniente adicionar un solvente adecuado antes de la evaporación, en una cantidad relacionada a los moles agregados de iones metálicos, éste debe evitar que los iones o las sales cristalicen previamente a la gelificación, dicho solvente puede ser glicerina como en nuestro caso o etilen glicol. El trabajo de laboratorio consistió en preparar dos materiales: el  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , y el  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , en el primero es un material que ya ha sido estudiado y determinado que tiene propiedades de superconductor, aunque tiene la característica de no ser un material puro sino es una mezcla de diferentes fases, se trata entonces de corroborar con este método la síntesis y demostrar que también tiene propiedades superconductoras; el segundo es un material nuevo, su composición está de acuerdo a los criterios ya discutidos en otra parte de la tesis, se trata de probar el método de síntesis y probar sus propiedades. Después de la síntesis hay que dar su tratamiento térmico, en el caso del primero casi esta definido por toda la experiencia que se tiene, pero en el caso del segundo se requiere una amplia investigación para determinar cuales son las temperaturas más apropiadas para lograr las propiedades deseadas. La caracterización de los dos materiales se hizo por medio de una análisis termogravimétrico y diferencial térmico ( con un equipo de Análisis Térmico de módulo simultáneo de TGA y DTA, modelo DT-30, marca Shimadzu ); el análisis infrarrojo se realizó con un

Espectro fotómetro FTIR, marca Perkin Elmer, serie 1600; la difracción de rayos X se realizó con un equipo Siemens (D500); la resistencia se midió con un refrigerador de ciclo cerrado, marca Air Products y un equipo de corriente alterna de 80 Herz.

### **III.B.-Síntesis de materiales.**

#### **III.B.1.-Preparación de $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ .**

La relación molar de ( 0.7:0.3:1:1:1.5 ) respecto a los iones metálicos mezclados, se obtiene pesando 0.79 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0.23 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 0.49 g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; 0.55 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 0.84 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; con estas sales se preparan 20 ml de disolución acuosa; agregando primero la sal de bismuto, a ésta se le adiciona ácido nítrico concentrado con el propósito de disolver totalmente, en seguida se adicionan las sales de plomo, estroncio, calcio y cobre, obteniéndose una solución azul oscuro muy transparente, las cantidades disueltas corresponden a un total de 0.01 moles de los iones metálicos; en seguida se adiciona 2.19 g de ácido cítrico,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , o sea la misma cantidad en moles, después se adiciona 0.90 ml de glicerina que corresponde a la misma relación molar, se agrega un exceso de glicerina, se deja en agitación durante una hora a temperatura ambiente. El exceso de disolvente evita la cristalización de alguna sal de los iones metálicos.

Para evaporar lentamente, se regula la temperatura a 40°C durante 24 horas. En este tiempo y conforme se va evaporando el agua, se empieza a desprender un gas de color café amarillo característico del dióxido de nitrógeno y del tetróxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ . Se forma una espuma sólida transparente de color azul claro y en algunas zonas del recipiente se observa una película de gel azul muy transparente; en seguida se aumenta la temperatura a 120°C durante una hora con el propósito de eliminar agua y el dióxido de nitrógeno acumulado en las burbujas. Después se tritura perfectamente y se obtiene un polvo de color azul claro. El polvo obtenido se calienta a 400°C durante una hora, el material obtenido se tritura, dando un polvo gris muy oscuro, el que

posteriormente se calienta a 700°C durante 15 horas y el material formado se tritura perfectamente; se obtiene un polvo negro, que se calienta a 845°C durante 24 horas. El material final es un polvo negro.

### **III.B.2.-Preparación de $ZnSr_2CaCu_2O_H$ .**

Considerando que la fórmula general es  $ZnSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$ , derivada de otros materiales superconductores de tipo HgBaCaCu, tal como se describió anteriormente, se eligió  $n=2$ , y las masas fueron las siguientes: 1.16 g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; 0.82 g de  $Sr(NO_3)_2$ ; 0.92 g de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  y 0.94 g de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Estas cantidades dan una relación molar igual a ( 1:2:1:2 ) que corresponde a 0.01 moles en total, estas sales son disueltas en 20 ml de agua destilada, con agitación y a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color azul muy transparente; se adicionan 2.98 g ácido cítrico, que corresponde a 0.01 moles y por último se adicionan 2 ml de glicerina que incluye un exceso de la misma, respecto a la relación molar, se mantiene en agitación permanente y a temperatura ambiente durante una hora, obteniéndose una disolución de color azul muy transparente. En seguida se regula la temperatura a 40°C y se deja evaporar durante 24 horas, obteniéndose un gel de color azul, transparente y ligeramente viscoso, en seguida se sube la temperatura a 120°C durante una hora, el material obtenido así se tritura y se le da un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, ( 450, 550, 600, 650, 700, 800, 820, 840, 860 y 880°C ), durante 30 minutos cada una, obteniéndose finalmente un material de color casi negro, en todos los casos se va triturando perfectamente.

### III.C.-Resultados y su discusión.

La caracterización de estos materiales obtenidos se realizó por análisis termogravimétrico (TGA), análisis diferencial térmico (DTA), espectroscopia de infrarrojo (IR), difracción de Rayos X y Resistencia. Los resultados obtenidos y su discusión están separados y al final hay un resultado general.

**III.C.1.-TGA ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).** En el análisis termogravimétrico para la muestra de  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , se observa lo siguiente: hasta  $150^\circ\text{C}$  se pierde el 4 % de su peso inicial, a  $260^\circ\text{C}$  se pierde el 32% , a  $390^\circ\text{C}$  el 58%, a  $500^\circ\text{C}$  aproximadamente, se pierde el 68 % y hacia  $800^\circ\text{C}$  se observa una disminución del 73 %.

La figura 18, muestra aproximadamente los cambios.

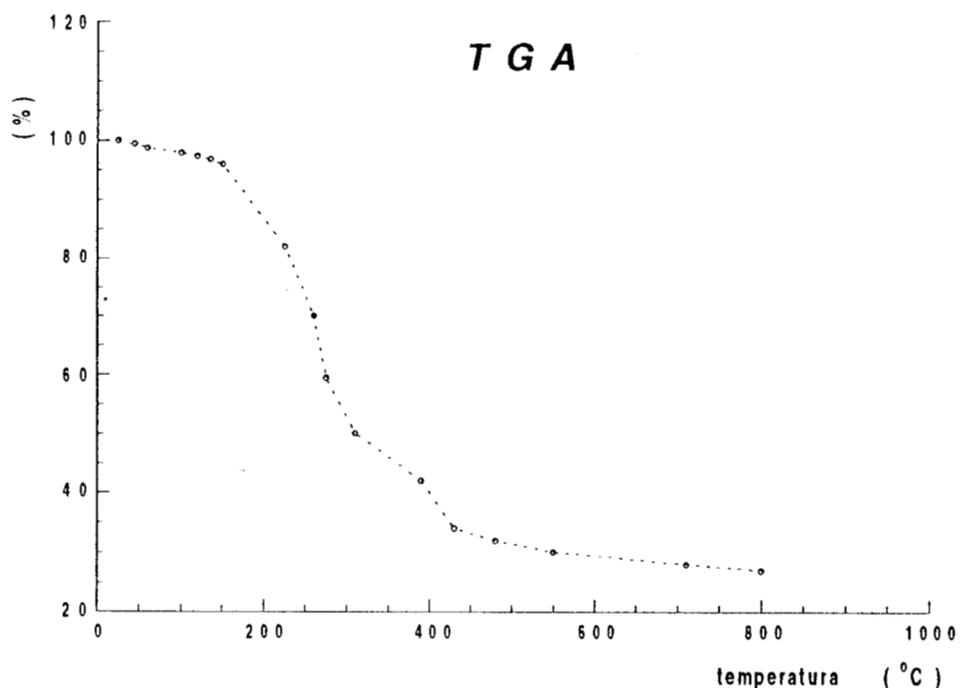
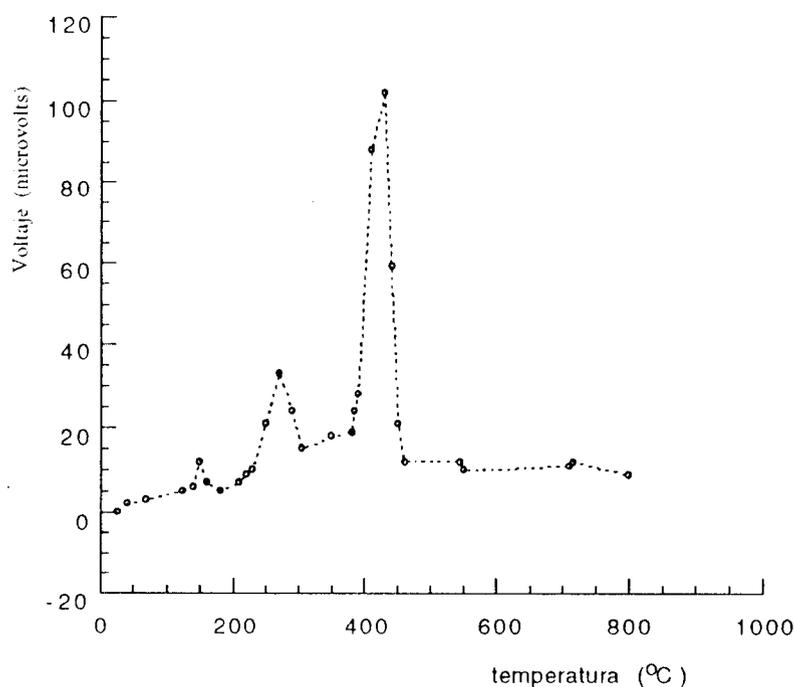


Figura 18.-Análisis Termogravimétrico del  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ .

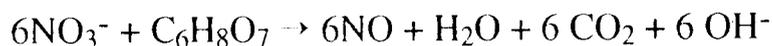
**III.C.2.-DTA ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).** El análisis diferencial térmico en la muestra de  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , nos da el siguiente resultado: a  $150^\circ\text{C}$  aparece un pico exotérmico de muy poca intensidad; a  $270^\circ\text{C}$  tenemos un pico exotérmico poco intenso; a  $430^\circ\text{C}$  hay un pico exotérmico muy intenso. Lo anterior se puede observar en la figura 19.

Figura 19) Análisis Diferencial Térmico de  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ .



Analizando los resultados obtenidos de DTA y TGA se puede llegar a las siguientes conclusiones: El primer cambio en su masa que ocurre hasta  $150^\circ\text{C}$  se atribuye a una pérdida total de moléculas agua atrapadas, así como la eliminación de moléculas de  $\text{NO}_2$ , también atrapadas, de la reacción inicial. El cambio observado a  $260^\circ\text{C}$  en el TGA coincide con el pico exotérmico, y se debe a la reacción exotérmica interna entre nitratos

y grupos carboxílicos libres, propuesta por Courty et al.<sup>[34, 68]</sup>



El tercer cambio importante que se observa entre 390 y 500°C en el TGA y que coincide con el pico exotérmico a 430°C, se atribuye a la descomposición térmica del ácido cítrico, el cual forma agua y dióxido de carbono.

A 550 y 710°C se observan dos picos muy pequeños que podríamos identificar como endotérmicos, sin embargo por falta de una buena sensibilidad en la medición es muy difícil llegar a una conclusión. N. Tohge et al.<sup>[5]</sup>, reportan una situación idéntica y atribuyen esta característica a la descomposición de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ , compuestos que son formados durante la descomposición y combustión de los residuos orgánicos, aunque a temperaturas de 730 y 800°C respectivamente.

**III.C.3.-IR (Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>SrCaCu<sub>1.5</sub>O<sub>x</sub>).** La espectroscopia de infrarrojo fue utilizada para seguir la transformación química de los reactivos utilizados; se obtuvieron seis espectros de la misma muestra a diferentes temperaturas, los resultados se pueden observar en la copia de cada uno de los espectros originales ( el porcentaje de transmitancia es diferente en cada caso ), en principio haremos un análisis de los resultados obtenidos, los cuales nos permiten, en segundo lugar, proponer algunas de las reacciones químicas que se llevan a cabo.

