

Producción y caracterización del sistema
 $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ con $0.3 \leq x \leq 0.4$ y
 $0.3 \leq y \leq 0.5$

CESAR CAMILO CANARÍA CAMARGO



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
MAESTRIA EN CIENCIAS FÍSICA
TUNJA
AGOSTO DE 2016

Producción y caracterización del sistema
 $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ con $0.3 \leq x \leq 0.4$ y
 $0.3 \leq y \leq 0.5$

CESAR CAMILO CANARÍA CAMARGO

DIRECTOR
ARMANDO SARMIENTO SANTOS PH.D.

CODIRECTOR
CARLOS ARTURO PARRA VARGAS PH.D.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN
SUPERCONDUCTIVIDAD



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
MAESTRIA EN CIENCIAS FÍSICA
TUNJA
AGOSTO DE 2016

Índice general

Índice general	I
Índice de tablas	III
Índice de figuras	IV
Agradecimientos	VII
Resumen	VIII
1. Introducción	1
2. Descripción las Propiedades Superconductoras	3
2.1. Propiedades básicas de un superconductor	3
2.2. Termodinámica de estados superconductores	3
2.3. Teorías fenomenológicas	7
2.3.1. Teoría de Ginzburg-Landau	7
3. Superconductores de alta temperatura crítica	10
3.1. Antecedentes	10
3.2. Estructura perovskita	12
3.3. Estructura Ruddlesden-Popper	13
3.4. Estructura Ruddlesden-Popper deficiente de oxígeno	15
3.5. Superconductores de alta temperatura crítica	16
3.5.1. Estructura de los HTSC a base de cobre	17
3.5.2. Propiedades de los HTSC a base de cobre	19
3.5.3. Sistema $TR - 123$	20
3.6. Sistema $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$	21

4. Técnicas Experimentales	23
4.1. Producción de Muestras	23
4.1.1. Método de reacción de estado sólido	23
4.1.2. Sinterización en ausencia de fase líquida	25
4.1.3. Sinterización en presencia de fase líquida	25
4.1.4. Sinterización reactiva	26
4.2. Difracción De Rayos X (DRX)	27
4.3. Análisis Rietveld	28
4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
4.5. Magnetometría	33
4.5.1. Magnetómetro SQUID	33
5. Resultados y Discusión	36
5.1. Preparación de Muestras	36
5.2. Técnicas Experimentales	37
5.2.1. Medidas de Difracción de Rayos X (DRX)	37
5.2.2. Análisis Rietveld	38
5.2.3. SEM y EDS	39
5.2.4. Medidas de Magnetización	39
5.3. Resultados y Discusión	40
5.3.1. Resultados de Refinamiento Rietveld	40
5.3.2. Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	45
5.3.3. Resultados Medidas de Magnetización	47
6. Conclusiones	55
7. Referencias	56

Índice de tablas

5.1. Pureza y temperatura de secado de óxidos.	36
5.2. Estequiometría para las muestras del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	36
5.3. Temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras.	37
5.4. Modelo propuesto por Wets para las muestras del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	38
5.5. Resultados estructurales calculados a partir del análisis Rietveld de los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	45
5.6. Resultados obtenidos a partir de la técnica EDX para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	47
5.7. Temperatura crítica para los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ en presencia de campo magnético.	53

Índice de figuras

2.1. Diagrama de fase para superconductores tipo I.	4
2.2. Diagrama de fase para superconductores tipo II.	5
2.3. Forma de la energía libre en función de la pseudofunción de onda dependiendo de los parámetros α (positivo o negativo) y β (siempre positivo).	8
3.1. Resistividad en función de la temperatura obtenida por Kamerling Onnes [16].	10
3.2. Efecto Meissner [15].	11
3.3. Perovskita simple con un átomo tipo A localizado en el centro del cubo.	12
3.4. Perovskita simple con un átomo tipo B localizado en el centro del cubo. [24].	12
3.5. Estructura Perovskita Compleja.	13
3.6. Formación de la celda unitaria de la estructura perovskita.	14
3.7. Formación de la celda unitaria de la estructura de Ruddlesden-Popper con $n=2$	15
3.8. Estructura Ruddlesden-Popper deficiente de oxígeno en caso extremo $n = \infty$	16
3.9. Estructura Cristalina del YBa_2Cu_3O que caracteriza a la familia RE123 formado a partir de bloques con arreglos atómicos de tipo P y IL [24].	17
3.10. Configuración de capas para un átomo de cobre [24].	18
3.11. Esquema de la transferencia de carga positiva al bloque activo desde el bloque reservorio de carga en la estructura del $YBa_2Cu_3O_7$ [25].	19
3.12. Acoplamiento Josephson entre planos superconductores [25].	19
3.13. Granos superconductores separados por regiones de fases secundarias.	20
3.14. Diagrama de fase del $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ [1].	22
3.15. Diagrama de fase pseudo-ternario para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	22
4.1. Esquema del proceso de reacción de estado sólido en la producción de muestras de CLBCO [30].	24

4.2. Tamaño relativo del cuello $\frac{X}{D}$	25
4.3. Modelo clásico de dos esferas para la sinterización en presencia de fase líquida.	26
4.4. Difracción de Rayos X.	27
4.5. Representación esquemática de las señales que utiliza el SEM [30, 37].	31
4.6. Esquema del SEM [30].	32
4.7. Microscopio Electrónico de Barrido utilizado en el análisis superficial de las muestras.	32
4.8. SQUID	34
4.9. Magnetómetro utilizado en la medición magnética de las muestras.	34
4.10. Esquema general del magnetómetro. En la izquierda se destaca el sistema criogénico, en la derecha el sistema de enfriamiento [30].	35
5.1. Rampa de tratamientos térmicos.	37
5.2. Diagrama esquemático del sistema de medidas de DRX.	38
5.3. Modelo ideal utilizado para comparar con los difractogramas experimentales.	39
5.4. Temperatura crítica extraída de las medidas de magnetización.	40
5.5. Resultados experimentales de los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	41
5.6. Contraste de los difractogramas de las muestras de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	41
5.7. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	42
5.8. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	42
5.9. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	43
5.10. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	43
5.11. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	44
5.12. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$	44
5.13. Micrografías del sistema $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	45
5.14. Micrografías del sistema $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	46
5.15. Micrografías del sistema $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	46
5.16. Micrografías del sistema $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	46
5.17. Micrografías del sistema $La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	47
5.18. Micrografías del sistema $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$	47
5.19. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	49
5.20. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	50
5.21. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	51
5.22. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	52

5.23. Campo magnético en función de la temperatura crítica para los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	54
5.24. Parámetro x en función de la temperatura crítica para $y = 0.5$ y $y = 0.4$ para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$	54

Agradecimientos

Le doy gracias a Dios por haberme acompañado a lo largo de mis estudios de maestría, por ser mi fortaleza y brindarme una vida llena de felicidad.

Le agradezco a mis padres Segundo y Fanny por apoyarme en todo momento, por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación.

A Mafe por acompañarme, ayudarme, apoyarme en las buenas y en las malas, sobre todo por su paciencia y amor incondicional.

A mis hermanos por ser parte de mi vida y estar presentes en los momentos de dificultad. A Javier por ser como un padre, a Luis por ser un ejemplo de desarrollo profesional, a Angela, Liliana y Daniela por llenar mi vida de alegrías y amor.

A mis profesores, Armando Sarmiento y Carlos Parra, por la confianza, apoyo y dedicación a lo largo de mis estudios, por haber compartido conmigo sus conocimientos y su amistad.

A Ivan Supelano por ser un excelente compañero y amigo, por haber tenido la paciencia para enseñarme y motivarme en los momentos difíciles.

Resumen

Diferentes propiedades físicas de los materiales tipo perovskita se relacionan con variables como la composición química, la pureza de sus fases, defectos superficiales, estructura cristalina, morfología, condiciones de sinterización, las cuales son influenciadas por los procesos de producción de este tipo de compuestos.

En éste trabajo se presenta la producción y el análisis del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$, éste se basa en la producción de muestras que se encuentran en el rango de fase única, fase pura, propuesta por West [1, 2]. Aquí se muestra la producción y caracterización de los sistemas $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$, $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$, $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$, $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$, $La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$, $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$, contrastados con los reportados en artículos previos [1, 3, 4].

Las muestras fueron producidas por el método tradicional de reacción de estado sólido (SSR) con una temperatura de sinterización entre 820 °C y 850 °C. Adicionalmente se trabajó en la caracterización morfológica referente al comportamiento granular, utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM); El microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) revelo que no hay presencia de impurezas. La caracterización estructural, se determinó sometiendo las muestras a la técnica de difracción de rayos X (DRX) y los parámetros estructurales se determinaron a partir del método de refinamiento Rietveld en el software FullProf, estos resultados fueron contrastados con modelos teóricos.

Todos los materiales tipo perovskita resultantes presentan estructura tetragonal, con simetría de grupo espacial P4/mmm con $a \approx 3.89 \text{ \AA}$, $b \approx 3.89 \text{ \AA}$ y $c \approx 11.60 \text{ \AA}$, donde se corrobora su alta anisotropía planar. Los sistemas tienen fase única, fase pura, coherente con lo propuesto por West [1]. Finalmente se analizó el campo magnético (H) en función de la temperatura crítica (T_C), así mismo se establece la relación entre los parámetros x e y con la T_C .

CAPÍTULO 1

Introducción

Dentro de los descubrimientos más representativos en el campo de los materiales en las últimas décadas del siglo XX e inicios del siglo XXI, son los producidos en el campo de los materiales cerámicos. Ello ha requerido el replanteamiento de conceptos, metodologías y el uso de nuevos y sofisticados procedimientos experimentales. Recíprocamente, el progresivo avance de la tecnología ha incrementado el interés en la búsqueda de nuevos compuestos con propiedades potencialmente aplicables en la industria, con el fin de optimizar procesos, disminuir costos y preservar el medio ambiente. Los anteriores factores crean la impetuosa necesidad de buscar de forma continua nuevas técnicas de síntesis, técnicas de tratamiento térmico o aplicar las técnicas existentes para lograr compuestos con una colección de propiedades que permitan satisfacer las necesidades de nuestros días [5].

Lo que comúnmente se denomina proceso de síntesis, constituye la frontera permanente en el descubrimiento de nuevos materiales. Un concepto fundamental asociado al desarrollo de nuevos materiales establece que todo material es el resultado de un proceso de fabricación, en donde, partiendo de unas materias primas específicas, obtenidas a través de un estricto y controlado procedimiento, y haciendo uso de técnicas de sinterizado se llega a una estructura característica (Redes de Bravais). Esta estructura es la responsable de las propiedades del material que son las que le confieren su comportamiento y potenciales aplicaciones.

En las últimas décadas, la actividad en el estudio de los materiales cerámicos con estructura tipo perovskita se ha intensificado y está justificada en la posibilidad de variar la posición de los átomos dentro de la red cristalina, originando innumerables propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, catalíticas y térmicas [6].

Dentro de este contexto la combinación de propiedades específicas en un compuesto permite alcanzar diversos grados de multifuncionalidad, lo cual es un reto dentro del campo de la físico-química del estado sólido. Diferentes propiedades físicas de los materiales tipo perovskita se relacionan con variables como la composición química, la pureza de sus fases, defectos superficiales, estructura cristalina, morfología, condiciones de sinterización, el control de estos parámetros es crítico dentro de los procesos de producción de este tipo de compuestos [6].

Uno de los campos estudiados en la fabricación de nuevos materiales son los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC), los cuales tienen dos características funda-

mentales, su pequeña longitud de coherencia y su alta anisotropía. Uno de los sistemas más estudiado es el sistema ortorrómbico $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO). Este sistema presenta algunas características interesantes; el compuesto parece ser más anisotrópico cuando su estructura pasa de ortorrómbica a tetragonal. El sistema $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (CLBCO), es un sistema superconductor de tipo $TR : 123$ con $T_C = 78$ K (cuando $7 - \delta = 6.90$) que posee una estructura tetragonal para todos los valores posibles de oxígeno [2]. Estructuralmente similar al YBCO deficiente de oxígeno, el CLBCO se ha convertido en un excelente sistema para estudiar sus propiedades superconductoras y el efecto de las fluctuaciones superconductoras.

El CLBCO fue descubierto en 1988 por W. T. Fu y D. M. De Leeuw [7], a través de estudios de sustitución y dopaje de los compuestos $TR - 123$. Ellos observaron que el $LaBaCaCu_3O_x$ posee una estructura tetragonal isomorfa, tipo $YBaCu_3O_{7-\delta}$, con el Ca y el La localizados en los sitios de Y y de Ba, presentando una temperatura crítica de aproximadamente 80 K. La fase tetragonal representa simetría de grupo espacial $P4/mmm$. Este compuesto es denominado comúnmente de $TR : 1113$ o CLBCO y es un prototipo de $TR : Ba_2Cu_3O_7$, donde 40% del sitio de TR es ocupado por el ion de Ca y el 60% restante es ocupado por el ion de La. Uno de los sitios de Bario es ocupado por una distribución de iones de Ca y La. Esta distribución hace que los sitios de oxígeno $O(4)$ y $O(5)$, en las cadenas, estén aleatoriamente ocupados, formando así una estructura tetragonal independientemente del contenido de oxígeno [8].

Al contrario de la estructura de los elementos $TR - 123$, el CLBCO presenta una estructura siempre tetragonal independiente del contenido de oxígeno con $a = b = 3.8655$ Å y $c = 11.6354$ Å, el contenido de oxígeno en ese compuesto es de aproximadamente 7.0. West y colaboradores propusieron el diagrama de fase para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ en condiciones normales de presión a una temperatura de 950 °C con $0 < x < 0.5$ y $0 < y < 0.5$ [1, 2]. West observó que la estructura del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ puede coexistir con pequeñas cantidades de $BaCuO_2$, Ca_2CuO_3 y CuO y que para ser obtenida una estructura monofásica es preciso usar $x < 0.5$ y $0.2 < y < 0.5$, obteniendo una temperatura crítica de 77 K utilizando parámetros $x = 0.5$ e $y = 0.5$.

Esta tesis presenta resultados experimentales que son comparados con modelos teóricos a partir de la síntesis de materiales superconductores que se encuentran en el rango de fase pura propuesto por west, cuyo proceso esta centrado en la producción y caracterización de cerámicas HTSC; su caracterización estructural, morfológica y composicional. Igualmente se analizó la respuesta magnética de los materiales producidos en presencia de diferentes campos.

Descripción las Propiedades Superconductoras

2.1. Propiedades básicas de un superconductor

Superconductividad es la capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía en determinadas condiciones. Desde que se descubrió la superconductividad en el Hg por Heike Kamerling Onnes, hasta el día de hoy, muchos materiales estudiados presentan superconductividad a diferente temperatura crítica, sin embargo, las propiedades fundamentales comunes de todos los materiales superconductores son las mismas, resistividad eléctrica nula y diamagnetismo perfecto [9].

2.2. Termodinámica de estados superconductores

La termodinámica de los estados superconductores fue el primer tipo de análisis realizado en estos materiales, con este estudio era posible describir las principales propiedades termodinámicas del estado superconductor.

En 1913, Heike Kamerling Onnes mostró que la superconductividad podía ser destruida por un campo magnético, que posteriormente se constató que para un superconductor tipo I, se tiene que;

$$B = 0 \quad \text{para} \quad H < H_c \quad (2.1)$$

$$B = \mu_0 H \quad \text{para} \quad H > H_c, \quad (2.2)$$

y para un superconductor tipo II

$$B = 0 \quad \text{para} \quad H < H_{c1} \quad (2.3)$$

$$B = n\phi_0 \quad \text{para} \quad H_{c1} < H < H_{c2} \quad (2.4)$$

$$B = \mu_0 H \quad \text{para} \quad H > H_{c2}, \quad (2.5)$$

donde B es el flujo magnético, H el campo magnético y $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,067 \times 10^{-15} \text{Wb}$ el cuanto de flujo magnético, ésta es una combinación de constantes físicas fundamentales como la constante de Planck y la carga del electrón, su valor es el mismo para cualquier superconductor.

Los metales puros se denominan superconductores Tipo I, ver figura (2.1). Las características de identificación son: cero resistividad eléctrica por debajo de una temperatura crítica, cero campo magnético interno (efecto Meissner) y un campo magnético crítico por encima del cual cesa la superconductividad.

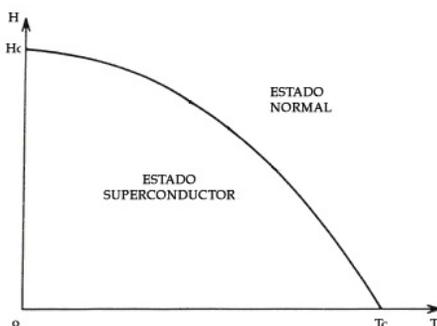


FIGURA 2.1. Diagrama de fase para superconductores tipo I.

En los superconductores tipo I, la superconductividad es abruptamente destruida cuando la intensidad de campo magnético aplicado crece por encima de un valor crítico. Los campos críticos en los superconductores tipo I poseen valores muy bajos lo cual dificulta su aplicación tecnológica (el estaño puro posee el mayor campo crítico en los superconductores tipo I, 800 G). El campo magnético aplicado requerido para destruir el estado de diamagnetismo perfecto en el interior de una muestra superconductora es llamado campo crítico; la variación del campo crítico en función de la temperatura para los superconductores tipo I esta dada por la ecuación:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (2.6)$$

Los superconductores hechos con aleaciones se llaman superconductores Tipo II, además de que son mecánicamente más duros que los superconductores de Tipo I, exhiben mayores campos magnéticos, en un superconductor tipo II el campo crítico superior puede llegar a ser de 200 T. El primer compuesto superconductor tipo II, una aleación de plomo y bismuto (Pb-Bi), fue fabricado por W. de Haas and J. Voogd en 1930, donde midieron una temperatura crítica de 8.8 K con campo crítico de 1.7 T a 4.2 K [10], en la figura (2.2) se observa el comportamiento característico de los superconductores tipo II.

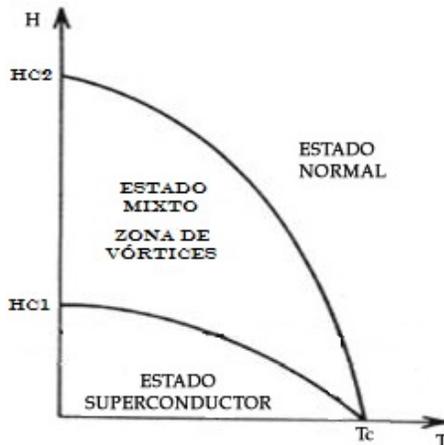


FIGURA 2.2. Diagrama de fase para superconductores tipo II.

El comportamiento de estos superconductores es diferente del los tipo I, existen dos campos críticos H_{c1} y H_{c2} que marcan los límites de un cambio en el estado superconductor. Cuando el campo aplicado es inferior a H_{c1} el estado es Meissner, si está entre H_{c1} y H_{c2} se permite la penetración de flujo donde existe una parte normal y otra superconductora, a este estado se le conoce como estado mixto o estado de Shubnikov [11]. Cuando el campo externo alcanza H_{c2} el flujo penetra todo el material y se destruye el estado superconductor. En el estado mixto, el campo que penetra posee dos propiedades importantes:

1. El flujo penetra en cuantos de flujo ϕ y se distribuye por todo el material, esto demuestra que la superconductividad es un efecto cuántico, los ϕ forman unos tubos llamados vórtices en los que el material está en estado normal. Estos vórtices se hallan rodeados por unas corrientes que los apantalla del resto del material superconductor. No puede haber una discontinuidad en el valor del campo, por lo tanto el valor de dicho campo debe decaer exponencialmente, penetrando así en la zona superconductora [12].
2. Estos tubos se distribuyen de tal forma que minimizan la energía total del sistema formando una red triangular llamada red de abrikosov [13].