**1.- Análisis de los resultados:** En la figura 20 se muestran los espectros de la muestra a diferentes temperaturas y el análisis es el siguiente: entre  $\sim 3600$  y  $\sim 3900$   $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de absorción características del OH<sup>[37]</sup>. La intensidad de éstas, disminuye conforme el material es tratado a temperaturas más altas. También se registra una banda a  $1634$   $\text{cm}^{-1}$  y otra a  $1075$   $\text{cm}^{-1}$  débil, ambas corresponden a la vibración del grupo funcional oxidrilo<sup>[9]</sup>.

A  $\sim 2357$   $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de absorción fuerte que es característica de la vibración molecular del CO<sub>2</sub><sup>[40]</sup>. La intensidad de ésta, disminuye al aumentar la temperatura durante su tratamiento.

A  $1770.8$   $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de absorción, la que fue asignada a un grupo -COOH<sup>[9,41]</sup>, este grupo funcional corresponde al ácido cítrico o es producto de la oxidación de la glicerina; también hay otra banda débil a  $\sim 1700$   $\text{cm}^{-1}$ , característica de la vibración de un carboxilo. En los dos casos, las bandas desaparecen conforme la muestra es tratada a temperatura más alta.

Las tres bandas de absorción ( fuertes ) que aparecen a  $1455.2$ ,  $858.8$  y  $709.0$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, son características de este tipo de materiales y se deben a la presencia de los iones carbonato<sup>[9]</sup>, disminuyen de intensidad conforme el material es tratado a temperatura más elevada, a  $700^\circ\text{C}$ , por ejemplo, apenas si se aprecian; según los resultados de T. Sei et al<sup>[9]</sup>, estas bandas desaparecen completamente a  $780^\circ\text{C}$ . Este resultado indica la presencia de CaCO<sub>3</sub> y SrCO<sub>3</sub><sup>[5]</sup>.

A  $\sim 803.8 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda débil que es asignada a la vibración N-O de los iones nitrato<sup>[40]</sup>, ésta desaparece cuando la muestra se trata a temperatura más elevada.

Entre  $400$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$  hay una banda de absorción fuerte y caracteriza a la región donde absorbe el enlace metal-carbono y metal-oxígeno ( $700-250 \text{ cm}^{-1}$  y  $450-250 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente)<sup>[40]</sup>. Hay un pico débil a  $667.8 \text{ cm}^{-1}$  que se aprecia notablemente entre  $650$  y  $700^\circ\text{C}$  y se ha asignado a la vibración metal-carbono debido a la presencia de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ ; la parte más intensa de la banda absorbe a  $403 \text{ cm}^{-1}$  y se ha asignado a un enlace metal-oxígeno, lo cual indica la formación del óxido metálico.

**2.-Ecuaciones químicas:** Las reacciones químicas que se proponen son las siguientes, incluyendo en primer lugar la reacción de Courty et al<sup>[34]</sup>:

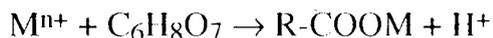
a).-Reacción del ion nitrato con los carboxilos:



b).- Oxidación de la Glicerina:

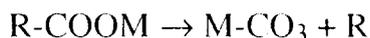


c).- Formación de sales:



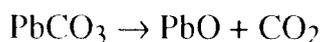
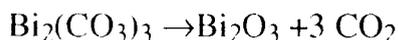
donde:  $\text{M}^{n+} = \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{R} = \text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_5$ .

d).- Formación de carbonatos:



Hay que considerar que R se deriva del ácido cítrico, el cual contiene tres grupos carboxílicos. Por lo tanto, en el momento de la formación de los carbonatos, también habrá una ruptura de la estructura molecular del ácido cítrico.

d).- Descomposición de carbonatos:



BiPbSrCaCuO

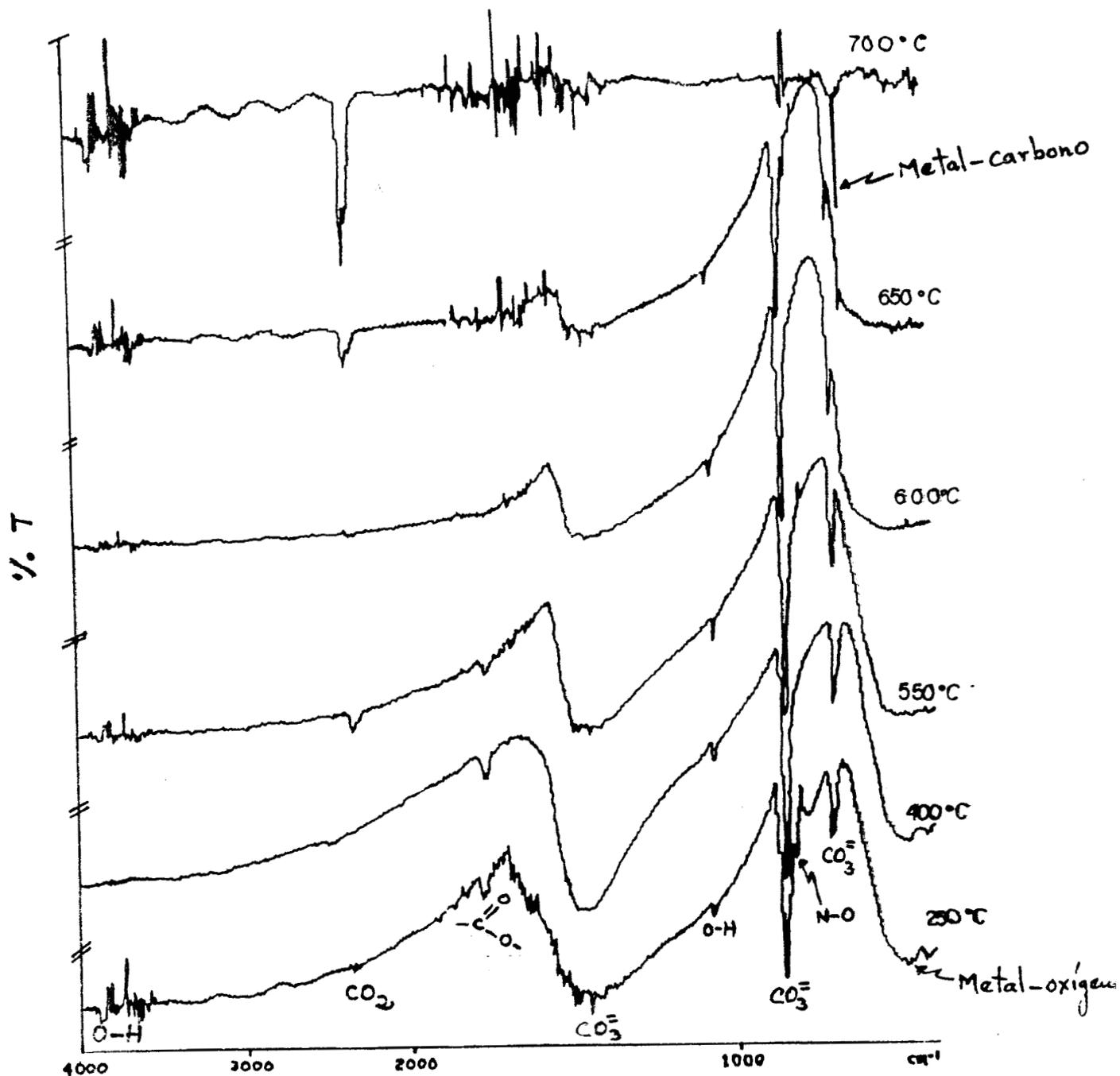


Figura 20.- Copia de los espectros del  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , donde se observa los cambios químicos que sufre el material a medida que la muestra es tratada a temperaturas más altas.

**III.C.4.-Difracción de rayos X ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).** Los resultados de difracción de rayos X para la muestra de  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$  están resumidos en las tablas 2,3,4 y 5; en ellas se indica la temperatura a la cual se trata la muestra, ( 800, 830, 835, 845°C durante 4 horas y 845°C durante 24 horas ); y se comparan éstos, con el resultado que ha sido publicado por T. Sei et al.<sup>[9]</sup> ( más adelante se anexa una copia del difractograma original de estos investigadores), Los autores citados comprueban que su material está formado por una mezcla de tres fases: una a 80 K, la otra a 110 K y una impureza ( ver tabla 2, tabla 3 y tabla 4, respectivamente ). Se puede observar que hay una relación muy estrecha entre los valores obtenidos experimentalmente por nosotros y los que han sido publicados por T. Sei et al. **En éstos, aparece una fase que no ha sido identificada y cuyos valores están resumidos en la tabla 5.**

**Tabla 2.- Fase 80 K** Reportado por T.Sei et al.

REPORTADO		E X P E R I M E N T A L				
No.	2θ	800°C	830°C	835°C	845°C	845°C 24 Hs
1	<b>5.8</b>	5.81	5.85	5.75	5.83	5.80
2	<b>23</b>	23.22	23.20	23.20	23.24	23.22
3	<b>27.6</b>	27.59	27.55	27.56	27.58	27.58
4	<b>29</b>	29.17	29.14	29.13	29.17	29.11
5	<b>35</b>	35.26	35.08	35.11	35.23	35.10

En la figura 21 se grafica los resultados reportados por T Sei et al. (  $\Delta$  ) y los obtenidos experimentalmente por nosotros (  $\blacktriangle$  ), para hacer una comparación entre ellos, se observa que los picos tienen mucha coincidencia en cuanto al valor del ángulo, aunque la intensidad es diferente. Según los resultados publicados por T. Sei et al., éstos corresponden a una fase superconductora que se caracteriza por tener una temperatura crítica igual a 80 K y por eso la han denominado **fase 80 K**, la conclusión a la que hemos llegado a partir de esta comparación es la siguiente: **nuestro material es semejante y por lo tanto contiene la fase 80 K.**

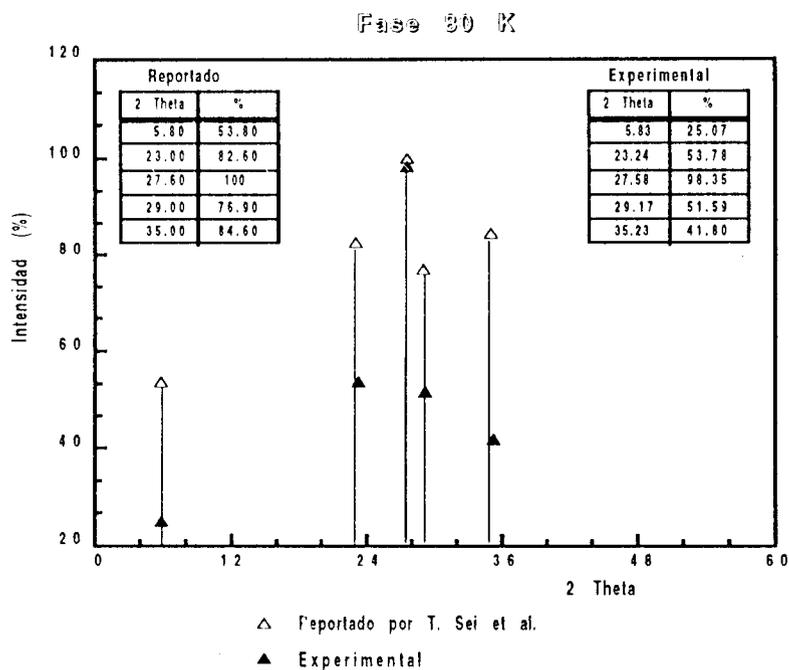


Figura 21.- En esta gráfica se hace una comparación entre los dos difractogramas, el reportado por T. Sei et al. y el nuestro. Consideramos que ambos corresponden a la fase 80 K. Nuestra muestra fue tratada térmicamente a 845°C durante 4 horas.

Tabla 3.- Fase 110 K. Reportado por T. Sei et al.