Posteriormente, se encontró que la transición normal-superconductor es una transición reversible, el estado normal y el superconductor se puede considerar como macroestados termodinámicos. En el tratamiento termodinámico, la diferencia de energía libre de Gibbs por unidad de volumen entre el estado normal y el superconductor esta dado por:

$$g_n(T, 0) - g_s(T, 0) = \frac{\mu_0}{2} H_c^2(T). \quad (2.7)$$

Donde el termino $\frac{\mu_0}{2} H_c^2(T)$ es llamado energía de condensación con respecto a una temperatura T, esta energía está asociada a la energía que debe ser dada a las corrientes del blindaje y a los pares de Cooper para ser destruidos, así, la diferencia de entropía por unidad de volumen a lo largo de la curva de coexistencia está dada por,

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_c(T) \frac{dH}{dT}. \quad (2.8)$$

Sustituyendo la ecuación (2.6) tenemos

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \frac{dH}{dT} \quad (2.9)$$

$$\frac{dH}{dT} = H_c(0) \left(-\frac{2T}{T_c^2}\right). \quad (2.10)$$

Reemplazando (2.10) en (2.9) tenemos:

$$\begin{aligned} S_n - S_s &= -\mu_0 H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) H_c(0) \left(-\frac{2T}{T_c^2}\right) \\ &= 2\mu_0 H_c^2(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \left(\frac{T}{T_c^2}\right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$= 2\mu_0 H_c^2(0) \left(\frac{T}{T_c^2} - \frac{T^3}{T_c^4}\right) \quad (2.12)$$

$$= 2\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c} \left(\frac{T}{T_c} - \frac{T^3}{T_c^3}\right). \quad (2.13)$$

El cambio en la capacidad calorífica por unidad de volumen en la transición se puede calcular de la siguiente manera:

$$c_n - c_s = \left(T \frac{d(S_n - S_s)}{dT}\right)_{H_c} \quad (2.14)$$

$$\frac{d(S_n - S_s)}{dT} = 2\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{3T^2}{T_c^3}\right). \quad (2.15)$$

Sustituyendo la ecuación (2.15) en (2.14) se obtiene:

$$c_n - c_s = 2\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c} \left(\frac{T}{T_c} - \frac{3T^3}{T_c^3}\right). \quad (2.16)$$

La entropía del estado normal es mayor que la entropía del estado superconductor, si hacemos $T = T_C$ en las ecuaciones anteriores, podemos ver que la transición es continua en la entropía y discontinua en el calor específico, es decir, en ausencia de campos externos en la transición de fase es de segundo orden. Cuando se aplica un campo magnético H_{ap} , aparece un término en la energía libre de Gibbs (2.7) proporcional a H_{ap}^2 e independiente de la temperatura T . Este término no causa cambios drásticos en la diferencia de entropía y la temperatura crítica en este caso estará dada por:

$$T_c = T_c(H_{ap}) = T_c(0) \left[1 - \frac{H_{ap}}{H_c(0)}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.17)$$

Se ve una discontinuidad en la entropía, ya que se produce la transición cuando el campo aplicado es igual al campo crítico. Por lo tanto, en presencia de un campo externo la transición es de primer orden.

2.3. Teorías fenomenológicas

2.3.1. Teoría de Ginzburg-Landau

En 1950 Ginzburg y Landau formularon su teoría de la superconductividad introduciendo una función de onda compleja como parámetro de orden. Esto se hizo en el contexto de la teoría de Landau para transiciones de fase de segundo orden y como tal este tratamiento es estrictamente válido sólo en torno al punto crítico de segundo orden [14]. La función de onda se relaciona con la densidad de superfluido a través de

$$n_s = |\psi(r)|^2. \quad (2.18)$$

Además se postuló una diferencia de energía libre entre la fase normal y la fase superconductora de la forma

$$F_s(T) - F_n(T) = \int d^3r \left(-\frac{1}{2m^*} \psi^*(r) \nabla + ie^* A \right)^2 \psi(r) + \alpha(T) |\psi(r)|^2 + \frac{1}{2} \beta(T) |\psi(r)|^4, \quad (2.19)$$

donde m^* y e^* son la masa efectiva y la carga que en la teoría microscópica se convierten en $2m$ y $2e$ respectivamente. Podemos buscar una función de onda constante que minimice la energía libre. Encontrando que:

$$\alpha(T) \psi + \beta(T) |\psi|^2 = 0, \quad (2.20)$$

esto es:

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha(T)}{\beta(T)}. \quad (2.21)$$

Para la densidad de energía libre se tiene,

$$F_s(T) - F_n(T) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)} = -\frac{H_c^2(T)}{8\pi}. \quad (2.22)$$

En la figura (3.2), se observa la densidad de energía libre en función de la pseudofunción de onda. El caso más interesante es cuando α es negativo, ya que entonces se encuentra un rango de la pseudofunción para el que la energía libre del estado superconductor es inferior a la del estado normal.

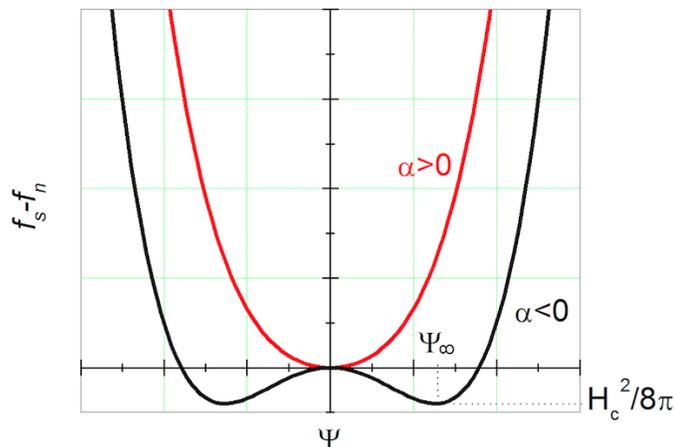


FIGURA 2.3. Forma de la energía libre en función de la pseudofunción de onda dependiendo de los parámetros α (positivo o negativo) y β (siempre positivo).

Teniendo en cuenta que en la teoría de London,

$$n_s = |\psi|^2 \approx \frac{1}{\lambda_L^2(T)}, \quad (2.23)$$

se tiene que,

$$\frac{\lambda_L^2(0)}{\lambda_L^2(T)} = \frac{1}{n} |\psi(T)|^2 = -\frac{1}{n} \frac{\alpha(T)}{\beta(T)} \quad (2.24)$$

de las ecuaciones (2.22) y (2.24) se obtiene

$$n\alpha(T) = -\frac{H_c^2(T)}{4\pi} \frac{\lambda_L^2(T)}{\lambda_L^2(0)} \quad (2.25)$$

y

$$n^2\beta(T) = -\frac{H_c^2(T)}{4\pi} \frac{\lambda_L^4(T)}{\lambda_L^2(0)}. \quad (2.26)$$

La ecuación de movimiento para campo electromagnético cero es

$$-\frac{1}{2m^*} \nabla^2 \psi + \alpha(T)\psi + \beta(T)\psi|\psi|^2 = 0. \quad (2.27)$$

Es posible obtener soluciones próximas a la solución constante eligiendo $\psi = \psi_e + f$, donde,

$$|\psi_e|^2 = -\frac{\alpha(T)}{\beta(T)}, \quad (2.28)$$

para el orden más bajo de f se tiene

$$\frac{1}{4m^*|\alpha(T)|} \nabla^2 f - f = 0, \quad (2.29)$$

lo que indica un decrecimiento exponencial;

$$f \sim e^{-\sqrt{\frac{2r}{\xi(T)}}}, \quad (2.30)$$

donde se ha introducido la longitud de coherencia de Ginzburg-Landau

$$\xi(T) = \frac{1}{\sqrt{2m^*|\alpha(T)|}}. \quad (2.31)$$

Teniendo en cuenta que ($t = \frac{T}{T_c}$)

$$H_c(T) \approx (1 - t^2), \quad (2.32)$$

$$\lambda_L(T) \approx \frac{1}{(1 - t^4)^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.33)$$

Esta longitud de coherencia tiende al infinito al aproximarse a la temperatura crítica

$$\xi(T) \approx \frac{1}{H_c(T)\lambda_L(T)} \approx \frac{1}{(1 - t^2)^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.34)$$

Superconductores de alta temperatura crítica

3.1. Antecedentes

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto en 1911, en Leiden, Holanda, por Heike Kamerling Onnes, donde se observó que el Hg mostraba un cambio abrupto en la disminución de la resistencia para una temperatura de 4.2 K, como se muestra en la figura (3.1), el Hg pasaba de un estado de resistencia finito a un estado de resistencia cero, este fenómeno fue luego denominado superconductor. El cambio abrupto mencionado de la resistencia a una temperatura definida se denomina temperatura crítica (T_C) que indica una transición de fase. En 1913 Onnes observó que la superconductividad podía ser destruida cuando una corriente eléctrica suficientemente intensa, la corriente crítica, fuese aplicada al material. En 1914, observó que la superconductividad también podía ser destruida por un campo magnético suficientemente alto, campo crítico, aplicado a la muestra [15].

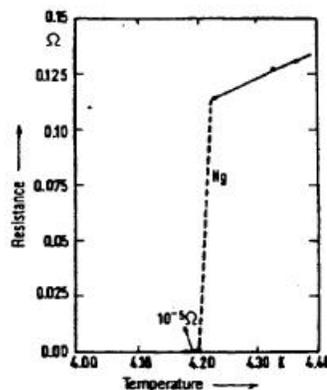


FIGURA 3.1. Resistividad en función de la temperatura obtenida por Kamerling Onnes [16].

La superconductividad está asociada principalmente con dos características fundamentales, que son la conductividad perfecta y la expulsión total del flujo magnético [15, 16]. Si disminuimos la temperatura hasta llegar a la T_C , vemos que a esta temperatura existe una expulsión total del flujo magnético (Efecto Meissner).

En 1986 se descubrió superconductividad en un óxido complejo de cobre, lantano y bario. Este material presentaba superconductividad a temperaturas más altas que ningún otro conocido 27 K. En 1987 el sistema $YBaCuO$ (Itrio-Bario-Cobre-Oxido) fue famoso por ser el primer material descubierto mostrando una temperatura crítica T_c de 92 K. Esa temperatura sobrepasó el punto de ebullición del nitrógeno líquido, lo cual permitiría avanzar en el descubrimiento de mejores superconductores [17].

La propiedad más sobresaliente de los superconductores es la ausencia de resistencia, lo cierto es que no podemos decir que se trate de un material de conductividad infinita, ya que este tipo de material por sí sólo no tiene sentido termodinámico. En realidad un material superconductor de tipo I es perfectamente diamagnético. Esto hace que no permita que penetre el campo, lo que se conoce como efecto Meissner [18]. El campo magnético distingue dos tipos de superconductores: los de tipo I, que no permiten en absoluto que penetre un campo magnético externo y los de tipo II, que son superconductores imperfectos, en el sentido en que el campo realmente penetra a través de pequeñas canalizaciones denominadas vórtices de Abrikosov, o fluxones. Estos dos tipos de superconductores son de hecho dos fases diferentes que fueron predichas por Lev Davidovich Landau y Aleksey Alekséyevich Abrikósov [18]. En 1933, Meissner y Ochsenfeld encontraron que cuando una esfera se enfría por debajo de su temperatura de transición en un campo magnético expulsa el flujo de campo magnético. Figura (3.2).

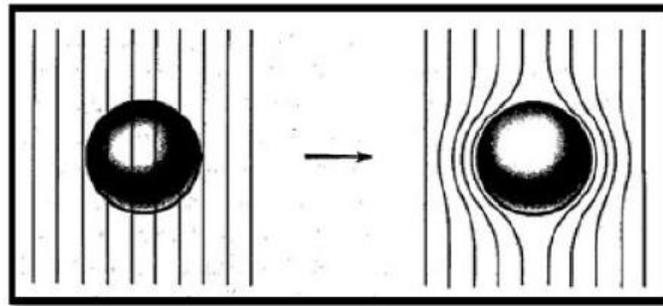


FIGURA 3.2. Efecto Meissner [15].

El efecto Meissner condujo a London, Fritz y Heinz, a proponer ecuaciones que explicaran este efecto y predecir en qué medida un campo magnético estático externo puede penetrar en un superconductor [19].

La teoría microscópica más aceptada para explicar los superconductores es la teoría BCS propuesta por John Bardeen, Leon Cooper, y John Robert Schrieffer en 1957. La teoría se basa en el hecho de que los portadores de carga no son electrones sino parejas de electrones (conocidas como pares de Cooper). Los electrones habitualmente se repelen debido a que tienen igual carga, sin embargo, cuando se hallan inmersos en una red cristalina (es decir, la microestructura del material) es posible que la energía entre ellos sea negativa (atractiva) en lugar de positiva (repulsiva), de manera que se creen parejas para minimizar la energía. Los resultados de Ginzburg-Landau (1950) y London (1950) encajan bien en el formalismo de BCS. Gran parte del debate se centra en torno a lo bien que la teoría BCS explica las propiedades de los nuevos superconductores de alta temperatura [20].

3.2. Estructura perovskita

La estructura perovskita está presente en una gran familia de cerámicas y puede formar sistemas con propiedades variadas. Tienen una gran flexibilidad en cuanto a sus parámetros de red y cubren todo tipo de comportamiento eléctrico de los sólidos, es decir, que se puede presentar como: aislantes, semiconductores, conductores iónicos, conductores y superconductores. La estructura perovskita puede ser simple o compleja. La estructura perovskita simple presenta su fórmula general ABX_3 donde los átomos que componen la estructura respetan la simetría del grupo espacial $Pm3m$. En general, los óxidos de tipo perovskita pueden ser escritos como ABO_3 , donde A es un catión con mayor radio iónico por lo general de estructura de metal alcalino o alcalinotérreo, ocupando sitio octaédrico con número de coordinación doce. B es un catión con menor radio iónico más pequeño por lo general con estructura de un metal de transición o tierra rara ocupando un sitio octaédrico con número de coordinación seis [21].

En la figura (3.3), con el átomo B se encuentra en el origen, el átomo A en el centro del cuerpo del cuerpo y el oxígeno esta en el centro de cada una de las seis aristas del cubo.

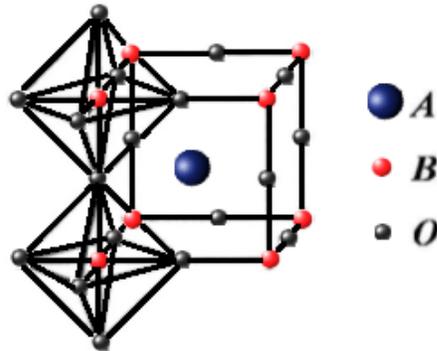


FIGURA 3.3. Perovskita simple con un átomo tipo A localizado en el centro del cubo.

En la figura (3.4), el átomo A en el origen, el átomo B en el centro del cuerpo y los átomos de oxígeno se encuentran en el centro de la seis caras del cubo, la estructura equivalente anterior se obtiene por una traslación $\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2}$. Los óxidos con estructura perovskita compleja tienen la fórmula general $A_2BB'O_6$ o $A_3B_2B'O_9$.

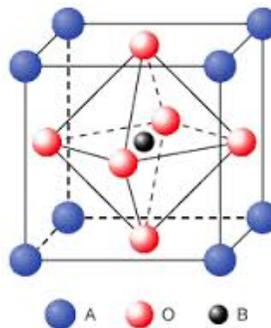


FIGURA 3.4. Perovskita simple con un átomo tipo B localizado en el centro del cubo. [24].

Las perovskitas complejas del tipo $A_2BB'O_6$ figura (3.5), se distinguen de las perovskitas simples por presentar el 50% de los iones B sustituidos aleatoriamente por iones B' , estos sitios son octaédricos con número de coordinación 6. En condiciones estrictas de tratamiento térmico, éstos reemplazos aleatorios, ya no forman una estructura regular, la cual se conoce también como superestructura. El parámetro de red de esta superestructura es dos veces la longitud de los parámetros de red de la célula primitiva sencilla ABO_3 .

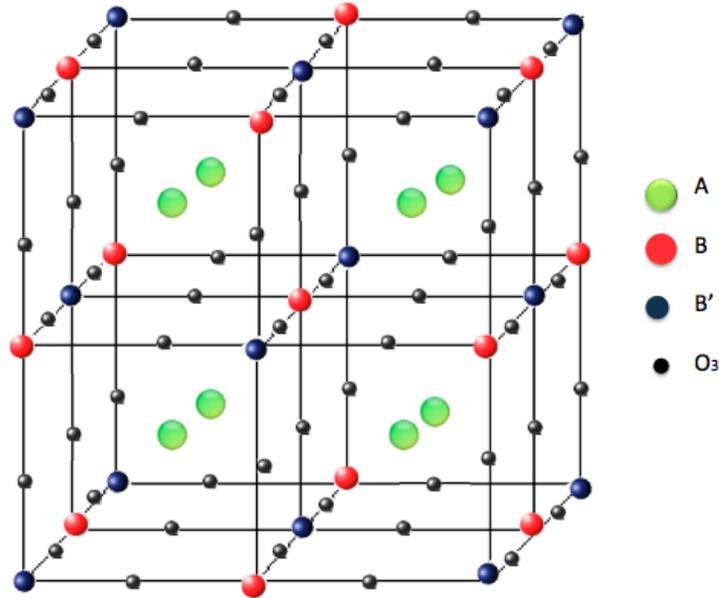


FIGURA 3.5. Estructura Perovskita Compleja.

3.3. Estructura Ruddlesden-Popper

Hay dos maneras de construir la celda unitaria de una perovskita, estos caminos difieren en la forma del apilamiento de las estructuras de la perovskita (P). La primera manera es mediante la colocación de una segunda celda sobre la primera, el plano (A-O) entre las dos estructuras perovskitas tiene una disposición atómica de una estructura de sal de roca llamado plano SR figura (3.6).

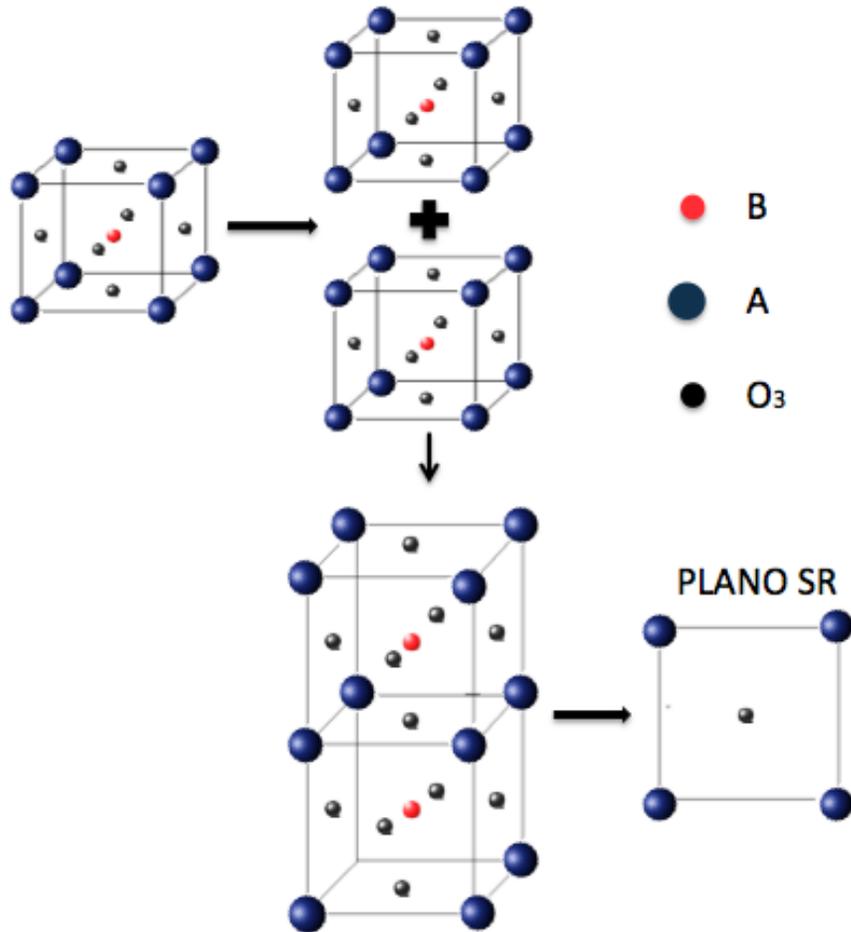


FIGURA 3.6. Formación de la celda unitaria de la estructura perovskita.

La otra forma es colocar la segunda celda con un desplazamiento de $[\frac{a}{2} + \frac{b}{2}]$ sobre la primera celda, este desplazamiento se produce para minimizar la repulsión electrostática del efecto de apilamiento. Cuando la celda unitaria de la perovskita se forma de esta manera se produce una serie llamada estructura Ruddlesden-Popper (RP) [22]. Las capas que componen la unión entre las dos estructuras perovskitas forman bloques de sal de roca o bloques SR.

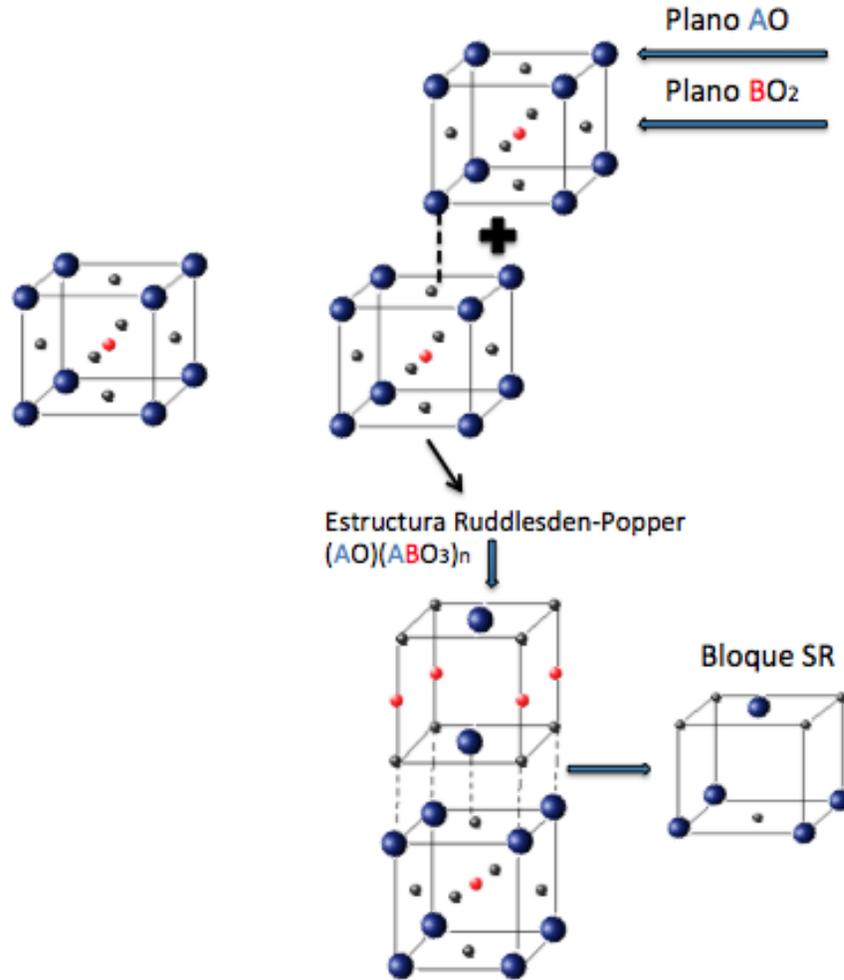


FIGURA 3.7. Formación de la celda unitaria de la estructura de Ruddlesden-Popper con $n=2$.

La estructura R-P puede ser formulada como $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ o $(AO)(ABO_3)_n$, la celda unitaria se compone de dos mitades idénticas (cada uno con n unidades de perovskitas) que están relacionados por un factor de traslación $[\frac{a}{2} + \frac{b}{2}]$. La estructura R-P puede ser considerada como la secuencia de apilamiento SR-P-SR-P. Ver figura (3.7).

3.4. Estructura Ruddlesden-Popper deficiente de oxígeno

La estructura R-P deficiente de oxígeno se produce cuando la valencia total de los cationes se disminuye debido a sustituciones que crean vacantes de oxígeno para compensar la diferencia de carga. Estas vacantes de oxígeno pueden ser distribuidas al azar, pero por lo general ordenadas. Los compuestos R-P son pobres de oxígeno, en los HTSC el átomo B de la estructura de R-P $(AO)(ABO_3)$ suele ser Cu . En el caso extremo $n = \infty$ en la secuencia $(AO)(ACuO_3)_n$, el bajo contenido de oxígeno causada por la sustitución de Cu cambia el número de coordinación Cu de 6 a 4 que producen capas planas cuadradas. Los átomos de oxígeno se pierden a lo largo de un solo plano, cambiando el número de coordinación de 8 a 12.

La estructura R-P deficiente de oxígeno en el caso extremo es nada menos que CuO_2 separadas por capas de átomos de A "generalmente alcalinotérreos" sin oxígeno. Las capas de CuO_2 intercalada entre las dos capas de A, se llaman capas infinitas, la estructura R-P deficiente de oxígeno con $n = \infty$, es llamada estructura IL (Infinite Layers). Ver figura (3.8).

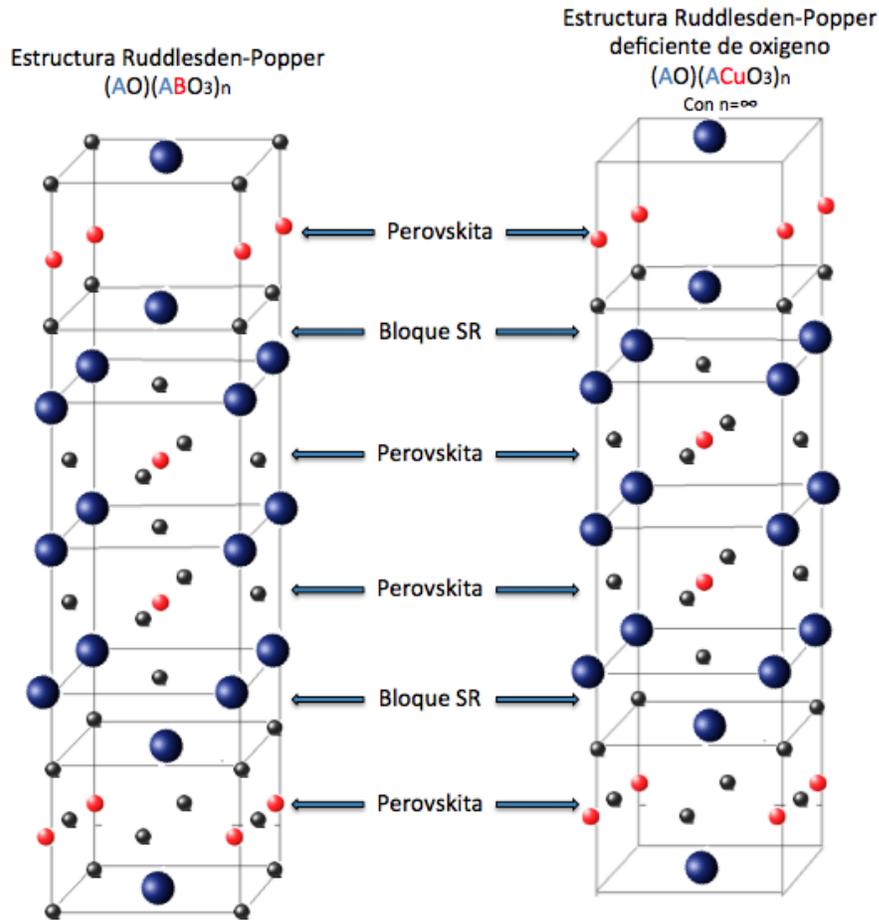


FIGURA 3.8. Estructura Ruddlesden-Popper deficiente de oxígeno en caso extremo $n = \infty$.

3.5. Superconductores de alta temperatura crítica

Un superconductor se considera de alta temperatura crítica cuando su temperatura supera los 30 K, que es aproximadamente el límite teórico de los superconductores clásicos. Mucho se ha escrito sobre los superconductores de alta temperatura crítica de tipo perovskita; en general se presenta tres formas cristalográficas para este tipo de estructura: cúbica, tetragonal y ortorrómbica [16].

En abril de 1986 descubrieron los superconductores de alta temperatura, presentando este resultado en la reunión de la Sociedad Americana de Física en Nueva York. En poco tiempo muchos centros de investigación comprobaron el descubrimiento, comenzando la búsqueda de sustancias similares con temperaturas críticas mucho más altas, así en 1987 se descubrió el $YBa_2Cu_3O_7$ con 93 K [23]. Este fue un evento importante ya que a partir de

esto se ha trabajado arduamente por obtener, mejores materiales con temperatura crítica mucho más alta.

3.5.1. Estructura de los HTSC a base de cobre

Como ya se mencionó, la estructura cristalina ideal de los HSTC a base de Cu se pueden construir a través de la unión de bloques con arreglos atómicos tipo sal de roca (SR), perovskita (P), fluorita (F), estructuras de capas infinitas (IL) o una mezcla de los mismos. Ver figura (3.9).

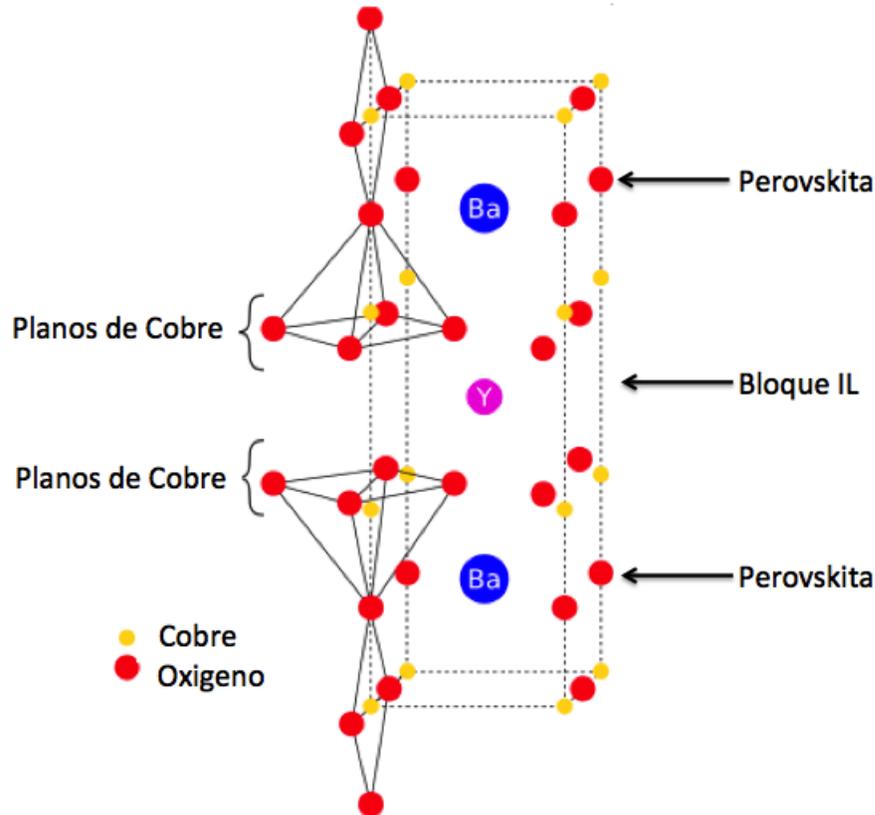


FIGURA 3.9. Estructura Cristalina del YBa_2Cu_3O que caracteriza a la familia RE123 formado a partir de bloques con arreglos atómicos de tipo P y IL [24].

Los estudios de las estructuras y propiedades de HTSC muestran que la superconductividad se encuentra en capas planas de CuO_2 que son el corazón electrónico de estas estructuras, estas capas deben cumplir algunas propiedades específicas, tales como estado de oxidación de los átomos de cobre, la distancia y el ángulo entre los átomos de Cu y O . Para estas estructuras, si los portadores de carga son agujeros en las capas de CuO_2 , se presentan una estructura piramidal cuadrada o octaédrica con número de coordinación 5 y 6 respectivamente, sin embargo, si los portadores de carga son electrones las capas de CuO_2 siempre tienen estructuras de tipo cuadrado planar con número de coordinación 4. Ver figura (3.10).

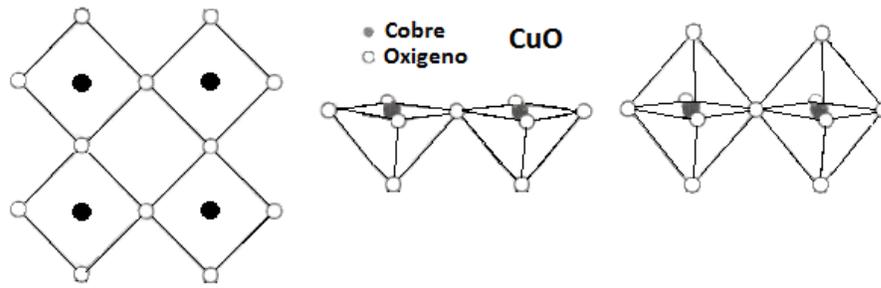


FIGURA 3.10. Configuración de capas para un átomo de cobre [24].

La fórmula química básica de HTSC se puede escribir como $A_mE_2Ca_{n-1}Cu_{2n+m+2+y}$ o de forma abreviada $A - m2(n - 1)n$. La m representa el número de capas adicionales que son normalmente aislantes. las capas adicionales están generalmente construidas, pero no necesariamente de capas R-S y se insertan entre los bloques R-P, estas capas contienen átomos de metales pesados como $A = Bi, Tl, Pb, Hg, Cu$ y Ru .

El número 2 indica el número de capas de conexión colocados por encima y por debajo de los bloques de la perovskita conteniendo n capas de CuO_2 . Estas capas suelen tener un ordenamiento atómico SR, son generalmente óxidos (EO) con $E=La, Ba, Sr$.

El $(n-1)$ indica el número de capas de separación adyacentes CuO_2 dentro de los bloques de la perovskita. Esta capa está libre de oxígeno y corresponde al elemento A en un compuesto de infinitas capas (IL) tipo $ACuO_2$. el número de esta capa es siempre uno menos que el número de capas de CuO_2 , porque estas siempre son sándwichadas por capas de CuO_2 . Los metales que se encuentran comúnmente en estas capas de separación son Ca, Y y elementos de tierras raras. El cuarto termino n identifica el número de conducción, que aparece como planos CuO_2 (IL) dentro de los bloques.

Los compuestos TR-123 no cumplen la regla anterior, pero todo está escrito en la forma $CuBa_2TRCu_2O_{7-\delta}$ con Ca siendo reemplazado totalmente por Y podemos utilizar la notación anterior y escribir como $Cu - 1212$. Los superconductor que contienen Cu forman una estructura compleja, basada en arreglos atómicos típicos de la fluorita. En las estructuras de los HTSC las capas de conducción CuO_2 , donde se encuentran portadores de carga se apilan con cierto número $n = 1,2,3$. Las Capas de CuO_2 están intermediados por capas de un elemento alcalinotérreo o tierra raras formando bloques de R-P [$(CuO_2)/Ca/CuO_2$], estos son llamados bloques activos. Los bloques responsables del reservorio de carga [$EO/(AO_x)_m/EO$] con $m = 1, 2$, están apilados en la misma forma que los bloques activos, pero ahora tenemos monocapas totalmente arbitrarias de un óxido de AO_x , ($A = Pb, Ti, Hg, Bi, C$). Empaquetadas por monocapas de un óxido alcalino terreno EO con $E = Ba, Sr$. Figura (3.11).

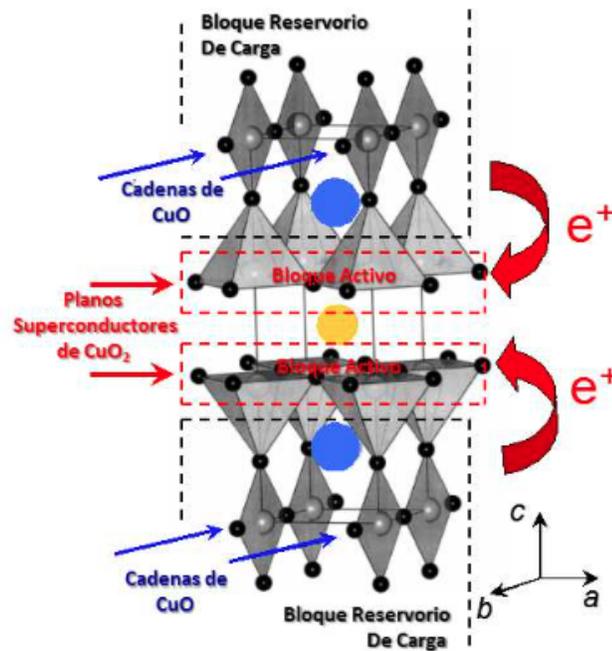


FIGURA 3.11. Esquema de la transferencia de carga positiva al bloque activo desde el bloque reservorio de carga en la estructura del $YBa_2Cu_3O_7$ [25].

3.5.2. Propiedades de los HTSC a base de cobre

La superconductividad en los HSTC a base de cobre reside en las capas de CuO_2 , donde se encuentran los portadoras de carga. Los acoplamientos superconductores entre las capas de CuO_2 de los bloques activos es mucho menor que los acoplamientos dentro de estas capas. Los acoplamientos entre los paquetes de $(CuO_2/Ca)_{n-1}CuO_2$, puede ser descritos por acoplamiento Josephson. Ver figura (3.12).

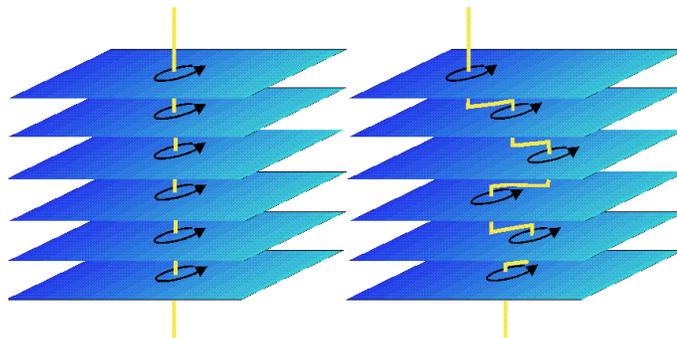


FIGURA 3.12. Acoplamiento Josephson entre planos superconductores [25].

En la imagen laminar se considera que los planos superconductores se acoplan a través de láminas aisladoras. Dos tipos de corrientes superconductoras se pueden sostener en el sistema: las que circulan en los planos y asociadas a los correspondientes gradientes de la fase del parámetro de orden y las que, por efecto túnel, atraviesan los planos de $Cu - O$, en este último caso la corriente no está determinada por gradientes. El efecto

Josephson explica el paso de corriente a través de juntas aisladoras, introduciendo una relación constitutiva no lineal entre la corriente y la diferencia de fase entre láminas. No puede haber corrientes determinadas por trayectorias que se localizan entre planos, pues no puede haber estados de pares con vida media infinita en la zona aisladora.

Un esquema de cómo se imagina un vórtice en un sistema bidimensional se muestra en la figura (3.12). Las corrientes se distribuyen en órbitas concéntricas sobre los planos, denominadas panqueques. Esta naturaleza bidimensional de los HTSC a base de cobre con lleva a una pronunciada anisotropía de las propiedades superconductoras. Imperfecciones de orden dimensional ξ encontradas en los HTSC producen lo que llamamos centro de colocación donde los núcleos de los vórtices están atrapados, estas imperfecciones son fácilmente encontradas en los HTSC debido a su pequeño ξ . El espesor de los bloques de reservorio de carga $EO/(AO_x)_m/EO$, debe ser mayor a la longitud de coherencia a lo largo del eje $c(\xi_c)$ causando una disminución de la densidad de pares de Cooper para los planos de CuO_2 y debido a esto los vórtices no están bien definidos en estas regiones.

La falta de homogeneidad de los HTSC policristalinos a base de Cu induce obstáculos para el transporte de corriente. En general los HTSC a base de cobre solamente pueden ser considerados homogéneos en regiones donde los granos están mucho más próximos. Una consecuencia de esto es que en la preparación final de los HTSC policristalinos las fases secundarias se ven como impurezas y son concentradas en contorno en las regiones entre los granos y actúan como barreras que impiden el transporte de corriente.

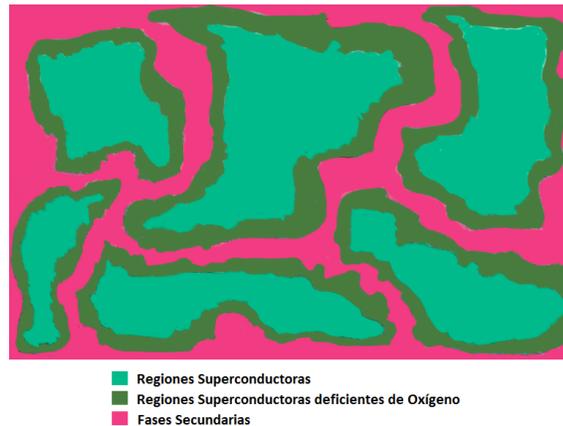


FIGURA 3.13. Granos superconductores separados por regiones de fases secundarias.