No.	REPORTADO	E X P E R I M E N T A L				
	2θ	800°C	830°C	835°C	845°C	845°C 24 Hs
1	5.0	4.80	--	5.00	5.00	5.00
2	24.15	--	--	--	23.50	--
3	26.2	25.99	26.02	25.10	26.01	26.02
4	29	29.17	29.14	29.13	29.17	29.11
5	32	31.97	32.20	31.93	31.99	31.95
6	34	33.69	--	--	33.48	33.64
7	35.5	--	35.58	35.50	35.66	35.60

En la figura 22 se gráfica los resultados reportados por T Sei et al. (○) y los obtenidos experimentalmente por nosotros (●), para hacer una comparación entre ellos, se observa que los picos tienen mucha coincidencia en cuanto al valor del ángulo, aunque la intensidad es diferente. Según los resultados publicados por T. Sei et al., éstos corresponden a una fase superconductora que se caracteriza por tener una temperatura crítica igual a 110 K y por eso la han denominado **fase 110 K**, la conclusión a la que

hemos llegado a partir de esta comparación es la siguiente: **nuestro material contiene la fase 110 K.**

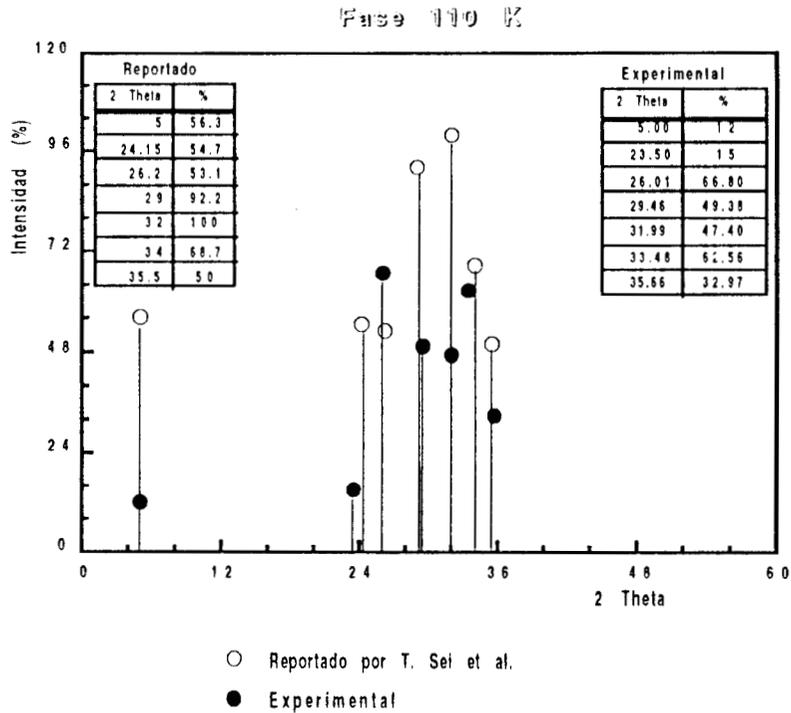


Figura 22.-Esta gráfica hace una comparación entre los dos difractogramas, el publicado por T. Sei et al., y el que hemos obtenido experimentalmente. Se observa un buen acercamiento entre los dos. Nuestra muestra fue tratada térmicamente a 845°C durante 4 hs..

**Tabla 4.-Impureza<sup>[9]</sup>. Reportado por T. Sei et al.**

No.	2θ	E X P E R I M E N T A L				
		800°C	830°C	835°C	845°C	845°C 24 Hs
1	17.7	17.74	17.69	17.73	17.74	17.73
2	24.8	24.99	24.89	24.94	24.95	24.95
3	31.0	31.12	31.02	31.12	31.14	31.11
4	32.0	31.97	32.20	31.93	31.99	31.95
5	50.5	50.66	50.57	50.63	50.67	50.77

En la figura 23 se gráfica los resultados reportados por T Sei et al. ( □ ) y los obtenidos experimentalmente por nosotros ( ■ ), para hacer una comparación entre ellos, se observa que los picos tienen mucha coincidencia en cuanto al valor del ángulo, aunque la intensidad es diferente. Según los resultados publicados por T. Sei et al., este difractograma corresponde a una **impureza**, utilizando esta afirmación hemos llegado a la siguiente conclusión: **el material preparado por nosotros contiene ésta impureza.**

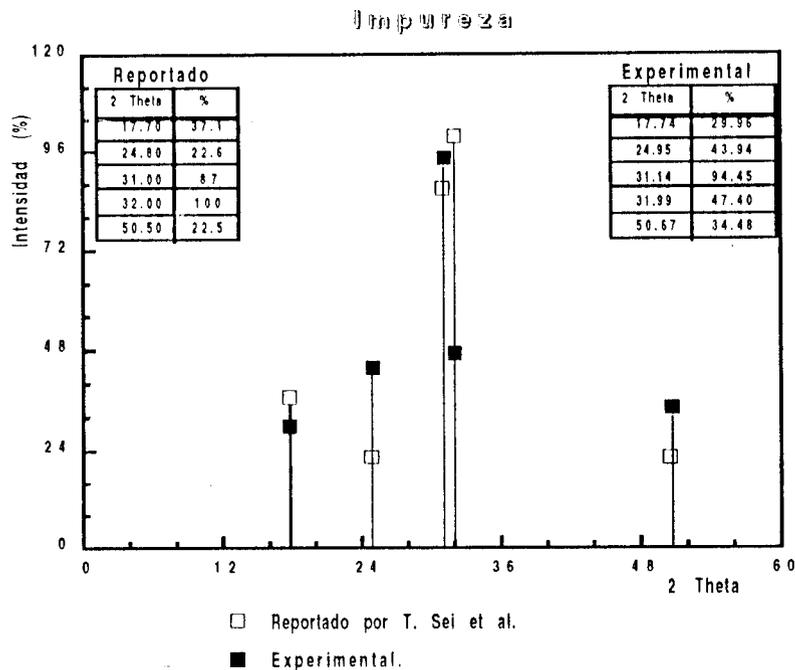


Figura 23.- En esta gráfica se puede observar la aproximación entre los dos difractogramas. T. Sei et al. reportan que su difractograma corresponde a una impureza. Nuestra muestra fue tratada a 845°C durante 4 horas.

**Tabla 5.-Fase No identificada. Difractograma de T. Sei et al.**

No.	2θ	E X P E R I M E N T A L				
		800°C	830°C	835°C	845°C	845°C 24 Hs
1	22.0	21.94	21.99	21.95	21.98	21.99
2	30.0	29.92	29.97	29.92	29.94	29.95
3	33.0	33.29	33.25	33.25	33.27	33.28
4	44.6	44.94	44.78	44.75	44.79	44.70
5	47.7	47.75	47.45	47.71	47.69	47.67
6	55.3	55.30	55.30	55.30	55.30	55.30

En la figura 24 se hace una comparación entre el difractograma publicado por T. Sei et al.<sup>[9]</sup> (◇) y el obtenido experimentalmente por nosotros (◆), en ambos hay varios picos que coinciden, pero los autores de la publicación no se refieren a alguna impureza o si es una fase diferente, nosotros hemos denominado **fase no identificada**. Pero al hacer una comparación con el análisis hecho por H. Zheng y J. D. Mackenzie<sup>[11]</sup> sobre su material superconductor,  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ , pero sobre todo en cuanto a

las condiciones en las cuales fue preparado y a la conclusión a la que llegan, nos permitimos proponer lo siguiente: la fase no identificada corresponde a una fase diferente a las anteriores y además los autores no se refieren a ella.

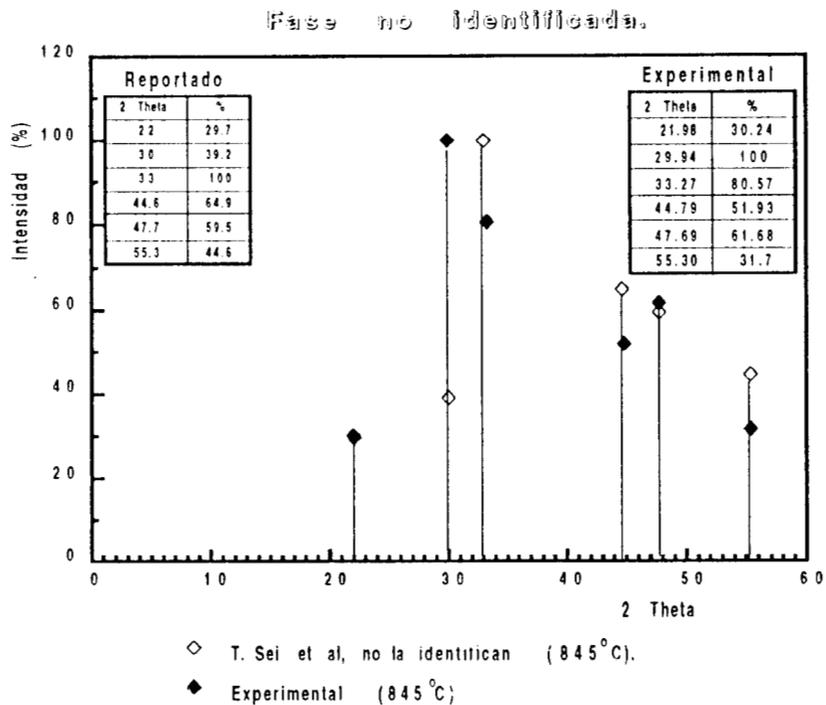


Figura 24.- Esta gráfica muestra la similitud entre los dos difractogramas, aunque T. Sei et al., no indican si su resultado corresponde a una impureza o una fase diferente.

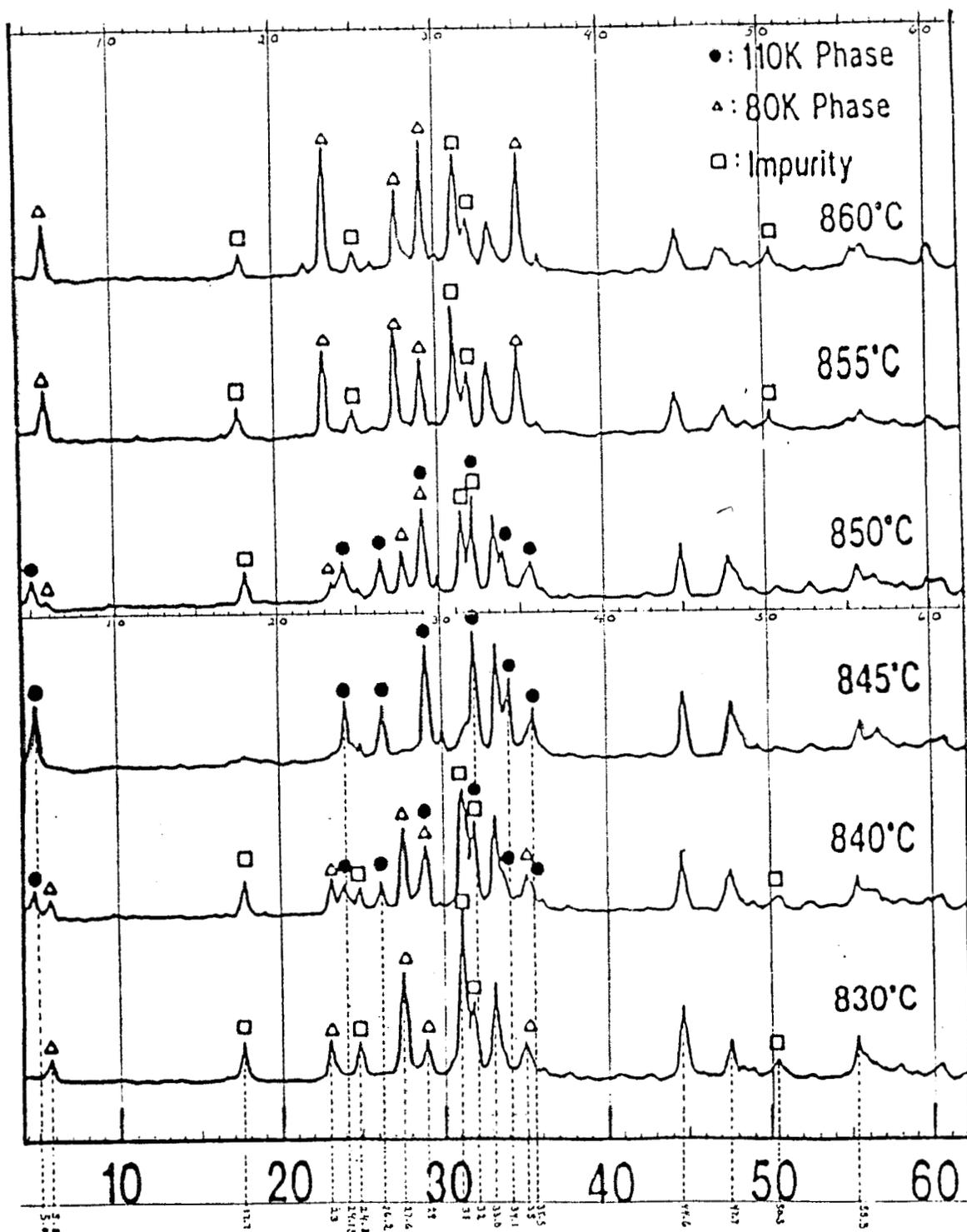


Figura 25.- Copia ampliada del difractograma original, publicado por T. Sei et al.<sup>[9]</sup>, que corresponde al material que tiene la siguiente composición:  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , se observa que fue tratado a diferentes temperaturas y dependiendo de éstas se obtienen las diferentes fases, 110 K y 80 K, también reportan una impureza, pero hay una parte del difractograma a la cual no hacen referencia.