Otro obstáculo para la corriente en los HTSC es el desalineamiento entre los granos, una exponencial degradación de transporte de corriente es observada como función de ángulo de desalineamiento de los granos. Se especula que una de las razones de esto es debido a la simetría de parámetros de orden superconductor, la mayoría de los HTSC a base de cobre. La depreciación de J_c así como el cambio de las características de la curva de transporte de corriente-voltaje son atribuidos a defectos estructurales y la desviación de la estequiometría, en particular la pérdida de oxígeno en superficie de los granos.

3.5.3. Sistema $TR - 123$

Los compuestos $TR - Ba - Cu - O$ ($TR - 123$), siendo TR una tierra rara, son todos superconductores excepto para $TR = Ce, Pr$ y Tb . Los Ce y Tb no forman la estructura

requerida, los compuestos a base de Pr forman un material aislante. En el compuesto $TR - 123$ o elemento TR reside entre las capas de CuO_2 con grado de coordinación de oxígeno igual a 8, los átomos de Ba son encontrados por encima y por debajo de las capas de CuO_2 , las capas Cu-O con composición variada CuO_x , finalmente las llamadas cadenas de $Cu - O$ interconecta los bloques $BaO/CuO_2/RE/CuO_2/BaO$.

Los compuestos $TR-123$ cambian significativamente sus propiedades superconductoras cuando el contenido de oxígeno es alterado, debido a esos cambios hay una transición estructural ortorrómbica-tetragonal que lleva la formación de una fase no superconductoras para los compuestos deficientes de oxígeno. La fase ortorrómbica, fase superconductoras es obtenida con un contenido de oxígeno aproximado a 7.0. El $TR - 123$ con ese contenido de oxígeno resulta una estructura ortorrómbica con simetría de grupo especial $Pmmm$. La fase tetragonal puede ser obtenida por dos caminos, el primero es la disminución del contenido de oxígeno por debajo de 6.5, el segundo camino es aumentando el contenido de oxígeno por encima de 7.2, donde se encontraría la fase tetragonal con simetría de grupo especial $P4/mmm$.

3.6. Sistema $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$

El sistema $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ fue descubierto en 1989 por W.T. Fu [26] y D.M de Leeuw [27], a través de estudios de la sustitución y de dopaje de los compuestos del $TR - 123$. Encontrando que el $LaBaCaCu_3O_{7-\delta}$ tenía una estructura tetragonal isomórfica similar a la estructura tetragonal de $YBaCu_3O_{7-\delta}$ con Ca y La localizados en los sitios de Y y Ba presentando una T_c aproximada de 80 K.

El sistema CLBCO es muy poco estudiado a diferencia del sistema $TR - 123$, el $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (CLBCO) es obtenido por una sustitución mutua de Ca y de La en el sitio de TR y de Ba del compuesto $TR - 123$. El CLBCO es isomórfico a la estructura del compuesto $TR - 123$ con los sitios de TR y de Ba ocupados por una mezcla de iones de Ca , La y Ba , su simetría de grupo especial $P4/mmm$ y una temperatura de transición superconductoras de 78 K.

Los CLBCO presentan una estructura siempre tetragonal independiente del contenido de oxígeno con $a = b = 3.8655 \text{ \AA}$ $c = 11.63 \text{ \AA}$, el contenido de oxígeno en ese compuesto en aproximadamente 7.0. Se conoce que la sustitución de Ca en $TR - 123$ tiende a reducir las cantidades de oxígeno, en cuanto al Ba y La tienden a aumentar esta cantidad. Algunos trabajos relacionados con el sistema CLBCO, tales como: $La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7-\delta}$ [1] y $LaBaCaCu_3O_{7-\delta}$ [1, 28], donde se mencionaba que el superconductor $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$, no tenía fase pura, e igualmente a partir del análisis del sistema $La_3Ba_3Ca_xCu_{6+x}O_{14+\delta}$ ($0 < x < 3$), donde se observó la variación de los parámetros a y c con la disminución de x sin reportar fase pura [30]. West y sus colaboradores proponen un diagrama de fase pura para el $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ ($Z = 7 - \delta$) en condiciones normales de presión a una temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ con $0 < x < 0.5$ y $0 < y < 0.5$ [28].

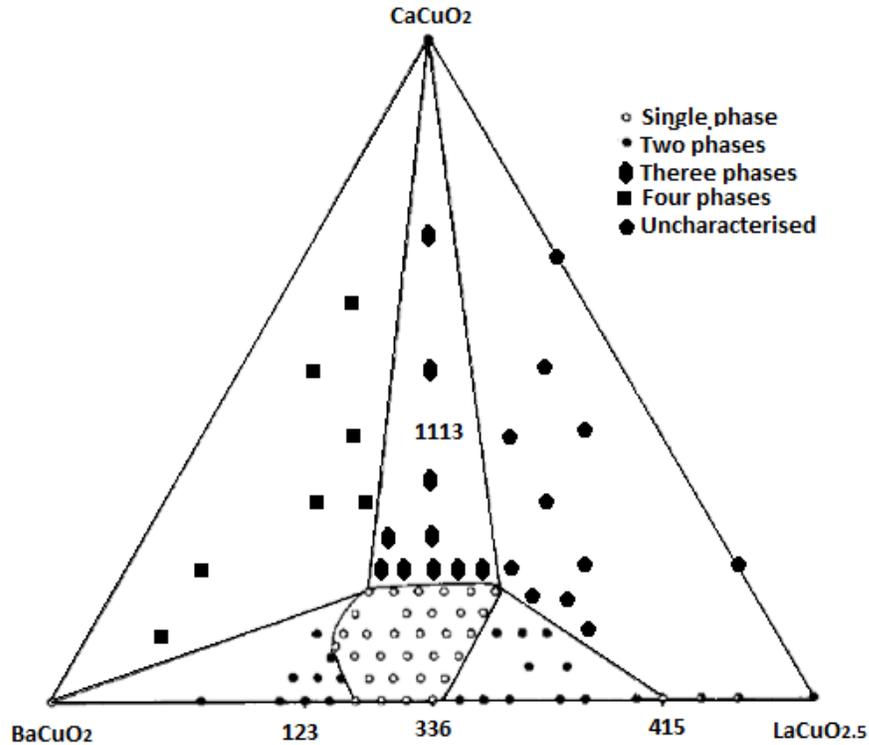


FIGURA 3.14. Diagrama de fase del $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ [1].

West propone que el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ puede coexistir con pequeñas cantidades de $BaCuO_2$, $CaCuO_3$ y CuO y que para obtener una estructura monofásica es conveniente usar los parámetros $x < 0.6$ y $0.2 < y < 0.5$, en la figura (3.15) se observa el esquema de la zona de fase pura; la zona que se encuentra marcada es la de interés de este trabajo.

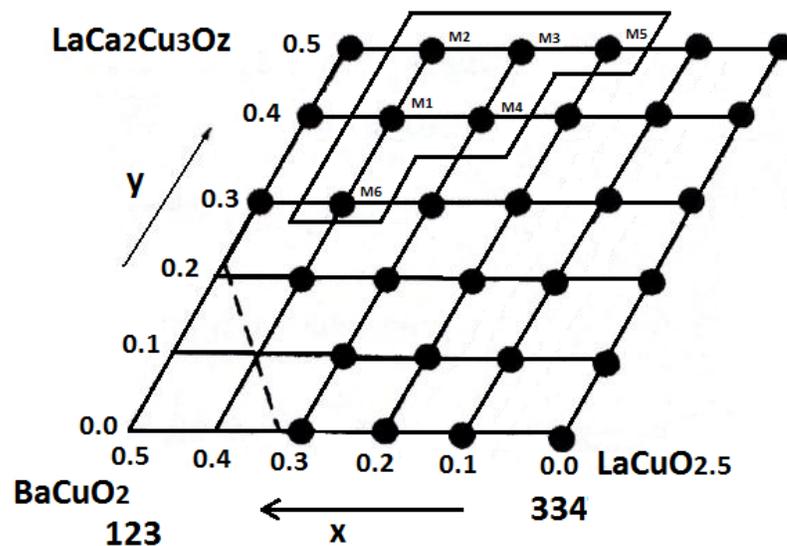


FIGURA 3.15. Diagrama de fase pseudo-ternario para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

Técnicas Experimentales

4.1. Producción de Muestras

4.1.1. Método de reacción de estado sólido

El método de reacción de estado sólido es la técnica tradicional para la síntesis de materiales cerámicos y una de las más utilizadas en la industria. Este es el camino estándar para la producción de muestras superconductoras de alta T_C generalmente a base de cobre conocidas como HTSC [29].

Esta técnica consiste en mezclar óxidos precursores en polvo en las proporciones estequiométricas adecuadas, hasta formar un polvo homogéneo, este polvo es llevado a tratamiento térmico a altas temperaturas, con rampas programadas a partir de los diagramas de fases correspondientes, para finalmente, obtener el material deseado. El tratamiento térmico se da en dos procesos: el primero es calcinado, en el cual los materiales son calentados para obtener un pre-material con la consistencia y las propiedades estructurales deseadas. El segundo la sinterización, consiste en mantener unidas las pequeñas partículas de un material por difusión de estado sólido a muy altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión [30], en la figura (4.1) se muestra un esquema del proceso mencionado.

La difusión atómica se da entre las superficies de contacto de las partículas, mediante la formación de un cuello, figura (4.2), a fin de que resulten químicamente unidas, a medida que el proceso continúa, las partículas grandes se forman a expensas de las más pequeñas, en tanto las partículas consiguen aumentar de tamaño con el tiempo de sinterización, la porosidad de los conglomerados decrece. Finalmente, al cabo del proceso, se obtiene un tamaño de grano homogéneo.

Las muestras cerámicas son usualmente definidas como un material no metálico inorgánico con una estructura policristalina y sinterizada en altas temperaturas. La producción de materiales cerámicos se da en dos etapas de calentamiento:

La calcinación: es acompañada por la descomposición de carbonatos, deshidratación y reacción de óxidos para formar compuestos con alta densidad. En este proceso el material es calentado para alcanzar un tamaño determinado de cristal, requerido para algunas

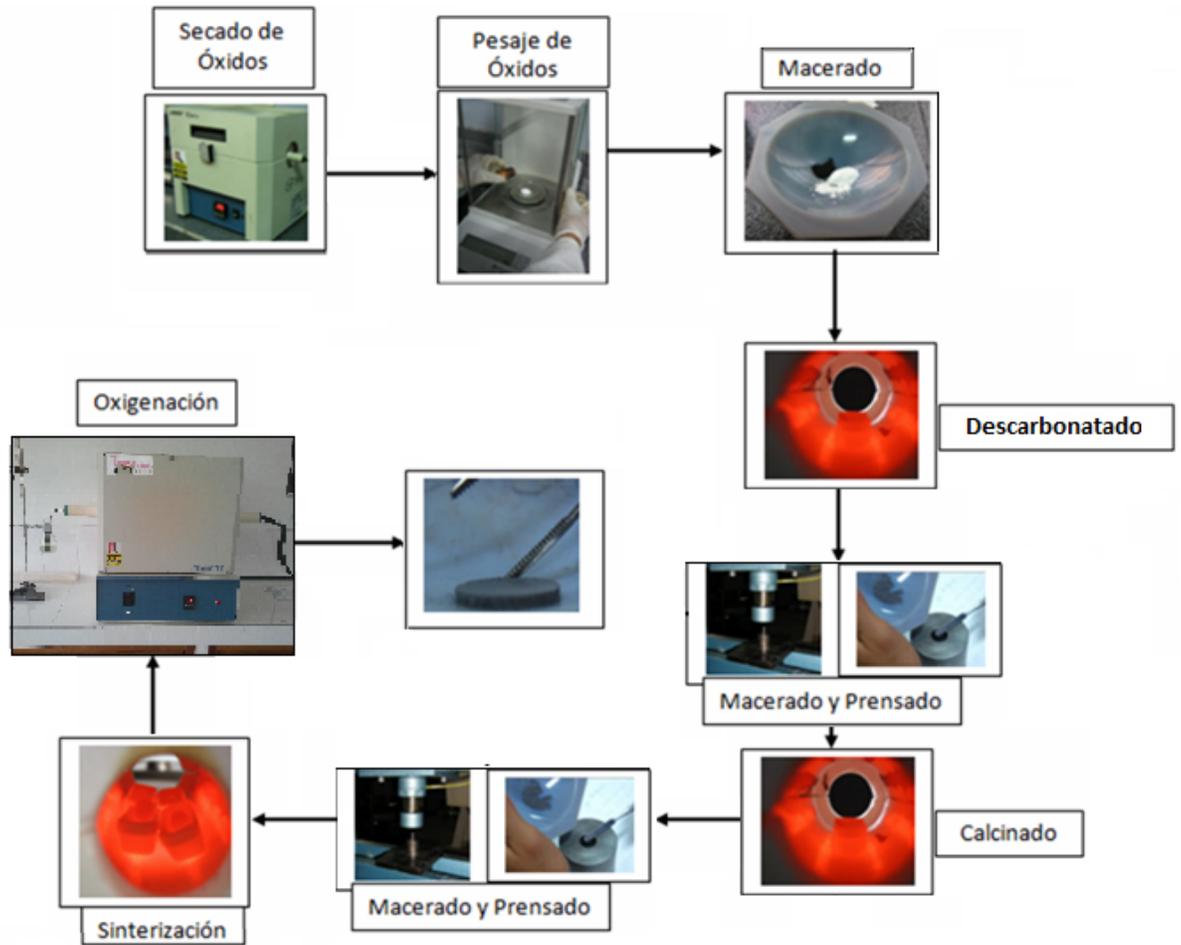


FIGURA 4.1. Esquema del proceso de reacción de estado sólido en la producción de muestras de CLBCO [30].

operaciones posteriores produciendo un material duro que puede ser vítreo y con alta porosidad.

La sinterización: envuelve los procesos físicos típicos para la producción de cerámicas. En esta etapa se obtiene la formación de la estructura final del material cerámico con sus características definidas. Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de preparación de materiales son activadas térmicamente y ocurren espontáneamente cuando una cierta temperatura es alcanzada en el volumen de la muestra, por ese motivo los materiales son finamente pulverizados, homogeneizados y compactados para aumentar la superficie de reacción [30].

La sinterización es estudiada y descrita con base en el modelo simplificado de dos partículas esféricas del mismo tamaño [31]. Las partículas no poseen una misma forma, no son completamente esféricas y poseen un gran número de desviaciones estructurales y químicas de modo que la sinterización puede ocurrir en condiciones variadas, la sinterización de materiales cerámicos actualmente puede ocurrir de cuatro formas distintas: sinterización en ausencia de fase líquida, sinterización en presencia de fase líquida, síntesis reactiva y síntesis sobre presión, estas se describen a continuación.

4.1.2. Sinterización en ausencia de fase líquida

El mecanismo de sinterización en ausencia de fase líquida puede ser explicado en el modelo de dos esferas del mismo tamaño y de la misma composición mantenida a una temperatura constante, la sinterización puede ser dividida en tres fases, que pueden ocurrir individualmente o simultáneamente.

En la primera fase los granos son conectados a través de un puente, es aquí donde el material comienza a ser formado. En esta etapa el material es parcialmente comprimido y se contrae aproximadamente en un 5%, esto puede ocurrir a través de flujo viscoso, vaporización, condensación y difusión.

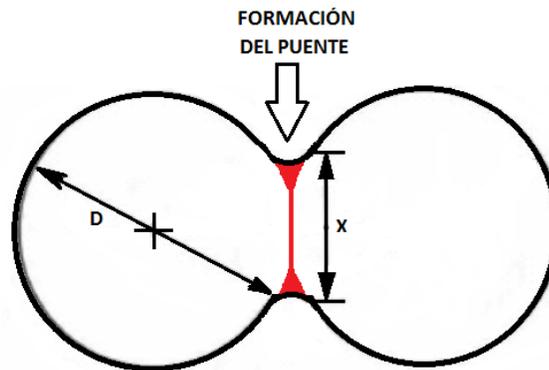


FIGURA 4.2. Tamaño relativo del cuello $\frac{x}{D}$.

La transferencia de masa puede ser dada a través de vaporización en la superficie convexa y la condensación en el puente entre los granos o esferas. La ampliación de la zona de contacto entre los granos por este mecanismo depende del tiempo de transferencia de masa. Las vacantes migran en la dirección de la superficie convexa de la zona de contacto y desaparece en la interfaz entre los cristales, defectos, dislocaciones o sobre la superficie de las partículas o poros.

En la segunda fase ocurre una compactación y disminución de la porosidad quedando en un valor aproximado del 5%, para sacar este valor se asume que el valor inicial de la porosidad es mayor a un 30%.

En la tercera fase es donde se produce la recrystalización y el crecimiento de los granos. La recrystalización ocurre simultáneamente con la desaparición de poros. El crecimiento de grano es limitado debido al tiempo de síntesis y también a la presencia de impurezas, poros y mezclas debido al movimiento de las paredes.

4.1.3. Sinterización en presencia de fase líquida

Este método sirve para fortalecer la cerámica elaboradas a partir de materiales naturales, este proceso produce cuerpos muy densos. Los dos tipos de sinterización en presencia de fase líquida son:

1. Sinterización con una pequeña cantidad de fase líquida reactiva
2. Sinterización con una pequeña cantidad de fase líquida no reactiva

La sinterización en presencia de fase líquida (Liquid-phase sintering, LPS) es una técnica importante para la obtención de componentes cerámicos densos a partir de piezas en verde de polvos compactados. En muchos sistemas cerámicos la formación de una fase líquida se usa, comúnmente, para ayudar a la sinterización y a la evolución microestructural. La cantidad de fase líquida oscila entre el 1 – 20 % y se forma al calentar la mezcla de polvos cerámicos.

El propósito de la sinterización en presencia de fase líquida es:

1. Aumentar la velocidad de densificación.
2. Acelerar el crecimiento de grano.
3. Producir propiedades específicas de los límites de grano.

Hay tres requisitos generales para la sinterización en presencia de fase líquida:

1. Debe de estar presente una fase líquida a la temperatura de sinterización.
2. La fase líquida debe mojar adecuadamente al sólido, es decir el ángulo de contacto ha de ser pequeño.
3. La solubilidad del sólido en la fase líquida debe ser apreciable.

La tensión superficial de la fase líquida que se forma es un factor importante para determinar la velocidad de sinterización. La distribución de la fase líquida y las fases sólidas resultantes de la solidificación producida después del enfriamiento es crítica para lograr las propiedades requeridas del material sinterizado. Usualmente, la cantidad de fase líquida formada durante la sinterización es pequeña, típicamente, menor de unos pocos tantos por ciento en volumen. La sinterización en presencia de fase líquida es particularmente efectiva para cerámicas tales como Si_3N_4 y SiC , las cuales poseen un alto grado de enlace covalente y, por tanto, resulta complicado densificarlas por sinterización en estado sólido.

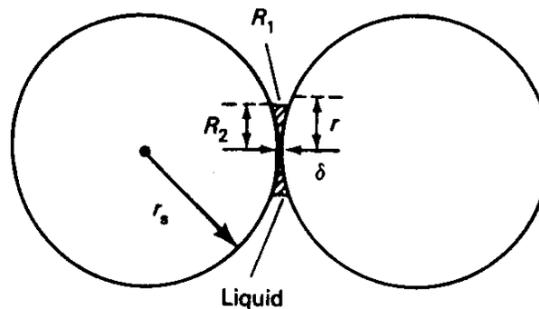


FIGURA 4.3. Modelo clásico de dos esferas para la sinterización en presencia de fase líquida.

4.1.4. Sinterización reactiva

En este proceso, la fase aglutinante de los nuevos cristales se forman entre los cristales de la sustancia sólida. La fase cristalina del aglutinante son idénticos el uno del otro, pero pueden ser diferentes de la composición original y llenar los poros de los cristales. La sinterización reactiva implica tres aspectos:

1. La fase inicial es gaseosa y reacciona con el producto semi-producto del material formado por las tecnologías normales de cerámicas.
2. La reacción normalmente es heterogéneo, el gas reacciona en la superficie de la fase sólida.
3. La reacción puede darse por mecanismos diferentes.

4.2. Difracción De Rayos X (DRX)

La técnica difracción de rayos X, es el método utilizado para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina [32], La difracción de rayos X es una técnica utilizada para identificar fases cristalinas en un material, adicionalmente permite extraer información de las propiedades estructurales de dichas fases, algunas como tensión, estado químico, tamaño de grano, composición de fase, orientación preferencial y defectos estructurales. La técnica difracción de rayos X es ideal para el estudio de propiedades estructurales, ya que esta no es destructiva, lo que permite hacer varias medidas en la misma muestra, y se pueden utilizar muestras en polvo o sólidas.

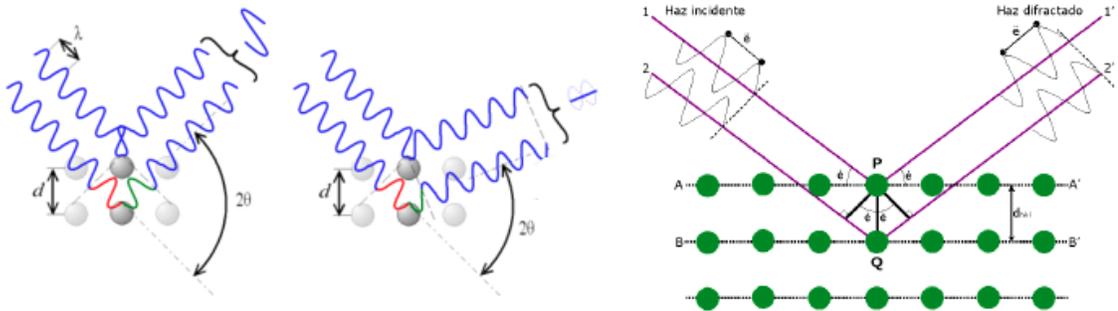


FIGURA 4.4. Difracción de Rayos X.

En la figura (4.4) se observa un diagrama del experimento de DRX, donde los rayos incidentes inciden con un ángulo θ y se detectan con un ángulo 2θ con relación a la muestra. La longitud de onda está entre $0.7 - 2.0 \text{ \AA}$, que corresponde a la energía de rayos X de $6-17 \text{ KeV}$.

Cuando los rayos X inciden una muestra con un ángulo θ son dispersados por los átomos del cristal, sufriendo un efecto de interferencia constructiva, por lo cual el pico de dirección puede ser detectado en un ángulo $2\theta_{hkl}$. La condición para que exista interferencia constructiva en los planos con espaciamiento d_{hkl} esta dada por la ley de bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl}). \quad (4.1)$$

Para una muestra policristalina la difracción ocurre cuando cualquier plano satisface la condición de difracción, por lo tanto, se observan varios picos formando un patrón de difracción de rayos X. La intensidad de rayos X difractados depende de la absorción de rayos X y del propio material. Despreciando el factor geométrico, la suma de las intensidades de rayos X difractados es dada por:

$$I_{hkl} = k|F_{hkl}|^2, \quad (4.2)$$

donde k es una constante y F es el factor de estructura para el pico de difracción(hkl).

La difracción de rayos X permite obtener una concreta identificación de las fases cristalinas de una muestra, siendo, una de las más importantes aplicaciones del DRX. La identificación de las fases cristalinas es realizada a través de la comparación del patrón obtenido con un patrón estándar dado por los archivos de difracción de las bases de datos [33].

4.3. Análisis Rietveld

El método Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y para el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Durante los últimos 15 años a jugado un papel muy impórtate en las principales áreas de la investigación en nuevos materiales. Ha sido utilizado en el estudio de superconductores de alta temperatura, y es clave en el desarrollo de la química de estado sólido de los fullerenos y de las cerámicas con coeficientes de dilatación negativos. Además se ha usado en miles de estudios estructurales de óxidos metálicos con utilidad como catalizadores, zeolitas, arcillas, minerales, medicamentos, materiales biológicos e incluso polímeros [34].

El método de Rietveld tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Así mismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan [30].

De 1967 a 1969 Rietveld propone un enfoque completamente desconocido hasta ese momento para trabajar los datos obtenidos por difracción [35]. El Método Rietveld emplea como dato las observaciones directas obtenidas del difractograma, es decir, el perfil completo del difractograma como conjunto de número de cuentas (Y_{obs}) en cada posición angular $2\theta_i$, de este modo se extrae el máximo de información posible del difractograma. Toda la información contenida en el difractograma se parametriza en un modelo que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los valores calculados con el modelo difieran lo mínimo posible. El Método Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, así como experimentales que dependen de las condiciones experimentales, al perfil completo del difractograma suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [36]. La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el Método Rietveld es el residuo S_y , que se define como

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 = \chi^2, \quad (4.3)$$

donde $w_i = \frac{1}{y_i}$, y_i es la intensidad observada en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades y_{cal} son determinadas a partir de $|F_k|^2$, donde los F_k son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal del fondo:

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi}, \quad (4.4)$$

s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector, así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo, k representa el conjunto de índices de Miller h, k, l , para una reflexión de Bragg, L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función perfil para la reflexión, entre ellas se pueden tener Gaussianas, Lorentzianas o una combinación de ellas (pseudo-Voigt), entre otras; además contendrá el factor de anisotropía. $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$; O_k es un término de orientación preferencial, el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en disposición aleatoria, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción, F_k es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg; este factor se toma como:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi(hk_i + ky_i + lz_i)]} e^{\left[\frac{-B_j \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right]} \quad (4.5)$$

h, k, l son los índices de miller para la k -ésima reflexión; x, y, z son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo; N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómica del j -ésimo átomo. La información sobre los parámetros estructurales esta contenida en las intensidades integradas de los picos y en las posiciones de las reflexiones (parámetros de celda), mientras que los efectos microestructurales e instrumentales están incluidos en la función ϕ . Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y a las microtensiones de la red. Se pueden refinar varias fases al mismo tiempo.

Se conocen cuatro factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma

1. Factores Estructurales: relacionados con el factor de dispersión atómica, factor de estructura, polarización, multiplicidad, factores de ocupación, parámetros de celda y posiciones atómicas.
2. Factores Instrumentales: la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, eficiencia del difractómetro, ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.

3. Factores de la muestra: la absorción, tamaño de los cristales, grado de cristalización y orientación de los cristales.
4. Factores en la medida: método para la medida del área de los picos, método en la obtención del fondo, consideraciones de los picos producidos por la radiación y el grado de suavizado empleado.

El Refinamiento Rietveld requiere una función de perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, función de asimetría, función de orientación preferencial. Algunas funciones de perfil (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt), el ancho a media altura, la asimetría y la orientación preferencial. En general, se trata de minimizar la diferencia entre el observado y el calculado, haciendo uso de métodos de cálculo estándar (generalmente Newton-Rapson). El método Rietveld consiste en determinar el conjunto de parámetros que minimizan la ecuación (4.3).

El único indicador del cual se conoce su comportamiento estadístico es el que sigue una distribución de χ^2 , si se verifica una ley de Poisson para la estadística del conteo, lo cual es válido para tiempos de conteo y flujos de radiación suficientemente grandes. El resto de los índices de acuerdo no tienen un significado físico claro y los valores absolutos no tienen un sentido inequívoco más que cuando no existen errores sistemáticos, pero esto no se presenta en la realidad. Empíricamente se puede aceptar un buen refinamiento cuando los valores se encuentran dentro de los límites: $12 \leq R \leq 20$, $12 \leq R_{wp} \leq 25$, $3 \leq R_{exp} \leq 11$, el valor de χ^2 tiene que ser un valor cercano a 1.

4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los primeros en desarrollar el microscopio electrónico fueron Ernst Ruska y Max Knoll, hacia los 1930 en Alemania, en Estados Unidos en 1949 y en Inglaterra en 1950. Un microscopio electrónico, acoplado a un analizador de rayos X, es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas, su objetivo es obtener imágenes amplificadas con una resolución hasta de 10 nm. El principio del sistema microscopio electrónico de barrido consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, los electrones penetran la superficie de la muestra provocando interacciones que resultan en la emisión de fotones y electrones de la superficie de la muestra que son colectados por detectores apropiados. Las muestras analizadas por esta técnica deben ser compatibles en el vacío, conductoras o cubiertas con una fina capa de película conductora. La técnica de microscopio electronica de barrido (SEM) permite obtener información sobre el tamaño de grano, rugosidad e impurezas presentes en la superficie e igualmente suministrar mapas que permiten distinguir elemento con alto y bajo número atómico.

El proceso se basa en la producción en el vacío de un haz de electrones focalizado en una punta que rastrea la superficie de la muestra. Cuando estos electrones penetran en la superficie de la muestra ocurre un gran número de interacciones que resultan en la emisión de electrones o fotones de la superficie. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, la señal de los electrones retrodispersados proporcionan una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, la señal de los rayos X suministra espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos de la muestra.

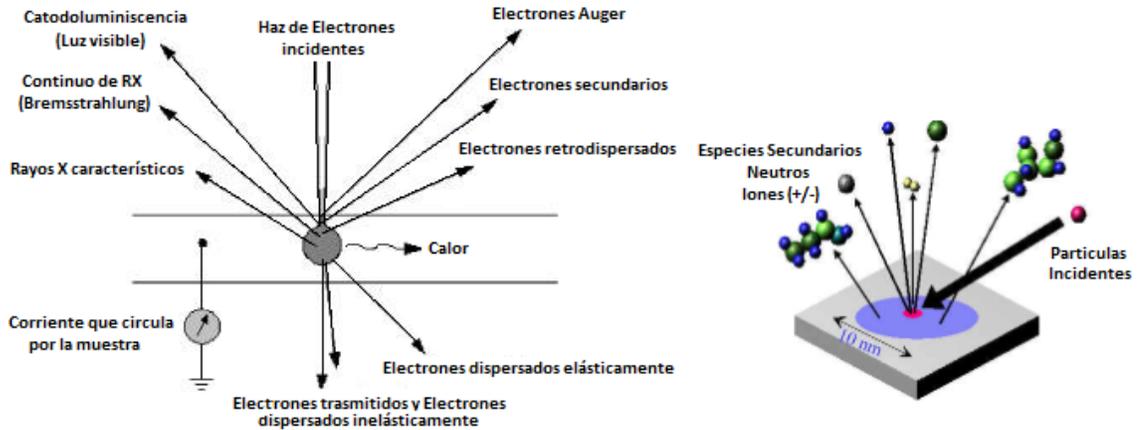


FIGURA 4.5. Representación esquemática de las señales que utiliza el SEM [30, 37].

Una fracción de electrones emitidos puede ser recolectada por los detectores del equipo. La salida de los detectores puede ser usada para modular el brillo del tubo de rayos catódicos donde las entradas x y y se mueven en sincronización con el voltaje de rastreo del haz de electrones, de esta forma la imagen es formada en el tubo de rayos catódicos. El SEM puede obtener imágenes por tres procesos diferentes, los tipos de imágenes obtenidas son:

1. Imágenes de electrones secundarios (SEI-Secondary electron image).
2. Imágenes de electrones retrodispersados (BEI-Backcattered electron image).
3. Mapas elementales de Rayos X.

La señal de los electrones secundarios es la que se utiliza para obtener una imagen de la muestra, esta señal proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando. Los electrones secundarios son propios de la muestra, los primarios son los que proceden del haz de electrones con la que bombardeamos la muestra. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra, pero con una energía inferior a 50 eV y el retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. Debido a la baja energía de los secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que sólo los que están muy próximos a la superficie tiene alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto, la señal de los secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros.

La señal de los retrodispersados está compuesta por aquellos que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV . Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones, por supuesto, al igual que en el caso de la señal de los secundarios es imposible saber, si el electron procede de la propia muestra o del haz de electrones incidente. La profundidad, con respecto a la superficie de la muestra de la que proceden los retrodispersados es sensiblemente mayor que la de los electrones secundarios. Esta profundidad es aproximadamente 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, que depende de la energía del haz y en número atómico (Z) medio de la zona de interacción.

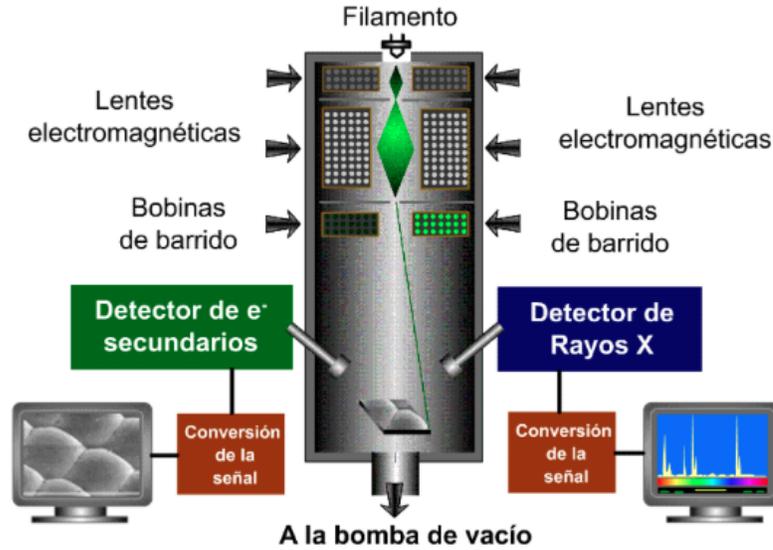


FIGURA 4.6. Esquema del SEM [30].

En la figura (4.7) se puede ver el Microscopio Electrónico de Barrido comercial JEOL, modelo JSM 6490-LV de la Universidad de los Andes utilizado para el análisis superficial de las muestras. El espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica útil para la caracterización elemental de la estructura de la superficie de los materiales, con esta técnica es posible detectar casi todos los elementos de la tabla periódica, siempre y cuando exista una cantidad suficiente y tenga un número atómico mayor que el berilio ($Z = 4$). Esta técnica permite la determinación semicuantitativa de la estequiometría de las fases presentes.



FIGURA 4.7. Microscopio Electrónico de Barrido utilizado en el análisis superficial de las muestras.

4.5. Magnetometría

Esta técnica permite caracterizar propiedades básicas comunes de todos los superconductores, nos puede proporcionar información sobre los parámetros superconductores y propiedades magnéticas de los materiales. Algunas propiedades superconductoras que se pueden obtener con esta técnica son: Temperatura crítica, densidad de corriente crítica, campo crítico termodinámico H_c , campo crítico inferior H_{c1} , campo crítico superior H_{c2} , longitud de penetración London λ y la longitud de coherencia ξ [21].

La magnetización o imanación de un material es la diferencia entre el campo magnético aplicado y la inducción magnética observada. Si la magnetización es positiva, el campo magnético se refuerza en el interior del material (por ejemplo, como ocurre en los paramagnéticos y en los ferromagnéticos). Si la magnetización es negativa, el campo magnético se debilita en el interior del material (como ocurre en los diamagnéticos). En los superconductores, la inducción magnética es nula, así que la magnetización ha de ser siempre de la misma magnitud y dirección que el campo magnético aplicado, pero en sentido inverso.

La magnetización se obtiene promediando los momentos de espín sobre una región de espacio. Con el fin de llevar a cabo estas medidas se deben conocer las distribuciones de los espines que por lo general, no son conocidos, de hecho, aquí radica la principal dificultad en la teoría del magnetismo. En cualquier sistema real el movimiento de carga en una región se rige por la carga y corrientes en todo el sistema. Así pues, tenemos un problema de muchos cuerpos. Históricamente, se han presentado dos formas de describir los sistemas magnéticos, que de momentos localizados y que de momentos itinerantes, la elección entre estas dos descripciones depende de la naturaleza del material y en muchos casos es difícil de hacerlo.

4.5.1. Magnetómetro SQUID

Se llaman magnetómetros a los dispositivos que sirven para cuantificar en fuerza o dirección la señal magnética de una muestra. Los hay muy sencillos, como la balanza de Gouy o la balanza de Evans, que miden el cambio en peso aparente que se produce en una muestra al aplicar un campo magnético (por el momento magnético que se induce), y también muy sofisticado, como los dotados de SQUID, que son los más sensibles actualmente.

SQUIDs, Superconducting Quantum Interference Devices, fueron inventados en 1962, cuando B. D. Josephson desarrolló la unión de Josephson. Hay dos tipos de SQUID, DC y RF (o AC). Los SQUIDs RF sólo tienen una unión de Josephson, mientras que los SQUIDs DC tienen dos o más. Esto los hace más difíciles y caros de producir, pero también son mucho más sensibles. Consiste en dos superconductores separados por finas capas aislantes, que forman dos uniones Josephson paralelas. El dispositivo se puede configurar como un magnetómetro para detectar campos magnéticos increíblemente pequeños, suficientemente pequeños para medir campos magnéticos de organismos vivos.

La mayoría de los SQUIDs se fabrican de plomo o niobio puro. El plomo se encuentra usualmente en forma de aleación con un 10 % de oro o indio, ya que el plomo puro no es mecánicamente estable a cambios repetidos de temperaturas (a las temperaturas extremadamente bajas a las que se trabaja). El electrodo base del SQUID está hecho de una capa muy fina de niobio, formada por deposición, y la barrera del túnel se forma por

oxidación sobre la superficie de niobio. El electrodo superior es una capa de aleación de plomo depositada sobre las otras dos, en disposición de sandwich [38]. El principio básico está estrechamente ligado a la cuantización del flujo magnético. Este es el fenómeno por el cual los estados favorecidos para un anillo superconductor son aquellos en los que el flujo es un múltiplo de cierto cuanto de flujo, figura 4.8 [38].

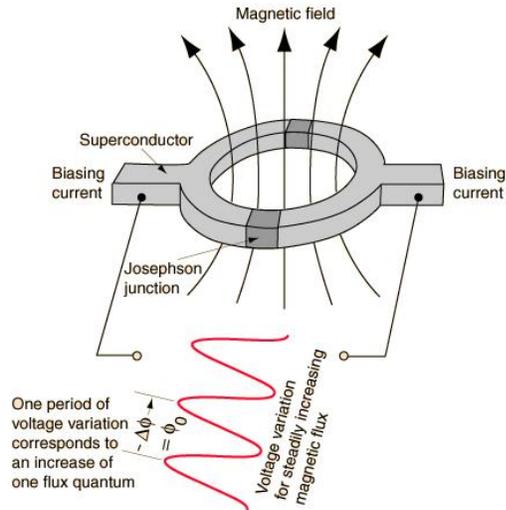


FIGURA 4.8. SQUID

Las medidas de magnetización se realizaron en un magnetómetro comercial Quantum Design, magnetómetro de muestra vibrante, acoplado con un sensor SQUID, de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, este magnetómetro es capaz de producir campos magnéticos hasta de 30 kOe y se pueden realizar mediciones dentro de un rango de temperaturas entre 50 K y 400 K , con una precisión de 0.01 K y campos magnéticos desde -3 T Oe hasta 3 T Oe . La susceptibilidad magnética es medida en campos hasta de 50 kOe , con una precisión de $5 \times 10^{-9} \text{ emu}$.



FIGURA 4.9. Magnetómetro utilizado en la medición magnética de las muestras.

La parte criogénica está formada por un criostato, constituido por:

1. Sistema de enfriamiento: permite alcanzar temperaturas criogénicas sin el uso de líquidos criogénicos. Está compuesto por un cryocooler de helio de dos etapas, donde un compresor provee helio gaseoso a alta presión a una cabeza fría a través de una línea de gas. En la cabeza fría el gas se expande, luego el gas es recomprimido en ella, enseguida un intercambiador en la cabeza fría provee intercambio regenerativo al gas de helio. La cabeza fría se encarga de enfriar los diferentes elementos en dos pasos, el primero provee 5 W de poder de enfriamiento a 60 K para la cámara de la muestra y blindajes térmicos. el segundo paso provee 0.1 W a 4.2 K para la bobina superconductora del imán y para un recipiente de carbón en el intercambiador térmico.
2. Sistema de control de temperatura: se encarga del control y medición de la temperatura en la muestra. El sistema de control de campo magnético, controla el campo magnético externo aplicado a la muestra, el cual es generado por una bobina superconductora de NbTi montado en el criostato que genera un campo máximo de 3 T Oe el cual es enfriado por la cabeza fría a través de contactos de cobre.
3. Cámara atmosférica: controla la presión del gas en la recámara donde se encuentra la muestra.
4. Bobina detectora: se encuentra montada en un disco de cobre que se acopla en la cámara de la muestra, ésta es intercambiable para poder utilizar otros dispositivos que permiten medir otras propiedades físicas.