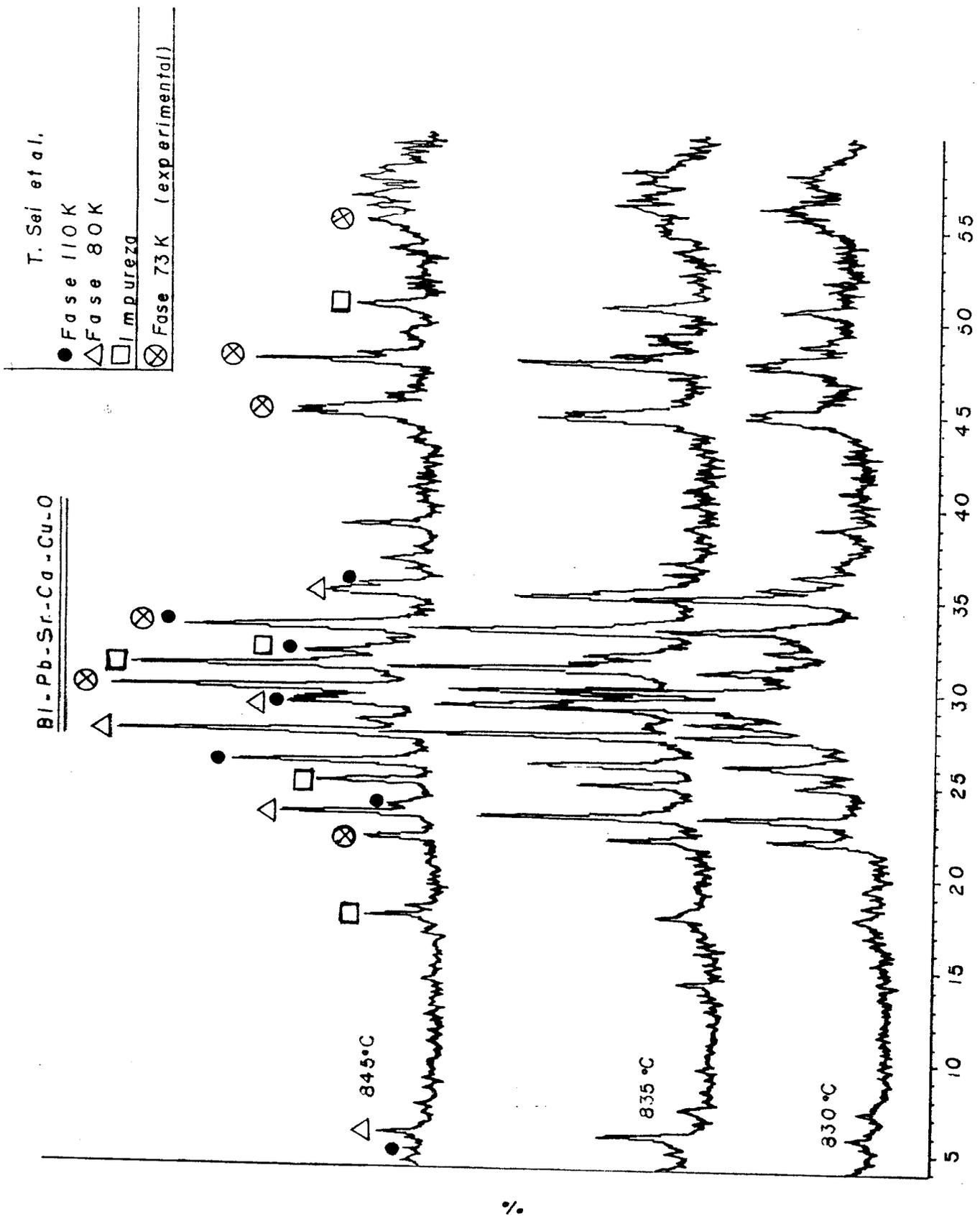


Figura 26.- Copia del difractograma original del material que tiene la siguiente composición:  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , y que fue preparado con motivo de este trabajo de tesis, en él se pueden observar las diferentes fases: Fase 110 K (●), fase 80 K (△), Impureza según T.Sei et al. (□) y una fase que T. Sei et al., no reportan y que simbolizamos por (⊗). La muestra fue tratada térmicamente a 845°C.

**III.C.5.-Resistencia ( $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ ).** La resistencia eléctrica del  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_{7-x}$  fue medida en función de la temperatura y el resultado se observa en la figura 27, a partir de éste se determina la propiedad superconductor.

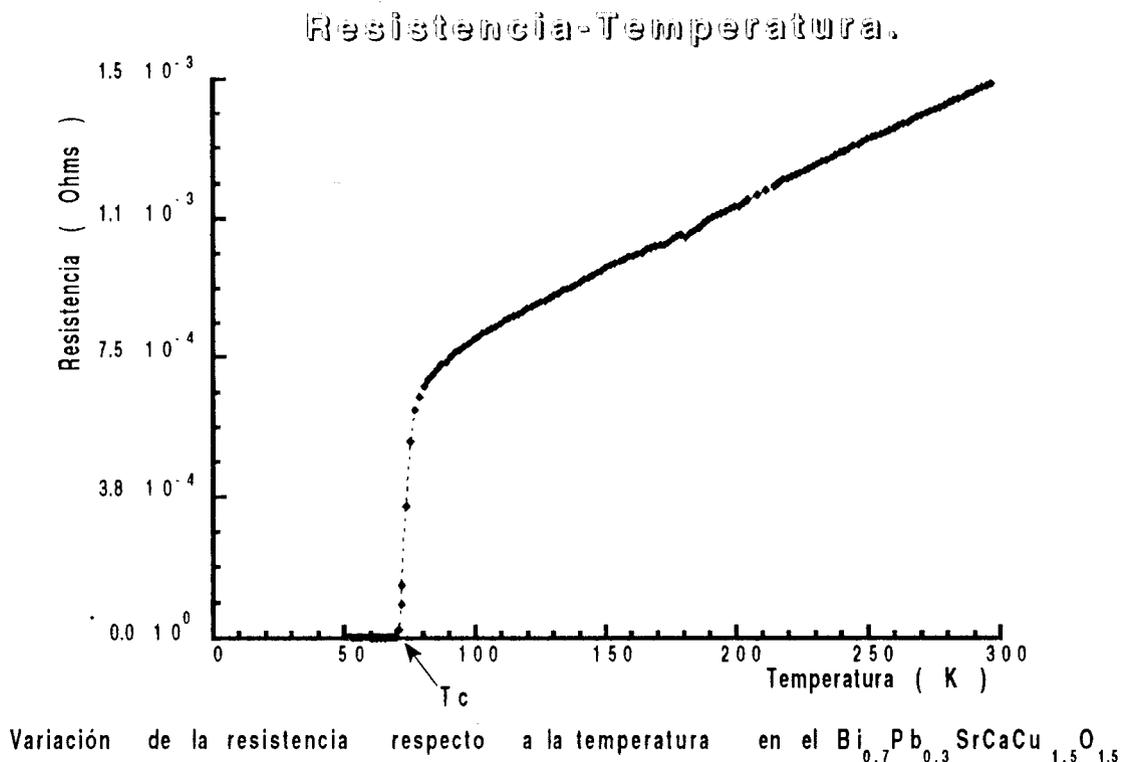


Figura 27.-Variación de la resistencia respecto a la temperatura del  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , donde se puede observar la caída drástica de la curva hasta alcanzar una resistencia cero.

Se observa claramente que conforme disminuye la temperatura, la resistencia eléctrica del material también va disminuyendo, su comportamiento es lineal, sin embargo a partir de 110 K hay una caída drástica de la curva hasta alcanzar la temperatura de 73 K a la cual la resistencia eléctrica se hace igual a cero. Este resultado nos permite concluir que la temperatura crítica a la cual se presenta la propiedad de superconducción del material por nosotros obtenido es igual a 73 K.

Si observamos la figura 28, tenemos la misma curva de resistencia, en la cual hemos trazado a propósito dos líneas, la primera es una línea recta que coincide con la

pendiente de la curva de resistencia en la cual hay una variación lineal y que tiene un punto de intersección en el eje Y cuando X=0, igual a 0.00047, y la segunda es una línea vertical en 110 K donde se puede apreciar claramente la caída drástica de la curva de resistencia.

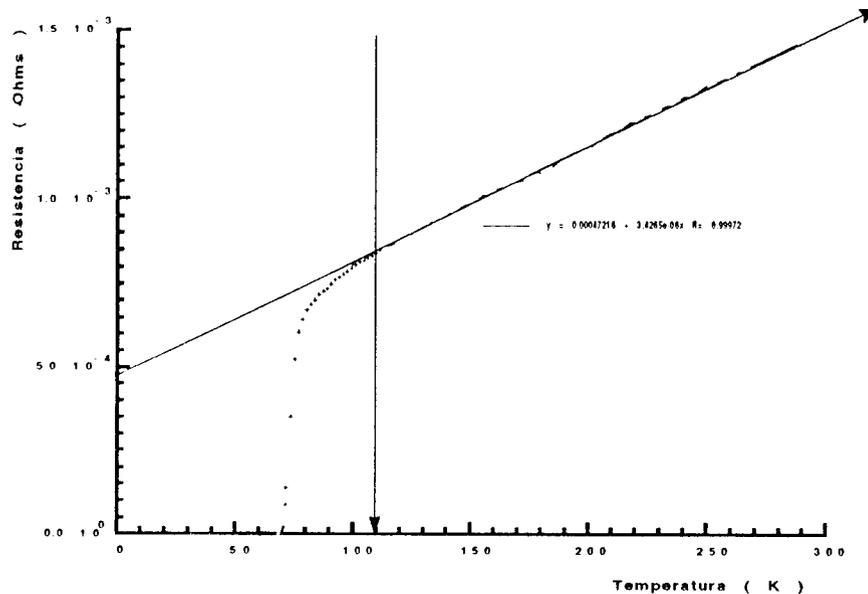


Figura 28.-La línea coincide con la pendiente de la curva en esa parte donde el comportamiento es lineal e intercepta con la línea vertical en el punto en el cual se inicia la caída drástica de la curva.

Con la última aclaración y la seguridad de tener un material superconductor con una temperatura crítica de 73 K, cabe hacer finalmente una propuesta:

Dadas las condiciones de tratamiento térmico del material preparado por nosotros, éste está enriquecido por una fase superconductor con  $T_c$  de 73 K, mezclada con otras fases, que según el análisis de difracción de rayos X, ellas corresponden a la fase 80 K y la fase 110 K.

**COMENTARIO:** La anterior observación es muy importante; de igual importancia hay que señalar que Zheng y Mackenzie<sup>[11]</sup> obtuvieron un superconductor con fases mezcladas: 75 K y 110 K de composición  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  de la siguiente manera: la fase de 75 K se trató en aire a 842 °C durante 48 horas; la fase 110 K se trató en un tubo de cuarzo a 842 °C a tiempos de 1, 12, 48, 84 y 120 horas, bajo flujo

de Ar y O<sub>2</sub> y enfriado lentamente hasta temperatura ambiente en el horno. Según los resultados de difracción de rayos X de estos autores, una muestra tratada en aire tiene mucho menos de la fase 110 K y una mayor cantidad de fase 75 K; por otro lado la muestra que fue tratada térmicamente en atmósfera de Ar y O<sub>2</sub> y a diferentes tiempos, cuando es tratada 1 hora, consiste principalmente de fase 75 K; al aumentar el tiempo de calentamiento se forma la fase 110 K y se observa que mientras aumenta la cantidad de fase 110 K, disminuye la de la fase 75 K.