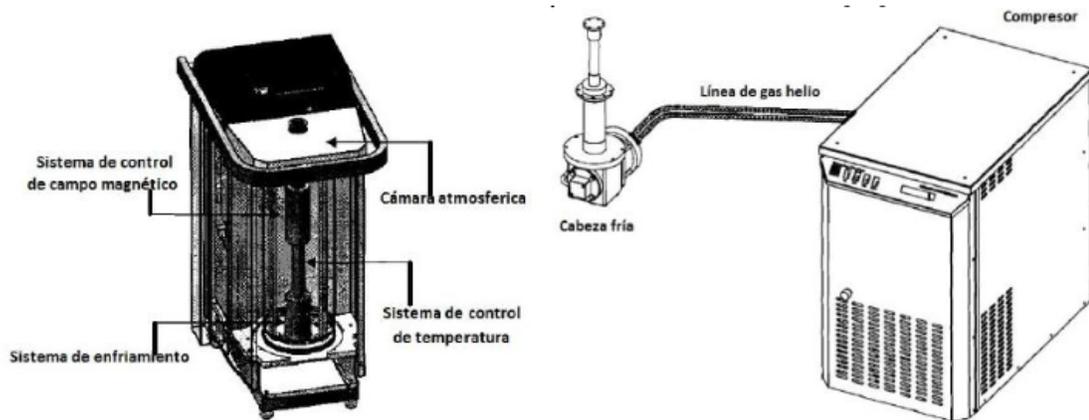


FIGURA 4.10. Esquema general del magnetómetro. En la izquierda se destaca el sistema criogénico, en la derecha el sistema de enfriamiento [30].

Resultados y Discusión

5.1. Preparación de Muestras

Las muestras policristalinas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ fueron producidas por reacción de estado sólido, los óxidos CaO , La_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , son llevados al horno para ser secados por aproximadamente 4 horas a unas temperaturas específicas como lo muestra la siguiente tabla.

Oxido	Temperatura °C	Pureza
CaO	250	99.999 %
La_2O_3	600	99.999 %
$BaCO_3$	250	99.999 %
CuO	600	99.999 %

TABLA 5.1. Pureza y temperatura de secado de óxidos.

Después de la etapa de secado los óxidos fueron llevados a una temperatura de $100^\circ C$ a una tasa de $5^\circ C/min$, siendo retirados del horno y llevados a un desecador listos para ser pesados en sus razones estequiométricas de acuerdo a la Tabla (5.2).

Masa para muestras de 1,4g						
$La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$						
Elemento	M2 (g) $x = 0.4$ $y = 0.5$	M1 (g) $x = 0.4$ $y = 0.4$	M6 (g) $x = 0.4$ $y = 0.3$	M3 (g) $x = 0.3$ $y = 0.5$	M4 (g) $x = 0.3$ $y = 0.4$	M5 (g) $x = 0.2$ $y = 0.5$
La_2O_3	0.3757	0.3703	0.3651	0.4098	0.4039	0.4438
$BaCO_3$	0.5793	0.6117	0.6433	0.5378	0.5708	0.4962
CaO	0.0588	0.0464	0.0343	0.0588	0.0463	0.0588
CuO	0.5003	0.4931	0.4862	0.5003	0.4930	0.5001

TABLA 5.2. Estequiometría para las muestras del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

Los elementos fueron mezclados y pulverizados con ayuda de un mortero de ágata y su pistilo hasta formar un polvo homogéneo garantizando una reacción más efectiva en una mejor homogeneidad de granos, después de pulverizar las muestras se llevan al horno para el primer tratamiento térmico (descarbonatado). Para los siguientes tratamientos térmicos las muestras fueron sometidas de nuevo al proceso de pulverización y en seguida prensadas en forma de pastillas.

Las muestras fueron preparadas en dos grupos para tratamientos térmicos diferentes conforme a la Tabla (5.3).

Tratamientos Térmicos						
Grupo		Muestras	1° (°C)	2° (°C)	3° (°C)	4° Oxigenado (°C)
A	M1	$La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_7$	750	800	850	850
	M4	$La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_7$	750	800	850	850
B	M2	$La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_7$	700	800	820	820
	M3	$La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_7$	700	800	820	820
	M5	$La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_7$	700	800	820	820
	M6	$La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_7$	700	800	820	820

TABLA 5.3. Temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras.

Las rampas y tiempos utilizados en los tratamientos térmicos (1,2,3) se ve en la figura (5.1a), para el cuarto tratamiento térmico se ve en la figura (5.1b).

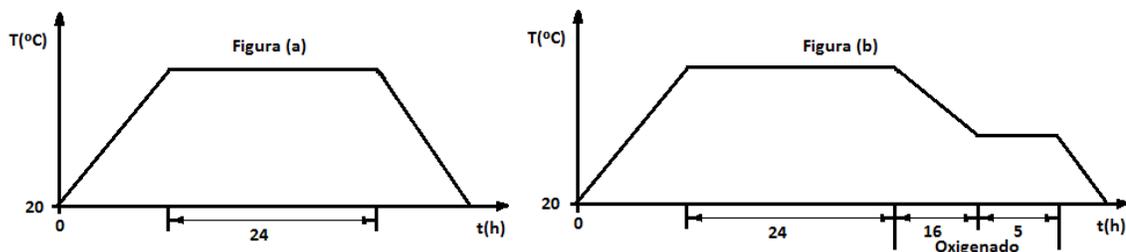


FIGURA 5.1. Rampa de tratamientos térmicos.

Las propiedades estructurales, microestructurales y superconductoras fueron estudiadas por medio de técnicas DRX, Análisis Reitveld, SEM, EDS y Magnetización en función de la temperatura.

5.2. Técnicas Experimentales

5.2.1. Medidas de Difracción de Rayos X (DRX)

Las medidas de DRX fueron realizadas utilizando un difractómetro comercial de rayos-X, Panalytical, con radiación K_{α} de Cu con longitud de onda 1.5406 Å. Las medidas de DRX se hicieron en condiciones normales de presión y temperatura, variando el ángulo de 10 a 90 grados con un incremento $\Delta\theta = 0.02^{\circ}$ y un tiempo de conteo de 2 s

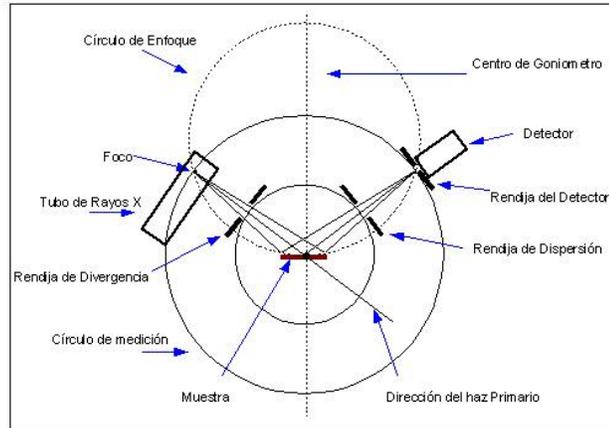


FIGURA 5.2. Diagrama esquemático del sistema de medidas de DRX.

5.2.2. Análisis Rietveld

El análisis Rietveld se hizo utilizando el software PowderCell. Se construyó una estructura cristalina con simetría y grupo espacial $P4/mmm$ con posiciones atómicas a partir del modelo propuesto por Wets como lo muestra la Tabla (5.4).

Parametros de Red				
	a Å	b Å	c Å	
	3.8742	3.8742	11.7138	
Ángulo				
	α	β	γ	
	90	90	90	
Coordenadas				
Átomo	X	Y	Z	Ocupación
La	0.5	0.5	0.5	0.5
Ca	0.5	0.5	0.5	0.5
Ba	0.5	0.5	0.181	0.75
La	0.5	0.5	0.181	0.25
Cu1	0.0	0.0	0.0	1.0
Cu2	0.0	0.0	0.345	1.0
O1	0.0	0.5	0.0	0.5
O2	0.0	0.5	0.389	1.0
O1	0.0	0.0	0.155	1.0

TABLA 5.4. Modelo propuesto por Wets para las muestras del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

El sistema fue analizado y comparado con el modelo propuesto por West, los difractogramas obtenidos para las muestras de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ se presentan más adelante en Resultados y Discusión, encontrando en todos características similares.

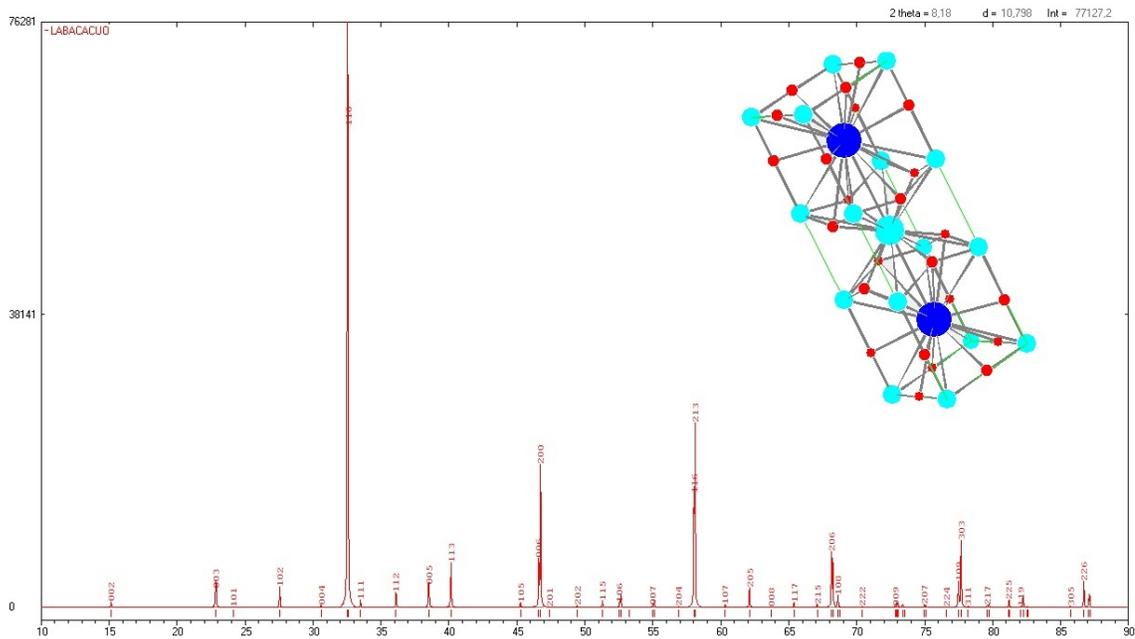


FIGURA 5.3. Modelo ideal utilizado para comparar con los difractogramas experimentales.

5.2.3. SEM y EDS

Las medidas de Microscopía Electrónica de Barrido y EDS fueron hechas en un Microscopio Electrónico de Barrido comercial JEOL, modelo JSM 6490-LV de última generación que opera en los modos de alto y bajo vacío, tiene integrados cuatro detectores que permiten la obtención de imágenes de electrones secundarios (tridimensionales), imágenes de electrones retrodispersados (topográficas, composicionales y de sombra) e imágenes de mapas de puntos EDS (mapping). El detector de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) permite además la realización de microanálisis cualitativos y cuantitativos. La señal producida se forma a partir de una delgada capa superficial de la muestra (cientos de nanómetros) y con una energía inferior a 50 eV.

Las medidas de EDS se hicieron usando un voltaje de aceleración de 20 kV con una corriente de 84 μA con un tiempo de conteo de 60s logrando detectar elementos con $Z > 4$. En todas las muestras se realizó un procedimiento similar, observándolas a diferentes aumentos: 3000 X y 6000 X por medio de los métodos de electrones secundarios. Igualmente se estudiaron las muestras a partir de la técnica EDX con el fin de detectar la presencia de los elementos constituyentes de las muestras de $\text{La}_{1.5-x}\text{Ba}_{1.5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_z$.

5.2.4. Medidas de Magnetización

Las medidas de magnetización se obtuvieron utilizando un magnetómetro comercial de Quantum Desing, magnetómetro de muestra vibrante, versalab 3 T. Las medidas de magnetización ac y dc se realizaron utilizando la secuencia ZFC-FC que consiste en el enfriamiento de la muestra en campo nulo modo ZFC (Zero Field Cooling), posteriormente se aplica un campo magnético y se obtiene los datos durante el proceso de calentamiento de la muestra. Para el modo FC (Field Cooling), el campo magnético es aplicado durante el descenso de la temperatura a través de la transición, los datos son obtenidos en la misma

etapa, permitiendo observar el momento diamagnético causado por el efecto Meissner, momento que corresponde a la expulsión parcial del flujo magnético total.

Las temperaturas críticas de las medidas de magnetización fueron extraídas de las gráficas de magnetización en función de la temperatura como se muestra en la figura (5.4).

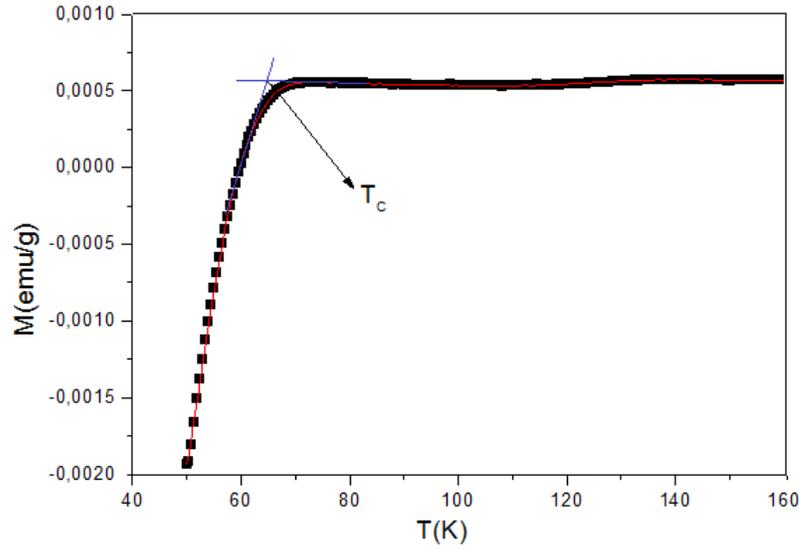


FIGURA 5.4. Temperatura crítica extraída de las medidas de magnetización.

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Resultados de Refinamiento Rietveld

En la figura (5.5) podemos hacer un primer reconocimiento de los difractogramas experimentales, a partir de estos aseveramos que las muestras producidas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ corresponden a una estructura con las características esperadas, donde se observa la similitud de su fase. En la figura diferenciamos cada difractograma de las muestras con un color diferente.

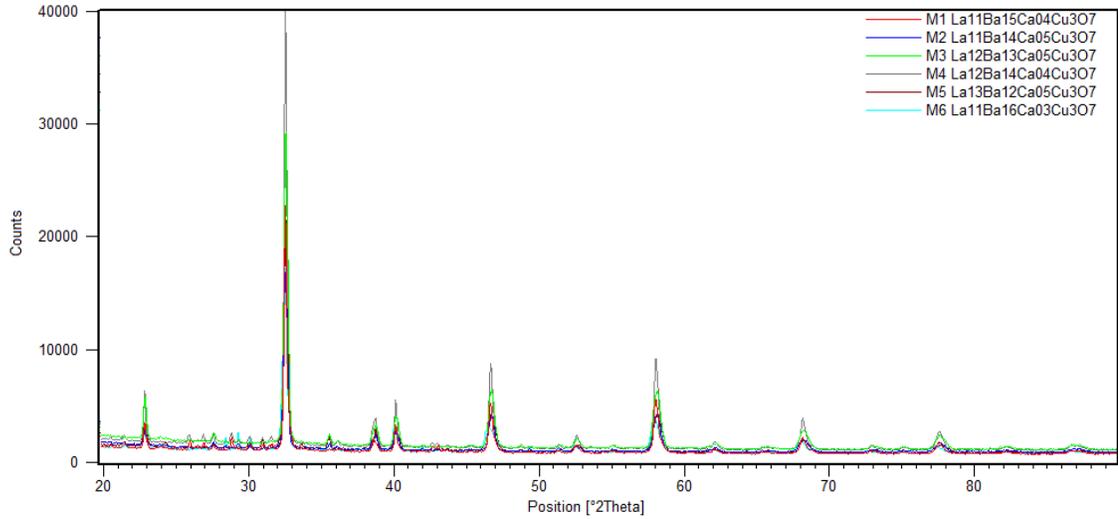


FIGURA 5.5. Resultados experimentales de los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

Una comparación de todas las muestras se presenta en la figura (5.6), el análisis de esta imagen permite concluir que las muestras contienen las mismas fases ya que los difractogramas de todos los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ preparados, presentan los mismos picos de difracción. Este resultado será corroborado más adelante a partir de refinamiento Rietveld.

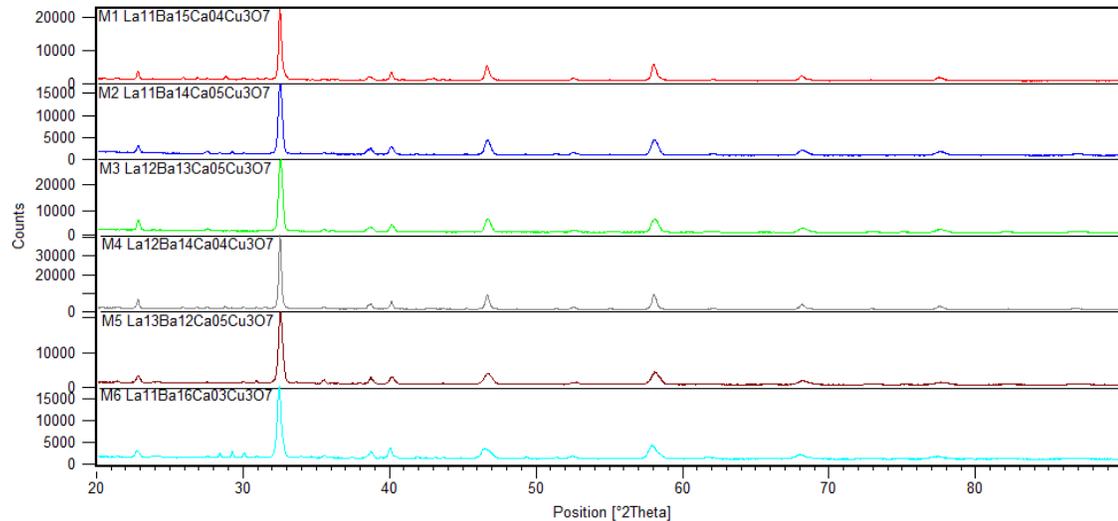


FIGURA 5.6. Contraste de los difractogramas de las muestras de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

El Refinamiento se realizó a partir del modelo teórico propuesto por West visto anteriormente, comparándolo con los resultados experimentales obtenidos de la técnica de DRX. Los refinamientos permitieron corroborar la presencia de fases puras, exceptuando la muestra de $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$. Para esta muestra se estableció que la fase mayoritaria corresponde a la fase superconductora, igualmente se presentan fases minoritarias de Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$, estas fases están en un muy bajo porcentaje por lo tanto son consideradas como fases minoritarias y no afectan notablemente las características

estructurales.

Las imágenes de los resultados obtenidos por medio del refinamiento Rietveld para las muestras de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ se presentan en las figuras (5.11, 5.8, 5.7, 5.10, 5.9, 5.12). La línea roja corresponde al patrón experimental, la línea negra el patrón teórico ajustado en el programa FullProf, las líneas verdes representan la reflexiones de Bragg de la fase utilizada y la línea azul la diferencia entre el patrón ajustado y el patrón experimental.

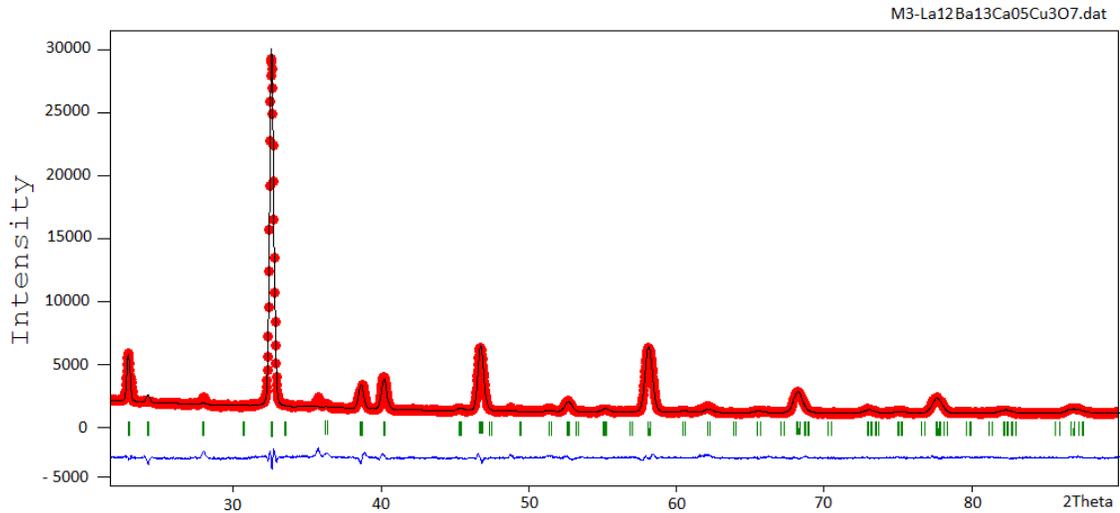


FIGURA 5.7. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.