T. Sei et al, preparan un material con la misma composición que el nuestro, Bi<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>SrCaCu<sub>1.5</sub>O<sub>x</sub>, aunque por diferente método y según sus resultados obtenidos<sup>[9]</sup>, en base a un análisis térmico, infrarrojo, resistividad y difracción de rayos X, determinan que se forma la fase 110 K y la fase 80 K, aunque también reportan que hay una fase caracterizada como una impureza.

**III.C.6.-TGA ( $ZnSr_2CaCu_2O_x$ ).** El análisis termogravimétrico de  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ , indica los siguientes cambios en su peso: hasta 160°C hay una pérdida del 10 %; hay una disminución rápida hasta 450°C en un 82 %; en seguida se observa otra baja que alcanza el 90 % a 550°C y finalmente una disminución pequeña hasta 800°C que alcanza el 93 %. Los resultados anteriores se pueden observar en la figura 29.

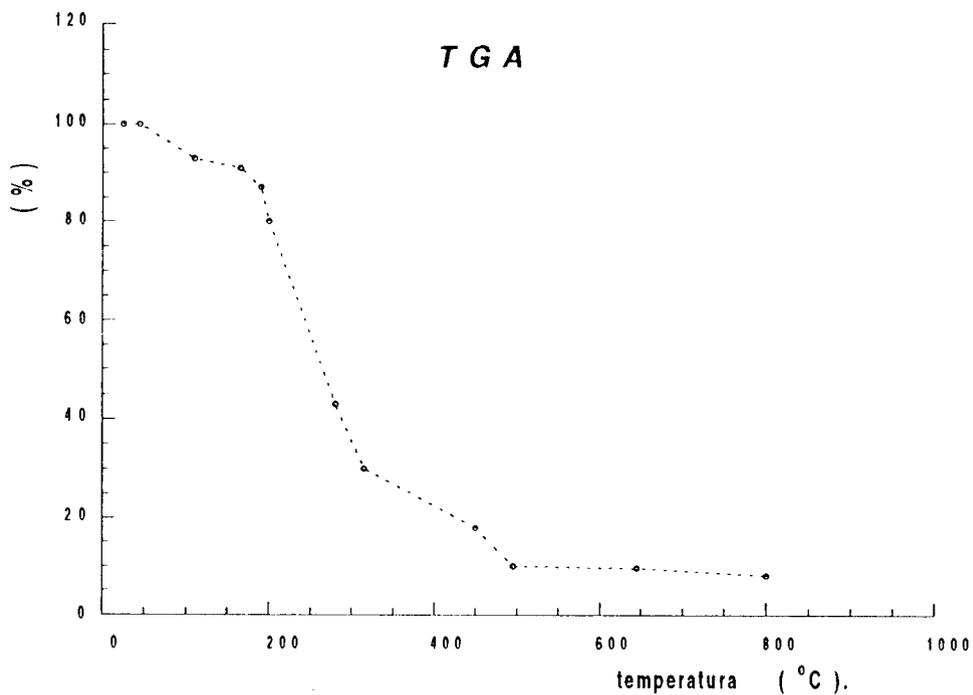


Figura 29.-Análisis Termogravimétrico del  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ .

**III.C.7.-DTA ( $ZnSr_2CaCu_2O_x$ ).** Los resultados del análisis diferencial térmico de  $ZnSr_2CaCu_2O_x$  indican que hay un pico exotérmico poco intenso a  $310^\circ C$ ; a  $490^\circ C$  se observa otro pico exotérmico muy intenso. Lo anterior se puede observar en la figura 30.

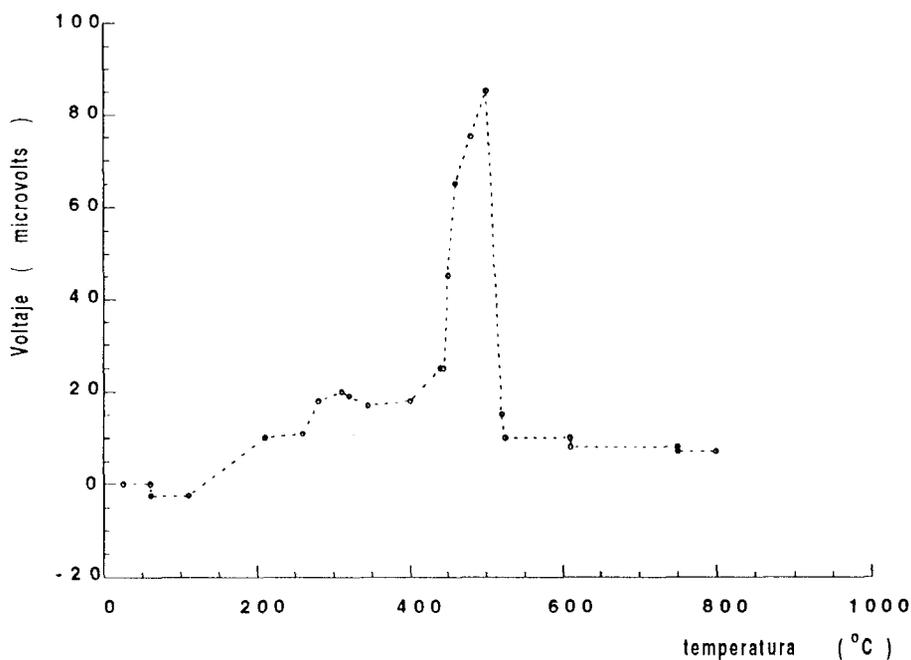


Figura 30.-Análisis Diferencial Térmico del  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ .

El análisis de los resultados no permite obtener las siguientes conclusiones:

a).- La pérdida de peso que se observa hasta  $160^\circ C$  se debe a la eliminación de las moléculas de agua atrapadas.

b).- La disminución del peso en un 82 % hasta  $450^\circ C$ , se debe a la eliminación de óxido nítrico, agua y dióxido de carbono que se forman, debido a la reacción exotérmica interna entre los iones nitrato y los grupos carboxílicos libres del ácido cítrico o que se producen por la oxidación de las moléculas libres de glicerina.

c).- El tercer cambio se debe a la descomposición térmica de la estructura molecular del ácido cítrico. Se nota que hay una coincidencia entre el TGA y el pico exotérmico.

**III.C.8.-IR (ZnSr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>n</sub>).** Se obtuvieron siete espectros de la misma muestra, pero a diferentes temperaturas, los resultados se pueden observar en la copia de cada uno de ellos. Los resultados aparecen en la figura 31 y su análisis es el siguiente:

**1.- Análisis de los resultados:** Entre ~3500 y 3900 cm<sup>-1</sup> hay varias bandas de absorción características de la vibración de estiramiento del O-H<sup>[37]</sup>. Se observa una banda a 1634 cm<sup>-1</sup> y otra a 1075 cm<sup>-1</sup>, lo que también indica la existencia del OH<sup>[9]</sup>. La intensidad de todas ellas, en general sufren una disminución cuando la muestra se trata a temperaturas más altas.

Aproximadamente a 2357 cm<sup>-1</sup> se observa la banda característica del CO<sub>2</sub><sup>[40]</sup>. ésta, se mantiene aún cuando el material se trata a 840°C.

Entre 1700 y 1780 cm<sup>-1</sup> aparecen varias bandas de absorción debido a la vibración C=O del carboxilo<sup>[9,41]</sup>, resaltando la banda que aparece a ~ 1777 cm<sup>-1</sup>; todas desaparecen al ser tratada la muestra a temperaturas altas, a 840°C, prácticamente ya no hay señal.

También existen tres bandas fuertes a 1455, 858.8 y 709.5 cm<sup>-1</sup>, éstas, son características de los iones carbonato<sup>[9]</sup>. La intensidad de ellas disminuye muy poco aún a 840°C, lo cual indica que el tratamiento térmico a la muestra debe ser a temperatura más elevada, pero, aún así, este resultado indica la presencia de CaCO<sub>3</sub> y SrCO<sub>3</sub><sup>[5]</sup>.

Aparece una banda fuerte entre 400 y 700 cm<sup>-1</sup>, que como ya se mencionó, caracteriza a la región donde absorben los enlaces Metal-Carbono y Metal-Oxígeno<sup>[40]</sup>.

**2.- Ecuaciones químicas:** Las reacciones son similares a aquellas que se llevan a cabo con el Bi<sub>0,7</sub>Pb<sub>0,3</sub>SrCaCu<sub>1,5</sub>O<sub>x</sub>, puesto que participan los mismos reactivos, la diferencia está en que en lugar de bismuto y plomo, hay zinc. La reacción de Court et al, oxidación de la glicerina, formación de sales y carbonatos, y formación del óxido metálico.

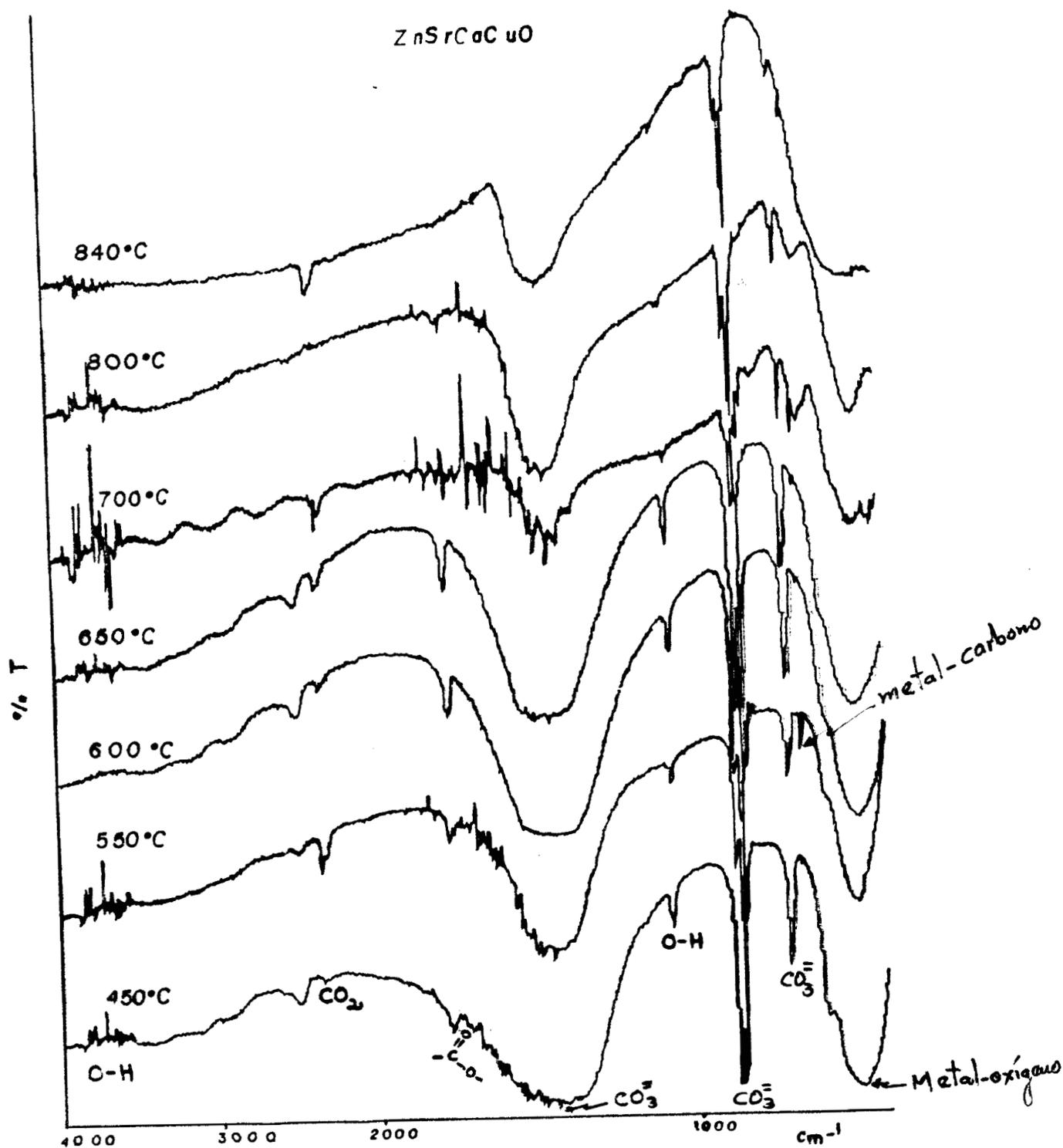


Figura 31.- Aquí se presenta una copia de los espectros obtenidos para el  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ , cuando la muestra es tratada a diferentes temperaturas.

**III.C.9.-Difracción de rayos X ( $ZnSr_2CaCu_2O_x$ ).** Los resultados de difracción de rayos X de  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ , están en la tabla 6. El material obtenido fue tratado a diferentes temperaturas y en cada caso se obtuvo un difractograma, haciendo una comparación entre los ángulos correspondientes y sus intensidades relativas en cada caso; cabe señalar únicamente que estos resultados son muy cercanas a la zona que corresponde en el difractograma de  $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.5}O_x$ . Las figuras 32 y 33 muestran los diferentes difractogramas obtenidos para la misma muestra pero a diferentes temperaturas.

**Tabla 6.- Valores de  $2\theta$  y sus intensidades de  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ .**

No.	700 °C	%	800 °C	%	820 °C	%	840 °C	%	860 °C	%	880 °C	%
1	25.16	65.47	25.21	46.33	-----	-----	25.27	21.62	-----	-----	-----	-----
2	25.80	39.05	25.85	27.99	-----	-----	25.86	24.88	-----	-----	-----	-----
3	-----	-----	-----	-----	30.40	21.20	30.30	33.06	30.46	30.58	30.43	29.46
4	31.44	74.43	31.48	79.62	31.62	44.75	-----	-----	31.64	64.65	31.65	43.51
5	31.79	77.14	31.85	75.49	31.90	76.97	31.89	100	31.95	92.40	31.97	87.19
6	32.23	25.42	32.32	26.92	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
7	33.51	43.62	33.61	48.26	33.93	42.41	33.92	21.89	33.91	56.59	33.97	40.71
8	34.47	53.17	34.57	53.11	34.57	52.21	34.58	62.92	34.65	60.92	34.63	62.30
9	35.20	19.92	34.98	35.01	35.03	61.97	34.83	60.68	35.08	90.81	35.01	68.93
10	36.28	100	36.38	100	36.38	100	36.37	99.24	36.44	100	36.43	100
11	37.40	45.10	37.44	48.99	37.42	18.93	37.43	26.81	37.45	36.39	37.50	21.17
12	-----	-----	43.12	17.35	43.35	23.29	-----	-----	43.32	30.08	43.36	25.90
13	44.10	35.00	44.20	26.01	-----	-----	44.18	17.68	-----	-----	-----	-----
14	44.67	13.76	-----	-----	44.79	20.87	44.71	26.50	44.80	27.24	44.79	26.23
15	45.72	21.28	45.72	20.81	45.66	16.91	45.75	16.14	45.76	22.46	45.77	20.04
16	-----	-----	-----	-----	46.89	24.24	46.71	35.35	46.73	25.21	46.82	30.24
17	-----	-----	-----	-----	47.11	28.19	-----	-----	47.00	36.70	47.10	30.50
18	47.67	37.99	47.70	41.29	47.69	31.92	47.66	32.54	47.77	30.72	47.71	33.56
19	49.91	26.73	49.96	21.29	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
20	50.61	19.32	50.81	17.20	50.85	15.85	-----	-----	51.00	14.98	50.90	18.21
21	53.88	29.09	53.95	30.69	53.92	17.80	53.87	18.35	53.89	28.18	54.02	18.42
22	56.62	39.30	56.74	43.99	56.71	53.57	56.69	50.83	56.78	68.34	56.78	62.28
23	-----	-----	59.05	19.96	-----	-----	-----	-----	59.15	27.21	59.19	22.22

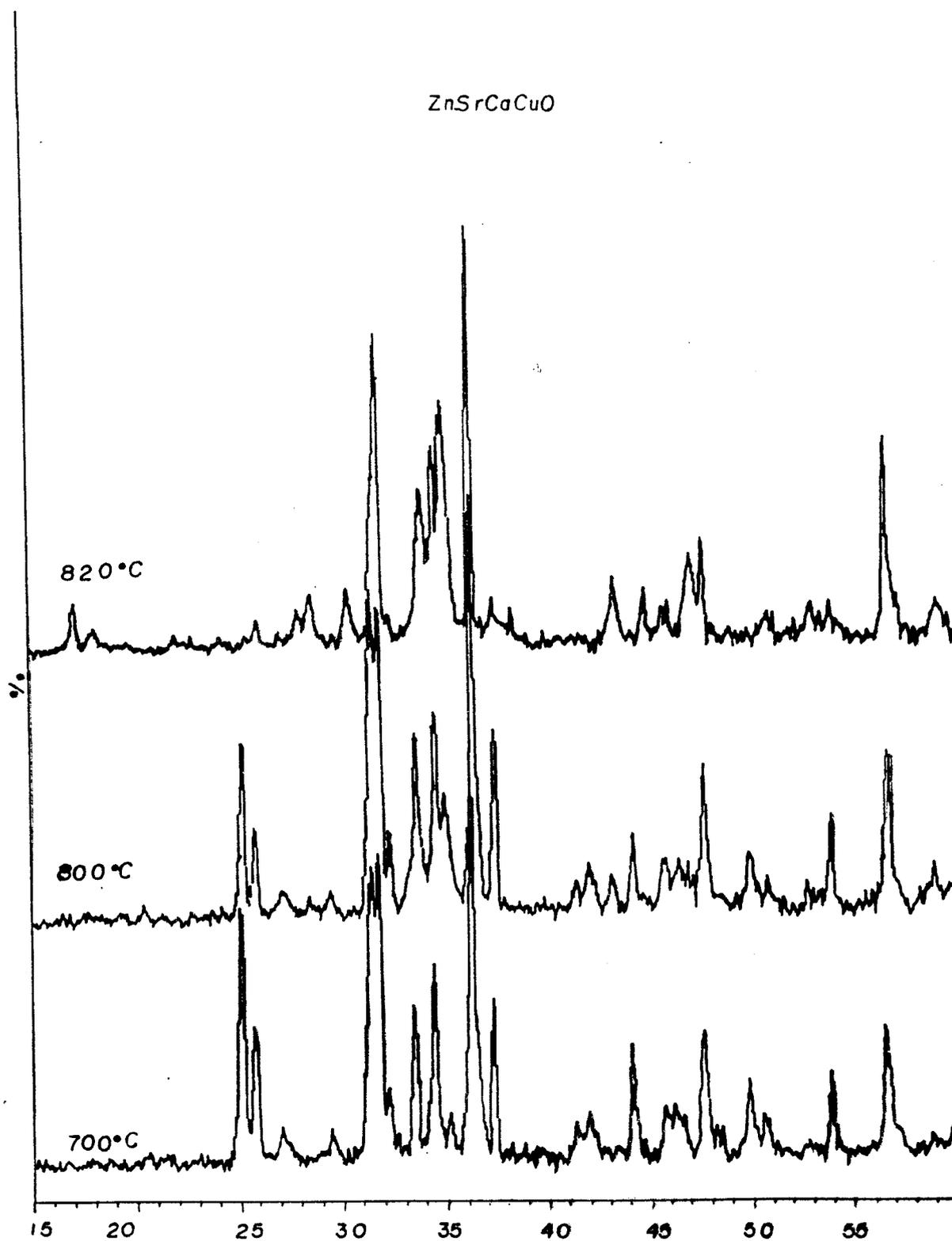


Figura 32.-Copia del difractograma original de  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , la muestra fue tratada térmicamente a diferentes temperaturas, los valores de  $2\theta$  y sus respectivos valores de intensidad están en la tabla 6.

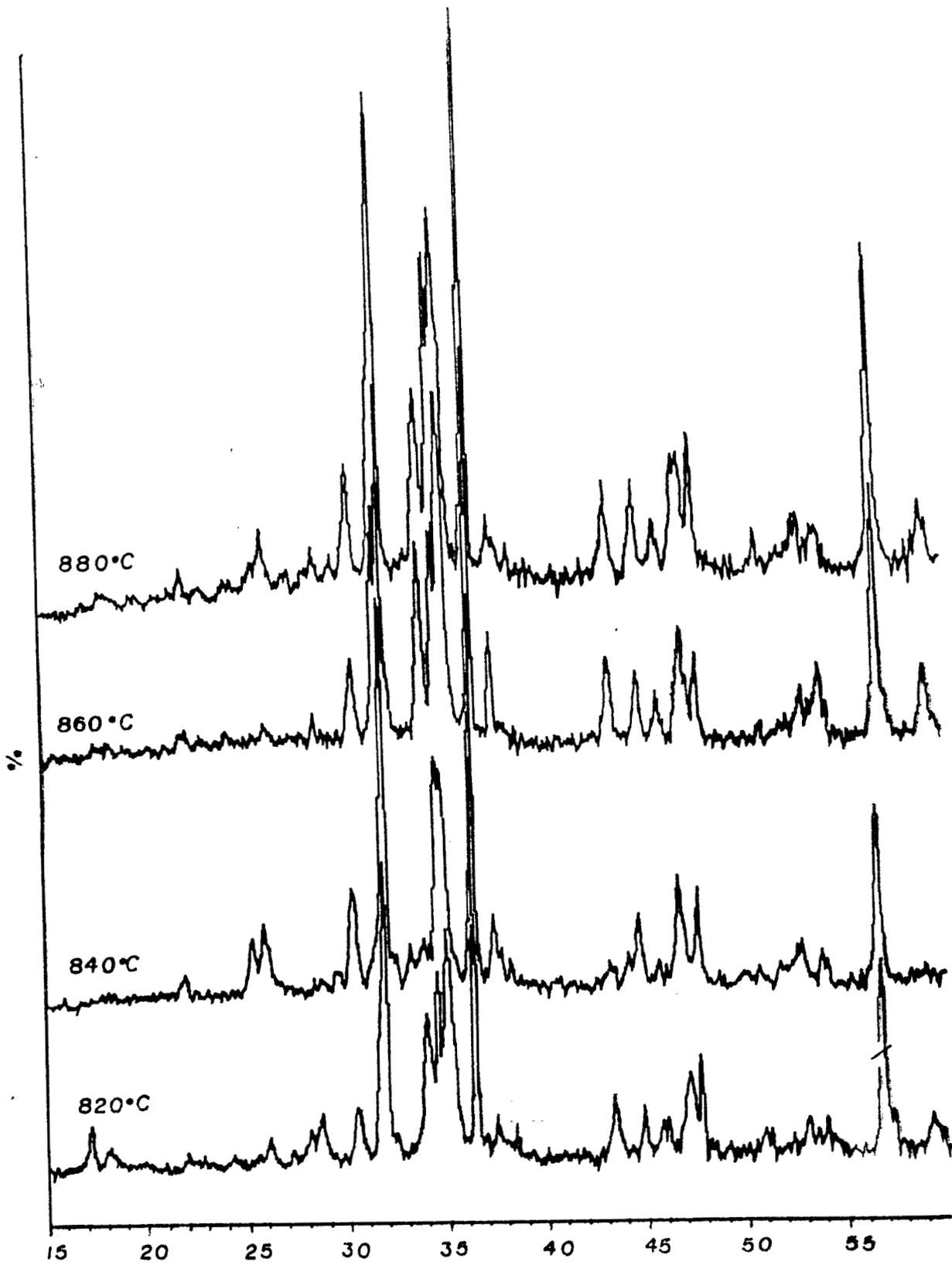
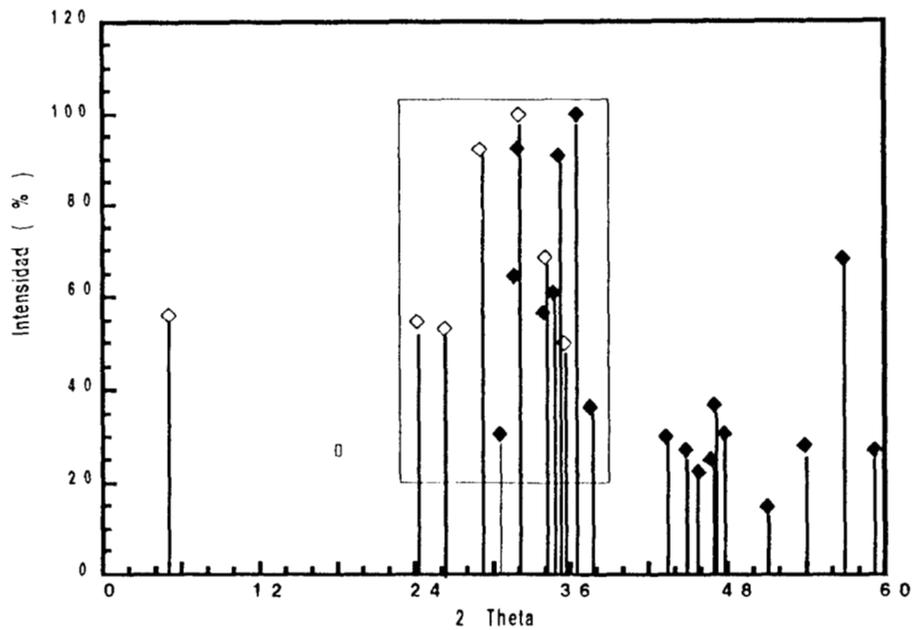


Figura 33.- Es la continuación, es copia del difractograma original de  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ .