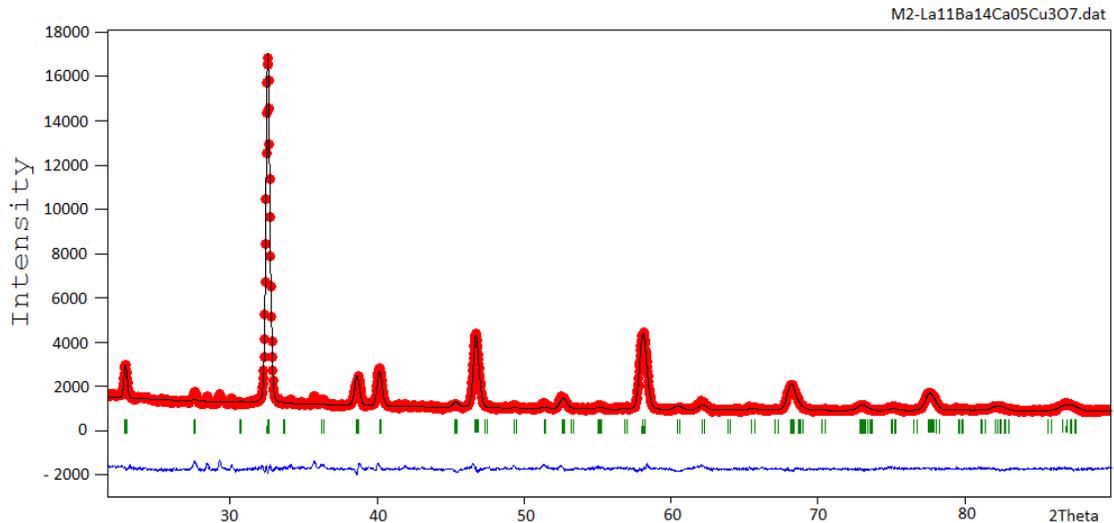
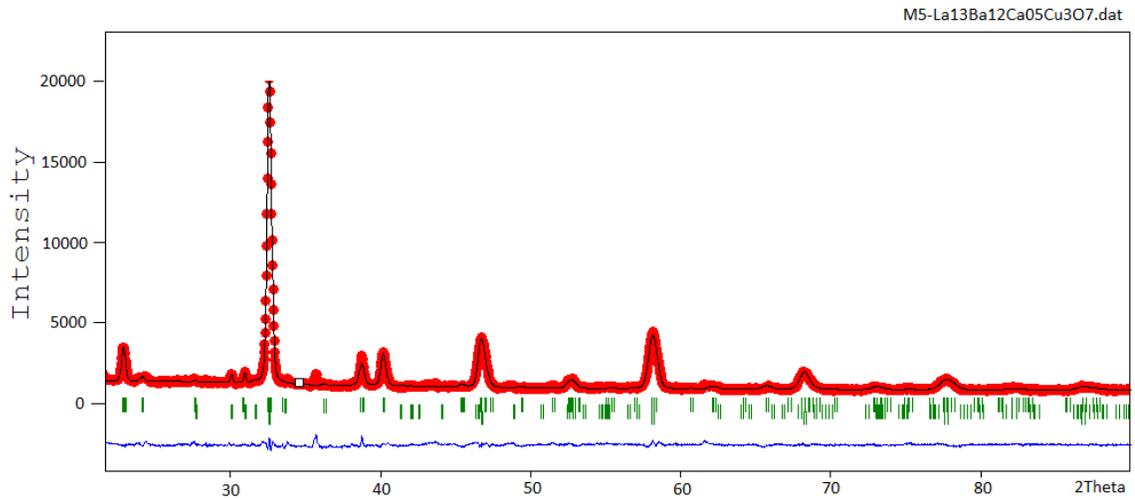
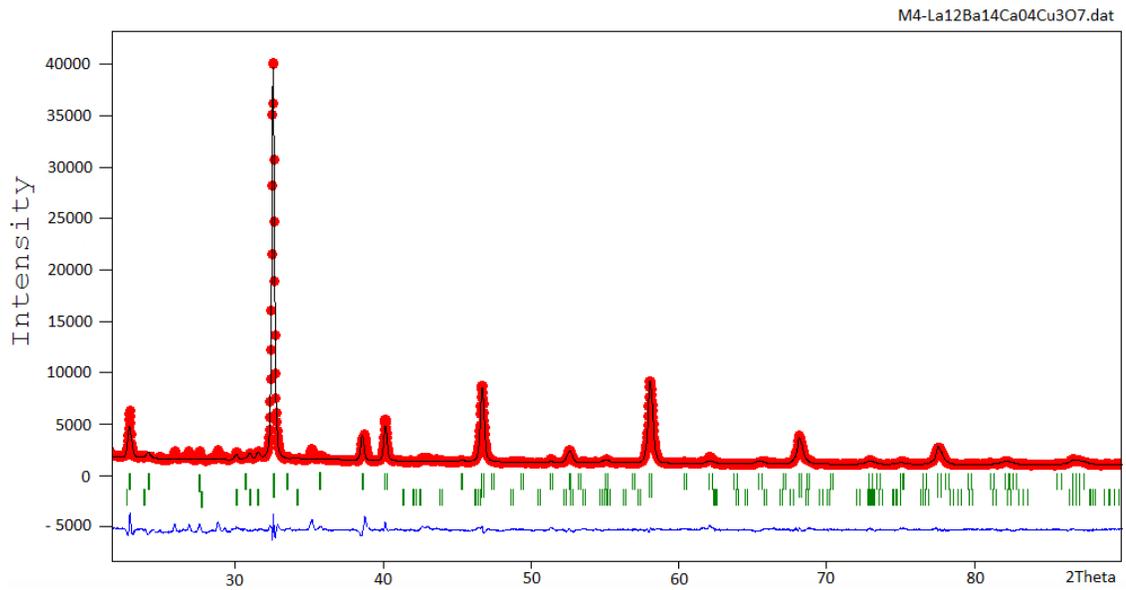


FIGURA 5.8. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.

FIGURA 5.9. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.FIGURA 5.10. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$.

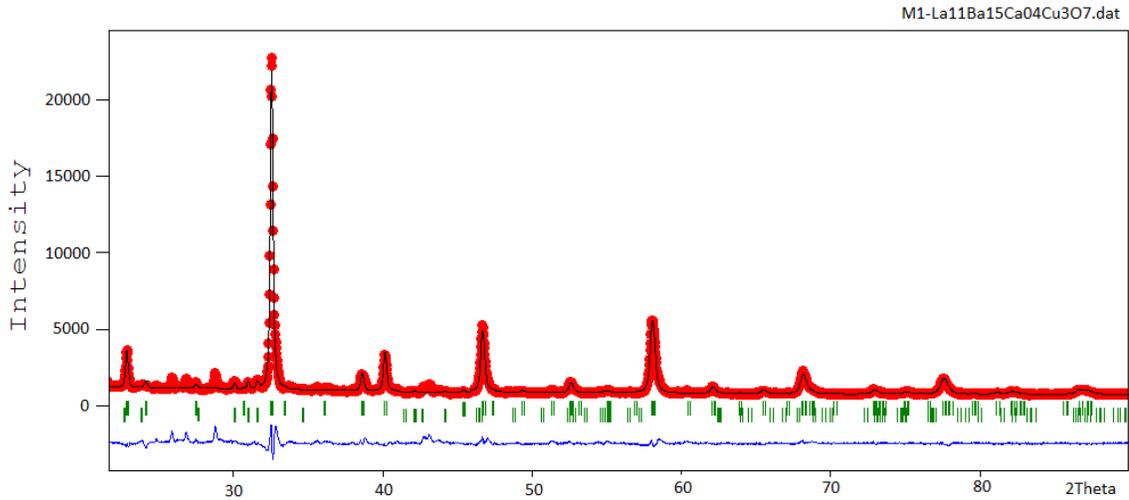


FIGURA 5.11. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$.

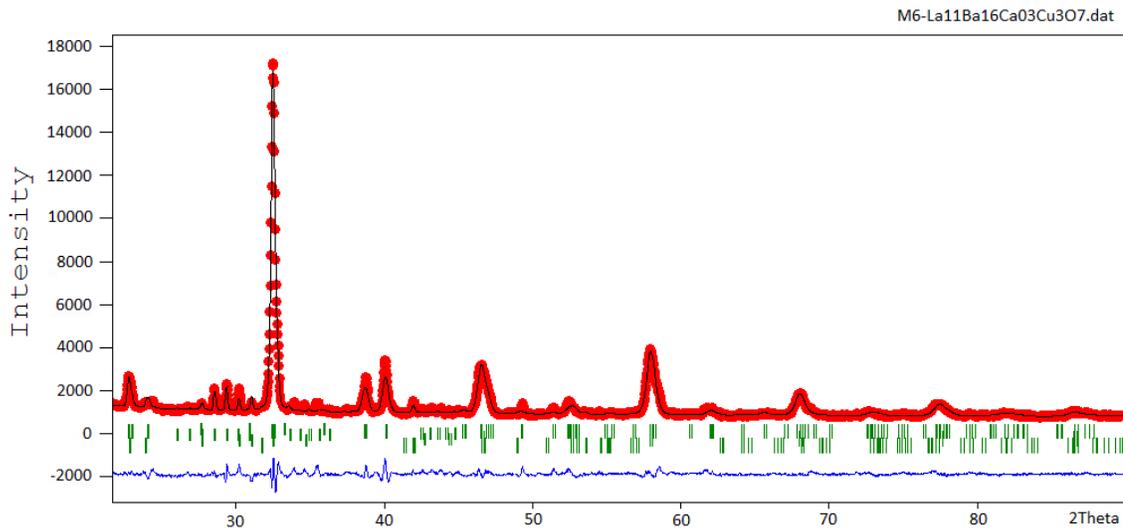


FIGURA 5.12. Refinamiento Rietveld de la muestra $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$.

Los resultados del análisis Rietveld se presentan en la Tabla (5.5), se observan los valores de χ^2 , R_{wp} , R_{exp} , los parámetros de red entre otros. Se observa que la variación de La, Ba y Ca en el sistema no afecta de forma notoria los parámetros de red, lo cual es un indicio de la estabilidad estructural del sistema y de su alta anisotropía planar $a \ll c$. Los parámetros estructurales de los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ no sufren cambios muy notorios y se pudo comprobar que corresponde a una estructura tetragonal con grupo de simetría $P4/mmm$ con $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

<i>Sistema</i>	χ^2	R_{wp}	R_{exp}	a Å	b Å	c Å
$La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	1.50(3)	12.60	8.38	3.889(8)	3.889(8)	11.650(3)
$La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	2.03(6)	16.00	7.86	3.891(8)	3.891(8)	11.634(0)
$La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_7$	2.18(5)	17.20	7.87	3.903(6)	3.903(6)	11.611(2)
$La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	1.65(1)	10.60	6.42	3.887(9)	3.887(9)	11.651(2)
$La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	2.70(2)	16.40	6.07	3.890(0)	3.890(0)	11.668(6)
$La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	1.64(2)	12.40	7.55	3.891(3)	3.891(3)	11.602(9)

TABLA 5.5. Resultados estructurales calculados a partir del análisis Rietveld de los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

5.3.2. Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

De los análisis de las micrografías, y los difractogramas de las mismas, se puede establecer que los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$, presentan una fase superconductor pura; lo cual comprueba las afirmaciones realizadas anteriormente. En las figuras (5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18) se puede observar una representación típica de las características morfológicas de este tipo de muestras [21, 30]. De las imágenes se puede concluir que la fase superconductor se conformó de una manera similar en cada muestra. Igualmente se corroboró que no hubo presencia de impurezas y que estas muestras cumplen con la estequiometría esperada ya que la técnica EDX permitió establecer el porcentaje de los elementos químicos en cada muestra. Tabla (5.6).

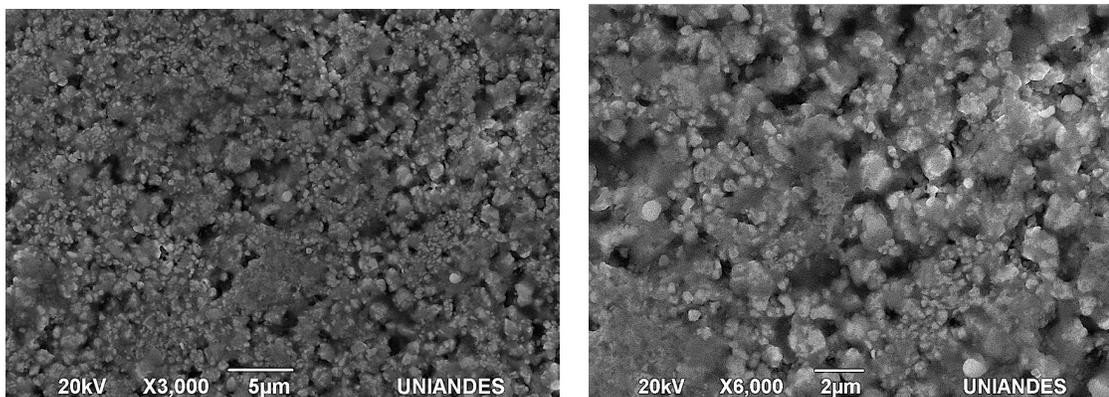
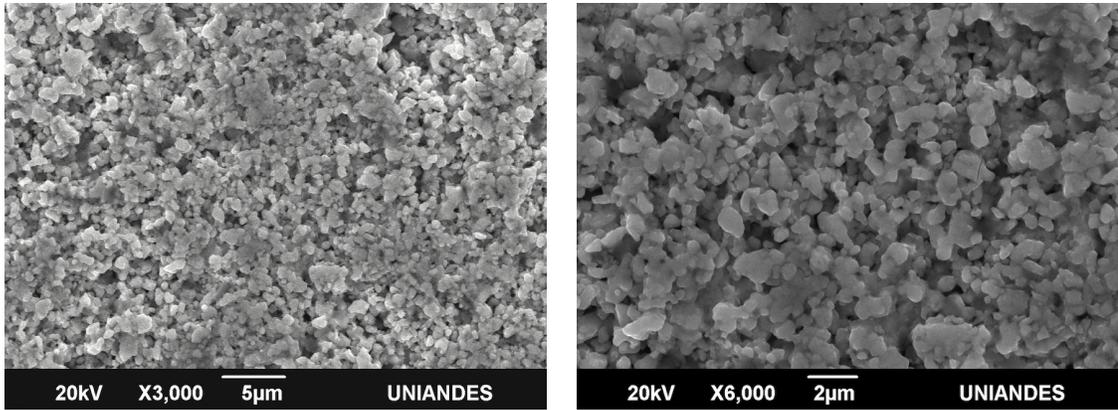
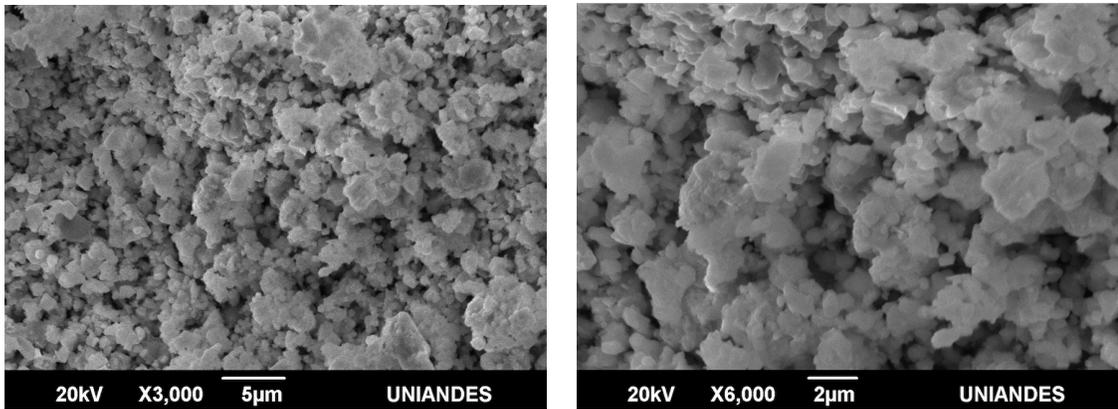
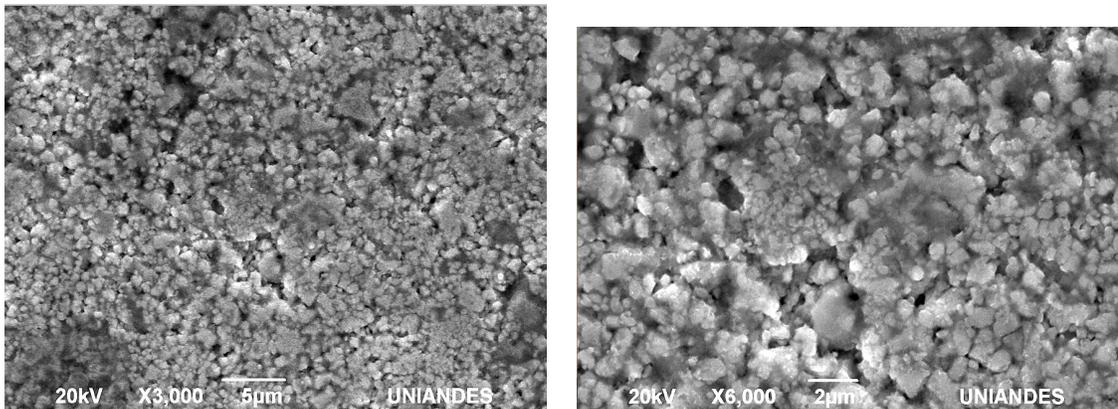
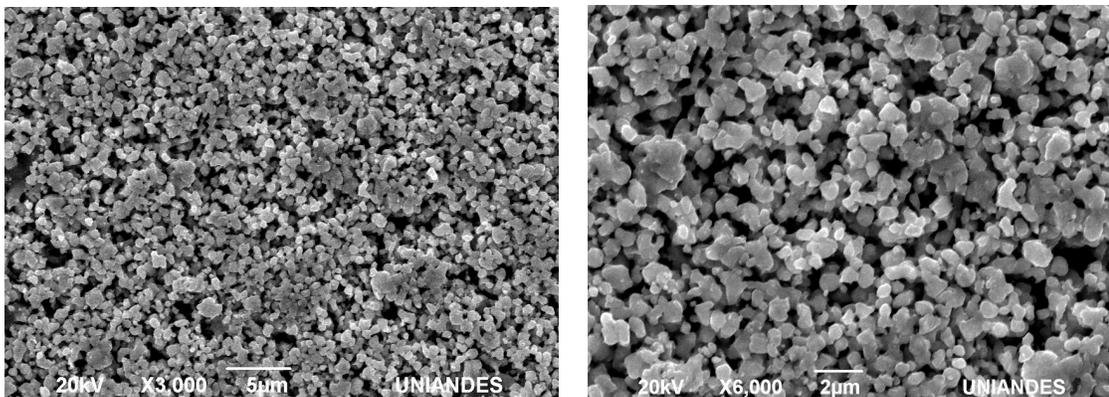
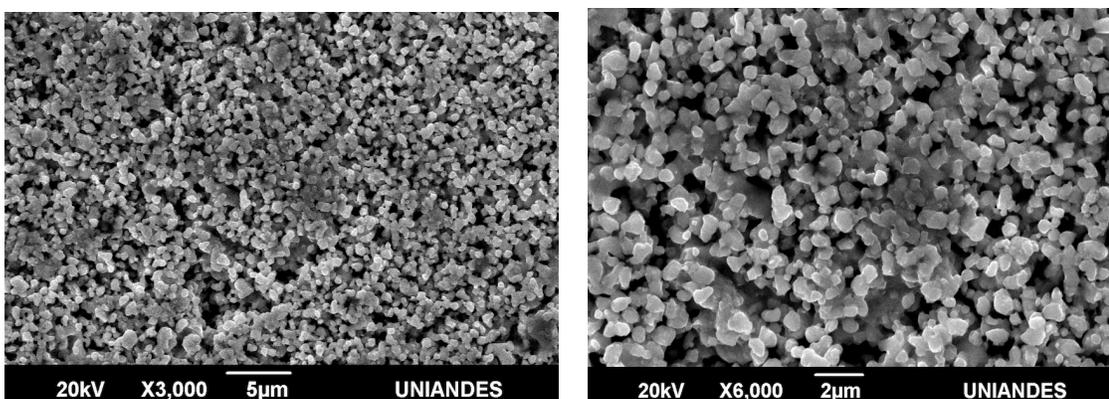


FIGURA 5.13. Micrografías del sistema $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$.