Similitud entre Bi (superconductor)- Zn



◇ Difractograma publicado por T. Sei et al, (Fase 110 K)  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$  ( $845^\circ\text{C}$ ).

◆ Difractograma experimental del  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  ( $860^\circ\text{C}$ ).

El cuadro encierra un difractograma muy aproximado entre las dos muestras. ( posible perovskita )

**Figura 34.-**La gráfica presenta una comparación entre el difractograma del  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$  que ha sido publicada por T. Sei et al., que corresponde a la fase 110 K, y el difractograma encontrado por nosotros y que pertenece a  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ . El cuadro encierra la semejanza entre los dos y corresponde posiblemente a una perovskita. Esta afirmación debe ser comprobada.

**III.C.10.-Resistencia ( $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ).** La resistencia del  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  fue medida y el resultado se pueden observar en la figura 34, es un material de alta resistencia y ésta se incrementa conforme disminuye la temperatura. Al aumentar la resistencia conforme disminuye la temperatura, obviamente no tiene propiedades de superconducción, pero sí en cambio es un semiconductor, los semiconductores tienen una conductividad eléctrica del orden de  $10^{-5}$  a  $10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [37], y en el caso de este material su conductividad varía desde  $1.56 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( 299.23 K ) hasta  $9.75 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (174.38 K), a temperaturas más bajas disminuye ligeramente, los cambios más notables son los siguientes: a 115.89 K su conductividad es  $1.09 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , a 80.69 K es  $1.22 \cdot 10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y a 61.52 K es  $6.14 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Considerando que un aislante se considera con una conductividad de menor a  $10^{-12} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , entonces la conclusión es que el  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  es un semiconductor hasta la temperatura ambiente.

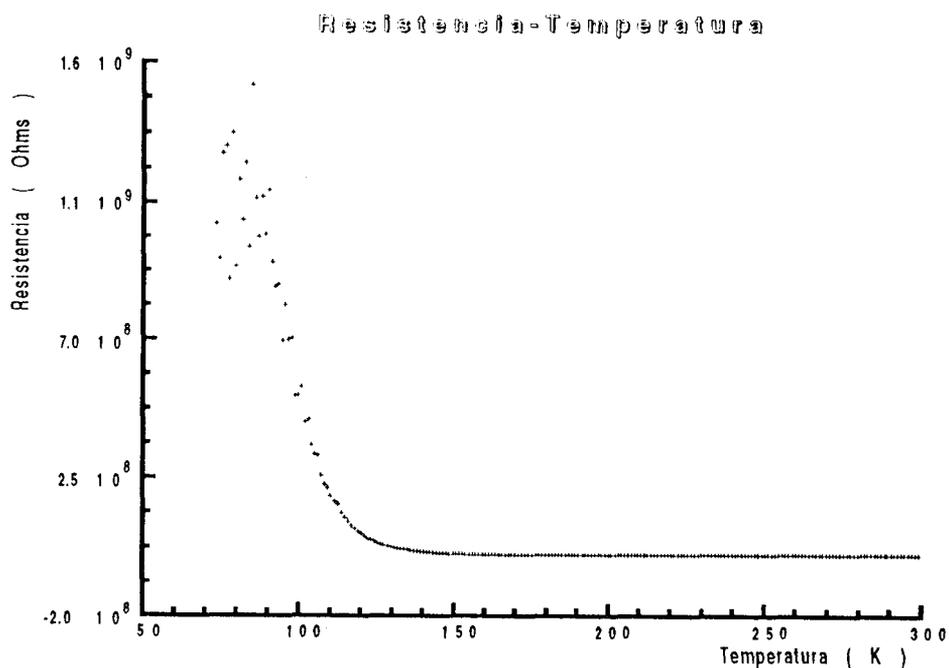


Figura 34.-Variación de la resistencia del  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  respecto de la temperatura.

**III.C.11.-Resultado general.** A partir de los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo, se demuestra que el  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , es un material que tiene propiedades de superconducción, los difractogramas indican las diferentes fases que se encuentran presentes en el material y la resistencia medida a diferentes temperaturas permiten asegurar que por abajo de 73 K, ésta se hace igual a cero; con el propósito de que nuestras conclusiones sean correctas, nos permitimos hacer una comparación con los diferentes resultados de otros autores y que se tienen en la tabla 7.

**Tabla 7.-Autores, materiales obtenidos,  $T_c$  y métodos de preparación.**

Autor	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	$T_c$ (K)	Método de preparación
nosotros	0.7	0.3	1	1	1.5	73, 80, 110	Sol-Gel con ácido cítrico.
Sei, Okano y Tsuchiya	1-y	y	1	1	1.5	80, 110	Sol-Gel sin ácido cítrico. ( $y=0.3$ ).
Zheng y Mackenzie	1.84	0.34	2	2	4	75, 110	Convencional.
Yamanaka.Matsuda, etc	1.60	0.40	2	2	3	106	Convencional
Dian-Hau Chen, otros.	1.6	0.4	2	2	3	110	Coprecipitación con ácido oxálico.
Tohge, otros.	1.8	0.2	2	2	3	88	Sol-Gel con alcóxidos.
D.I. Dos Santos, otros.	0.7	0.3	1	1	1.8	80, 100	Calcinación de sales orgánicas.

En base a esta comparación podemos observar que el material por nosotros preparado es similar al preparado por T. Sei et al, aunque ellos reportan que, de acuerdo a los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas, hay tres fases diferentes que se caracterizan como fase 110 K, fase 80 K y una impureza. Sin embargo los difractogramas publicados muestran varios picos que no mencionan a que fase se refiere, estos tienen mucho parecido a los difractogramas por nosotros encontrados, esta fase la hemos caracterizado como fase no identificada de acuerdo a los difractogramas y que bien puede corresponder a la fase 73 K, los valores se podrán observar en la tabla 5 para hacer una comparación correcta.

**Tabla 5.-Fase No identificada<sup>[9]</sup>.**

No.	REPORTADO	E X P E R I M E N T A L				
	2θ	800°C	830°C	835°C	845°C	845°C 24 Hs
1	22.0	21.94	21.99	21.95	21.98	21.99
2	30.0	29.92	29.97	29.92	29.94	29.95
3	33.0	33.29	33.25	33.25	33.27	33.28
4	44.6	44.94	44.78	44.75	44.79	44.70
5	47.7	47.75	47.45	47.71	47.69	47.67
6	55.3	55.30	55.30	55.30	55.30	55.30

Por otra parte, H. Zheng y J.D. Mackenzie, demuestran que hay dos fases superconductoras, como ya se mencionó antes, una con temperatura crítica igual a 75 K y otra a 110 K, haciendo la aclaración que estas dependen totalmente de las condiciones de preparación térmica, es decir la primera se prepara en aire y la segunda en atmósfera de oxígeno y argón. Las condiciones de preparación de nuestra muestra fueron muy similares a las que utilizaron ellos en la preparación de la primera.

Es por estas observaciones, que nos permitimos concluir que el material que hemos preparado, es una mezcla de fases superconductoras, pero con una concentración más alta de una fase 73 K, esta fase como la hemos caracterizado, hasta ahora no ha sido reportada como tal. Esto quiere decir, desde nuestro punto de vista, que este trabajo contribuye primero en corroborar el método de síntesis y segundo en identificar una fase superconductora nueva que es reproducible, en el futuro se pretende estudiar su estructura cristalina.

El  $ZnSr_2CaCu_2O_x$ , es un material que se preparó por el método sol-gel y podemos asegurar que fue un procedimiento sencillo y por lo tanto muy útil, que muy bien puede ser utilizado para materiales que estén formados con los mismos elementos pero con una relación molar diferente, o bien, para materiales cuya composición química sea distinta a la anterior. La composición elegida no fue al azar, sino que obedeció a varios criterios químicos, y a la experiencia que han tenido varios investigadores. Dos ideas básicas

fueron las que nos orientaron para preparar este material y las que influyeron en nosotros para tratar de contribuir al estudio de los superconductores, éstas son las siguientes: La primera, es obtener materiales con temperatura crítica elevada, considerando el  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ , que tiene una temperatura crítica igual a 127 K y los materiales de mercurio,  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$  y  $HgBa_2CaCu_2O_x$ , que recientemente se han descubierto, y que tienen la temperatura crítica más elevada, por encima de 130 K; la segunda idea es la de aprovechar la experiencia de Chu y Wu<sup>[42]</sup> sobre la sustitución de itrio por lantano en el material estudiado por Raveau en 1984<sup>[51]</sup>, y cuya  $T_c$  fue medida por Bednorz y Müller, es decir,  $La_{2-x}Ba_xCuO_x$ , por  $YBa_2Cu_3O_x$ , lo que modificó la temperatura crítica desde 35 K a 93 K respectivamente, y en donde la conclusión más importante fue la sustitución del lantano por ytrio debido a que son del mismo grupo en la tabla periódica. La tabla 8 ilustra además los iones metálicos con su radio iónico, el enlace químico y las diferencias, dentro de las sustituciones hechas en este trabajo.

**Tabla 8.- Iones, radios, enlace y diferencia.**

• Ion metálico	• Radio Ionico ( Å )	• Enlace químico	• Diferencia
Zn <sup>+2</sup>	0.74	Zn-Sr	0.39
Cu <sup>+2</sup>	0.69	Hg-Ba	0.25
Sr <sup>+2</sup>	1.13		
Ba <sup>+2</sup>	1.35		
Hg <sup>+2</sup>	1.10		
La <sup>+3</sup>	1.15		La-Ba
Y <sup>+3</sup>	0.93	Y-Ba	0.42

El estroncio entra en lugar del bario por dos razones, la primera, porque mejora la solubilidad de la muestra, la segunda, por que de esta manera el material se va a parecer al sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, que también son materiales superconductores de alta temperatura.

Sin embargo la sustitución de mercurio o bismuto por zinc, conduce a eliminar la superconductividad en este material como se ha demostrado al medir su resistencia, a pesar de las similitudes observadas en los resultados de análisis termogravimétrico y diferencial térmico, infrarrojo; respecto a los resultados de rayos X hay que determinar los parámetros de red para determinar si es perovskita.

## CONCLUSIONES

Este trabajo se desarrolló aplicando una versión inorgánica del método Sol-Gel, en la cual el ácido cítrico se usó como reactivo y la glicerina como disolvente; los materiales así preparados tienen la siguiente composición estimada,  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$  y  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ; fueron tratados térmicamente y caracterizados por análisis termogravimétrico y diferencial térmico, infrarrojo, difracción de rayos X y medición de resistencia. Según los resultados, se pueden identificar las diferentes etapas de las transformaciones químicas y obtener las siguientes conclusiones:

1.- El  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ , es un superconductor y tiene propiedades muy aproximadas a una fase superconductora con temperatura crítica igual a 80 K, otra con  $T_c$  igual a 110 K y una última fase, también superconductora, descubierta por nosotros en este trabajo, que identificamos como fase 73 K.

2.- El  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , es una fórmula que propusimos como una alternativa a los materiales de mercurio y talio, y es un material preparado por primera vez durante este trabajo, tiene una estructura cristalina muy bien definida y con un difractograma de polvos Debye-Scherrer muy similar al del material superconductor de bismuto, mostrando que muy probablemente la estructura del material de zinc también sea perovskita, pero que debe ser probado.

3.- El  $\text{ZnSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , es un material que no tiene propiedades de superconducción, las sustituciones hechas originalmente al material de mercurio para lograr un superconductor de  $T_c$ -elevada no se pudo comprobar experimentalmente. Por el resultado

de su resistencia este material es un semiconductor.

Sugerimos como una hipótesis, lo siguiente: Es conocido que la temperatura de tratamiento térmico que se necesita para obtener las propiedades superconductoras del material en particular, está comprendida en un intervalo que, en nuestro caso, es de 50 como máximo. Los hornos del laboratorio utilizados en nuestros experimentos no nos permiten fijar la temperatura con esta exactitud, pudiendo esto causar que no hayamos encontrado la fase superconductoras que predijimos.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Arthur B. Ellis.  
Superconductors.  
Journal of Chemical Education, 64(1987)836-841.
- 2.- Dian-Haüchen, Cheng-Yie Shei, Shyang-Roen Sheen and Chau-Ting Chang.  
Preparation of Superconducting BiPbSrCaCuO compounds by Oxalate Coprecipitation.  
Japanese Journal of Applied Physics, 30 (1991) 1198-1203.
- 3.- Mikio Takano, Jun Takada, Kiichi Oda, Hitoshi Kitaguchi, Yoshnari Miura,  
Yasunori Ikeda, Yoichi Tomii and Hiromasa Mazaki.  
High-T<sub>c</sub>Phase Promoted and Stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O System.  
Japanese Journal of Applied Physics, 27(1988)1.1041-1.1043.
- 4.- M.S.Multani, Prasenjit Guptasarma, V.R.Palkar, Pushan Ayyub and A.V.Gurjar.  
Size effects in micro particle high temperature superconducting ceramics  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub> and Bi<sub>2</sub>CaSr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+y</sub>.  
Physics Letters A, 142(1989)293-299.
- 5.- Noboru Tohge, Masahiro Tatsumisago and Tsutomu Minami.  
Preparation of high-T<sub>c</sub> superconducting oxide films in the Bi-(Pb)-Ca-Sr-Cu-O  
System from stabilized metal-alkoxides.  
Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 443-447.
- 6.- D.I.Dos Santos, U.Balachandran, R.A. Guttschow and R.B.Poeppel.  
Bismuth-Based Superconductors Prepared by a Solution Technique.  
Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 448-453.
- 7.- V. Veljkovic and D. Lalovic.  
A Stoichiometry Criterion for High T<sub>c</sub> Superconductors.  
Physics Letters A, 142(1989) 528-530.
- 8.- David A. Huse, Matthew P.A. Fisher & Daniel S. Fisher.  
Are Superconductors Really Superconducting ?  
Nature, 358 (1992) 553-559.
- 9.- T.Sei, T. Okano and T.Tsuchiya.  
High temperature superconducting BSCCO thin film from sol-gel process and properties.  
Journal of Non-Crystalline Solids 147 & 148 (1992) 711-714.
- 10.-Masahiro Tatsumisago, Noru Tohge, Tsutomu Minami, Kikou Okuyama, Motoaki  
Adachi, Yoshikazu Inada and Yasuo-Kousaka.  
Preparation of Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O Superconducting Thick Films Using Spray-  
Pyrolyzed fine Powders.  
Japanese Journal of Applied Physics, 30 (1991) 952-953.
- 11.-Haixing Zheng and J.D. Mackenzie.  
Bi<sub>1.84</sub>Pb<sub>0.34</sub>Ca<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>v</sub> superconducting tapes with zero resistance at 100 K  
prepared by the Glass-to-ceramic route.  
Journal of Non-Crystalline Solids 113 (1989) 31-36.

- 12.-Xi Zhengping and Ji Chunlin, and Zhou Lian.  
111 K Superconductor  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.45}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  prepared by means of the Three-Step reaction process.  
Solids State Communications, 72 (1989) 1013-1014.
- 13.-Xi Zhengping and Ji Chunlin, Zhou Lian.  
112-114 K Superconductors  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  means of a three-step reaction process.  
Solid State Communications, 72(1989) 1015-1017.
- 14.-Hiroshi Yamanaka, Motohide Matsuda, Masasuke Takata, Mamoru Ishii, Tsutomu Yamashita and Hideomi Koinuma.  
Preparation of Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O glass ceramics with  $T_{c,zero}=106\text{K}$ .  
Japanese Journal of Applied Physics, 28 (1989) L2185-L2187.
- 15.-R.S.Liu, W.N.Wang, P.T. Chang.  
A sol-gel route to Prepare Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor with  $T_c$  above 120 K.  
Physica C 162-164 (1989) 113-114.
- 16.-A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo & H.R. Ott.  
Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system.  
Nature, 363 (1993) 56-58.
- 17.-S.N.Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem & M. Marezio.  
Superconductivity at 94 K in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .  
Nature, 362 (1993) 226-228.
- 18.-C.W. Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng & Y.Y. Xue.  
Superconductivity above 150 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ .  
Nature, 365 (1993) 323-325.
- 19.-Ron Dagani.  
Cuprate Superconductivity. French Team finds telltale at 250 K.  
Chemical & Engineering News, december 20 (1993) 4.
- 20.-A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick.  
Introduction to Superconductivity.  
International Series in Solid State Physics, 6 (1977).
- 21.-F.A. Matsen.  
Three Theories of Superconductivity.  
Journal of Chemical Education, 64 (1987) 842-846.
- 22.-Daniel C. Harris, Marian E. Hills and Terrell A. Hewston.  
Preparation, Iodometric Analysis and Classroom Demonstration of Superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ .  
Journal of Chemical Education, 64 (1987) 847-850.
- 23.-John Clarke.  
Superconductores de interferencia cuántica.  
Investigación y Ciencia. (1994).
- 24.-M.Y.Han.  
La vida secreta de los cuantos. la nueva física: Las altas tecnologías.  
Serie McGraw-Hill de divulgación científica. (1991).
- 25.-W. Edward Gettys, Frederick J. Keller, Malcolm J. Skove.  
Física Clásica y Moderna.  
McGraw Hill (1991).

- 26.-David J. Bishop, Peter L. Gammel y David A. Huse.  
Resistencia de los superconductores de alta temperatura crítica.  
Investigación y Ciencia, (1993) 18-25.
- 27.-Jonathan L. Mayo.  
Superconductividad. El umbral de una nueva tecnología.  
Serie McGraw-Hill de divulgación científica.
- 28.-J. Bardeen, L.N.Cooper and J.R. Schrieffer.  
Microscopic Theory of Superconductivity.  
The Physical Review, 106 (1957) 162-164.
- 29.-Nevill Mott.  
Is there an explanation ? superconducting ceramics.  
Nature, 327 (1987) 185-186.
- 30.-P.W. Anderson & Elihu Abrahams.  
Superconductivity theories narrow down.  
Nature, 327 (1987) 363.
- 31.-M. Tatsmisaga, H. Sato and T. Minami.  
Superconductivity.  
Chemical Express, 5 (1988) 311.
- 32.-D.C.Bradley, R.C.Mehrotra and D.P. Gaur.  
Metal Alkoxides.  
Academic Press, (1978) 226.
- 33.-Y. X. Yang, M.A. Howson and S.J. Milne.  
Solution-based processing of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  superconducting thin films.  
Journal of Non-Crystalline Solids 147 & 148 (1992) 715-719.
- 34.-Aiko Aoki, Satoru Ohno and Yuji Muramatsu.  
Preparation of Y-Ba-Cu oxide precursor by the citrate gel process.  
Journal of Non-Crystalline solids 147 & 148 (1992) 720-723.
- 35.-G. Kordas.  
Sol-Gel Processing of ceramic superconductors.  
Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 436-442.
- 36.-P. Barboux, I. Campion, S. Daghighi, J.Livage, J.L.Genicon, A. Sulpice and Tounier.  
Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  from coprecipitated hydroxides.  
Journal of Non-Crystalline Solids 147 & 148 (1992) 704-710.
- 37.-Anthony R. West.  
Solid State Chemistry and its Applications.  
John Wiley & Sons, 1984.
- 38.-P.W. Anderson.  
The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity.  
Science 235, (1987) 1196-1440.
- 39.-P. W. Atkins.  
Físico Química.  
Fondo Educativo Interamericano, (1985)
- 40.-John A. Dean.  
Lange's Hand book of Chemistry.  
McGraw-Hill Book Company.

- 41.-John R. Dyer y Juan A. Garbarino.  
Aplicaciones de espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos.  
Editorial Prentice / Hall Internacional, U.S.A. (1973) 22-56.
- 42.-J.C.Phillips.  
Physics of High-  $T_c$  Superconductors.  
Academic Press, Inc, U.S.A. (1989).
- 43.-B.vom Hedt, W. Lisseck, K. Westerholt, and H.Bach.  
Superconductivity in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  single crystals doped with Fe, Ni, and Zn.  
Physical Review B, 49 (1994) 9898-9905.
- 44.-Kouichi Semba, Azusa Matsuda, and Takao Ishii.  
Normal and superconductive properties of Zn-substituted single-crystal  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ .  
Physical Review B, 49 (1994) 10043-10046.
- 45.-A. Campero  
La Chimie du procedé SOL-GEL et les materiaux.  
Apuntes. Post-grado en Materiales, (1992).
- 46.-Y.Maemo, H.Hashimoto, K.Yoshida, S.Nishzaki, T.Fujita, J.G.Bednorz, & F.Lichtenberg.  
Superconductivity in a layered perovskite without copper.  
Nature, 372 (1994) 532-534.
- 47.-London, F.  
Superfluids.  
Wiley, New York (1950).
- 48.-L. N. Cooper.  
Phys. Rev. 104 (1956) 1189.
- 49.-J.Bednorz and K. A. Müller.  
Z.Phys. B Condens. Matter 64 (1986) 189.
- 50.-M. Brian Maple.  
The Superconductivity Magazine.  
Supercurrents. 2 (1988).
- 51.-Anil Khurana  
Superconductivity see above the boiling point of nitrogen.  
Physics today, 40 (1987) 17-23.
- 52.-Livage, J., Henry, M., and Sanchez, C.,  
Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259.
- 53.- Brinker, C.J. and Scherrer, G.  
"Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"  
Academic Press, San Diego (1989).
- 54.-Nicolas J. Phillips, Maria L.Calzada and Steven J. Milne.  
Sol-gel-derived lead titanate films  
Journal of Non-Crystalline Solids, 147&148 (1992) 285-290.
- 55.-S.Y. Chang and T.A. Ring.  
Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water.  
Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992) 56-61.
- 56.-K. C. Chen, T. Tsuchiya, and J. D. Mackenzie.  
J. Non-Cryst. Solids 81 (1986) 227.

- 57.-E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie.  
J. Non-Cryst. Solids 87 (1986) 185.
- 58.-C. J. Briker and G. W. Scherer.  
J. Non-Cryst. Solids 70 (1985) 221.
- 59.-R. J. P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pautle and J. Phalippou.  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 113.
- 60.-M. F. Bechtold, W. Mahler and R. A. Schunn.  
J. Polym. Sci., Polym.Chem. Ed. 18 (1990) 2823.
- 61.-O. Kinouchi Filho and M. A. Aegerter.  
J. Non-Cryst. Solids 105 (1988) 191.
- 62.-H. Kozuka, H. Kuroki and S. J. Sakka.  
J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 226.
- 63.-Hydrolysis of tetraethoxysilane in a liquid crystal, in a microemulsion and in a solution  
Stig E. Erberg and Zhuning Ma.  
Journal of Non-Crystalline solids 147&148 (1992) 30-35.
- 64.-D. J. Holmgren, R. T. Demers, M. V. Klein, and D. M. Ginsberg.  
Chevrel-phase superconductor: Lattice-dynamical calculations.  
Physical Review B, 36 (1987) 5572-5573.
- 65.-B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz.  
High-Temperature Superconductors, the First Ternary System.  
Science, 175 (1972) 1465-1466.
- 66.-J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, D. W. Murphy, G. Hull, and J. V. Waszczak.  
New superconducting ternary molybdenum chalcogenides  $\text{InMo}_6\text{Se}_8$ ,  $\text{TlMo}_6\text{S}_8$  and  $\text{TlMo}_6\text{Se}_8$ .  
Physical Review B, 29 (1984) 172-180.
- 67.-B. Batlogg et al.  
Isotope Effect in the High- $T_c$  Superconductors  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$ .  
Physical Review Letters, 58 (1987) 2333-2336.
- 68.-Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly and B. Delmon.  
Powder Tech., 7 (1973) 21.