FIGURA 5.14. Micrografías del sistema $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.FIGURA 5.15. Micrografías del sistema $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.FIGURA 5.16. Micrografías del sistema $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$.

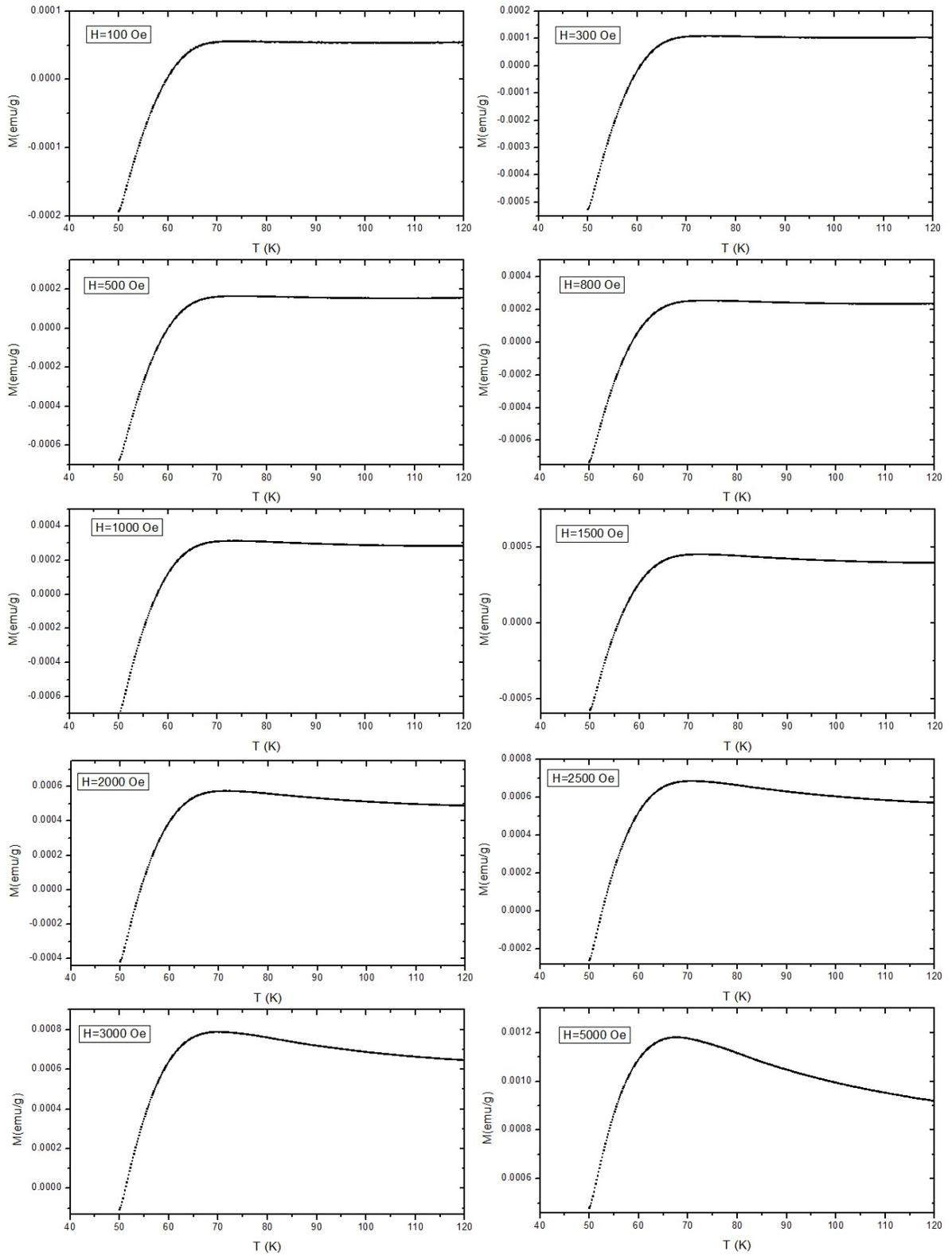
FIGURA 5.17. Micrografías del sistema $La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.FIGURA 5.18. Micrografías del sistema $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$.

Muestra	Sistema	La (%)	Ba (%)	Ca (%)	Cu (%)	O (%)
M2	$La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	7.76	12.16	4.85	22.05	53.19
M1	$La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	6.21	13.63	2.95	18.93	58.28
M6	$La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$	9.64	14.39	1.96	22.43	51.59
M3	$La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	10.27	13.47	3.54	26.27	46.44
M4	$La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	6.91	12.21	2.04	20.39	58.45
M5	$La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	10.59	9.19	2.67	27.49	50.07

TABLA 5.6. Resultados obtenidos a partir de la técnica EDX para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

5.3.3. Resultados Medidas de Magnetización

A las muestras de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ se les aplicó el proceso de medidas de magnetización el cual fue descrito anteriormente. En las figuras (5.19, 5.20, 5.21, 5.22), se presentan las curvas ZFC a diferentes campos magnéticos, estas curvas permitieron obtener los valores de temperatura crítica de las mismas. Los datos obtenidos se encuentran en la tabla (5.7).



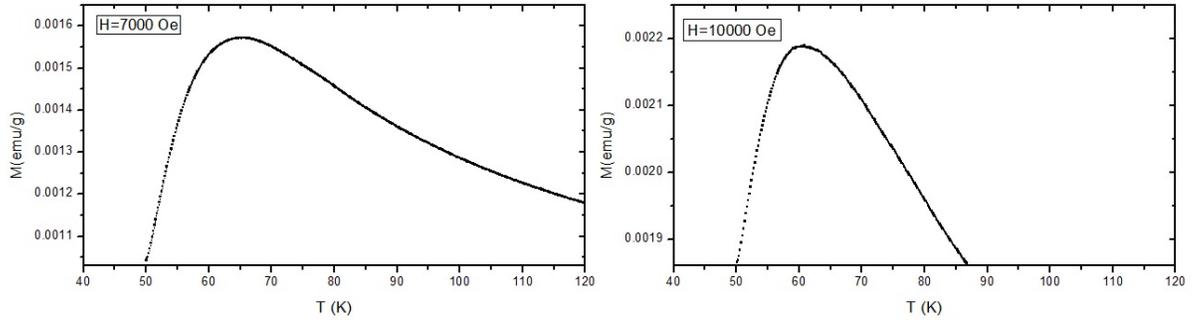
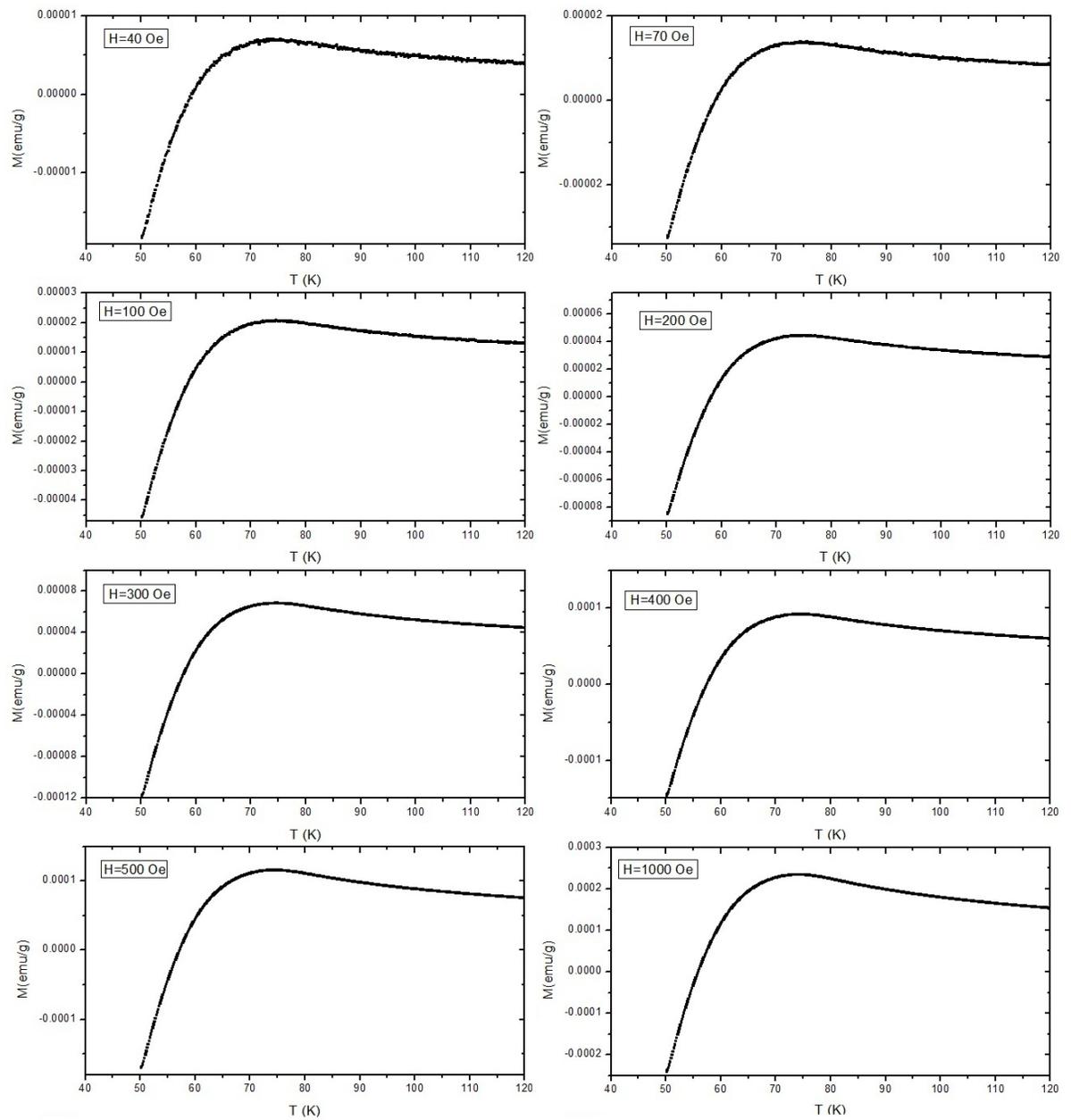


FIGURA 5.19. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$.



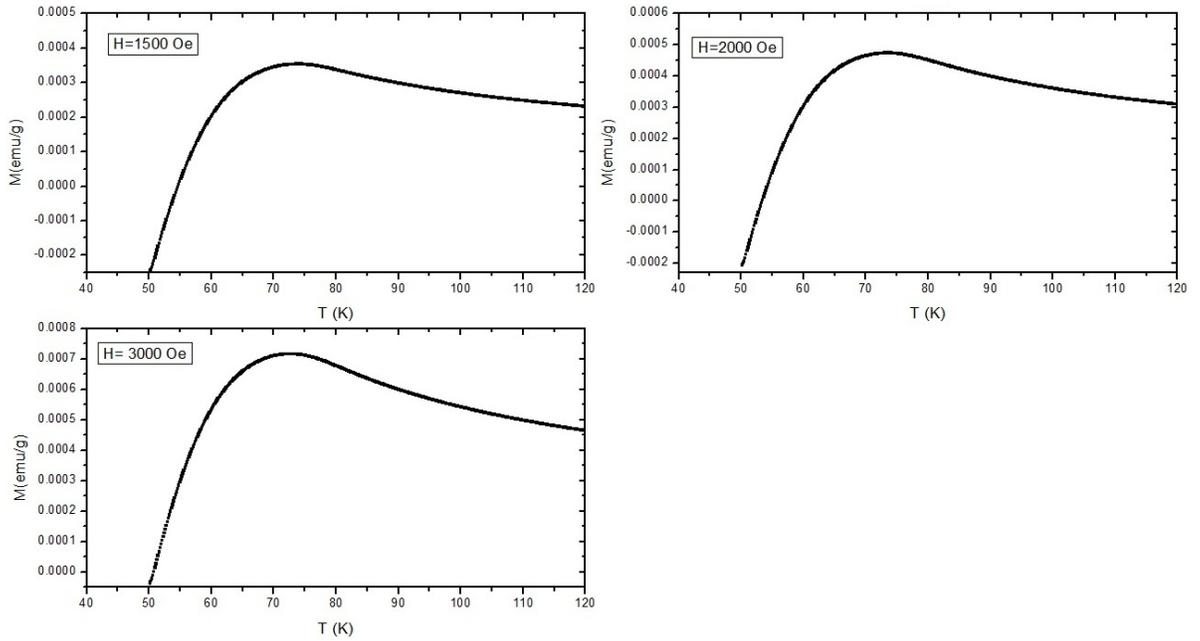
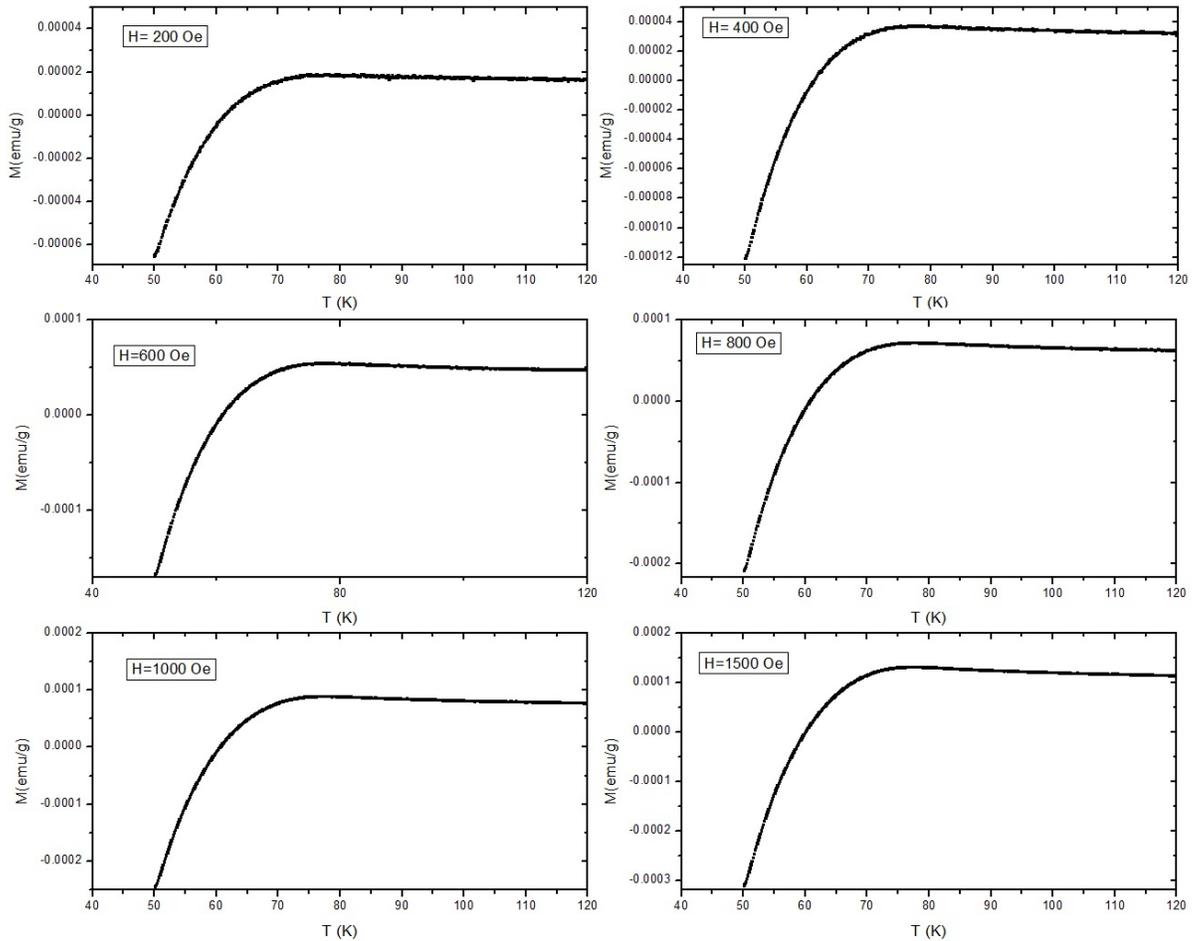


FIGURA 5.20. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.



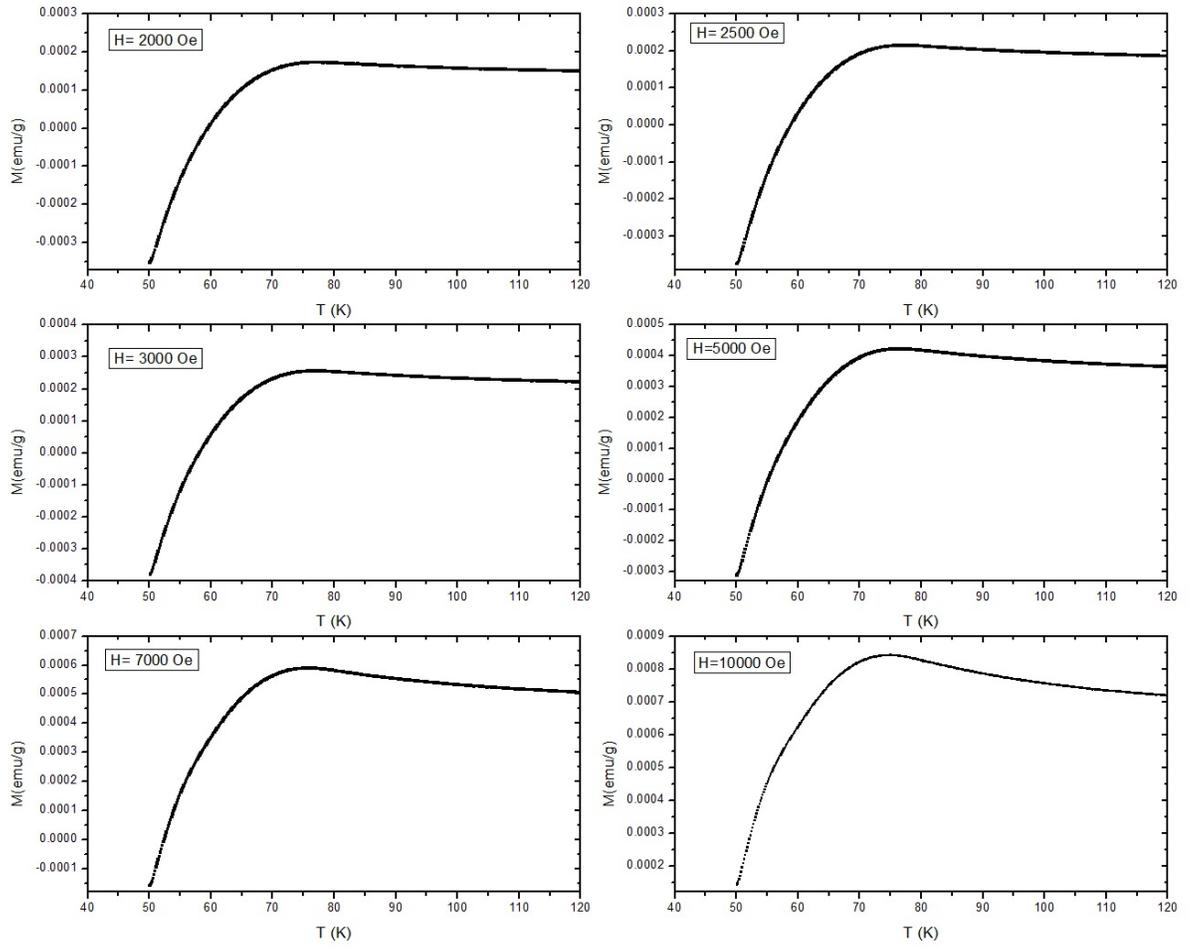
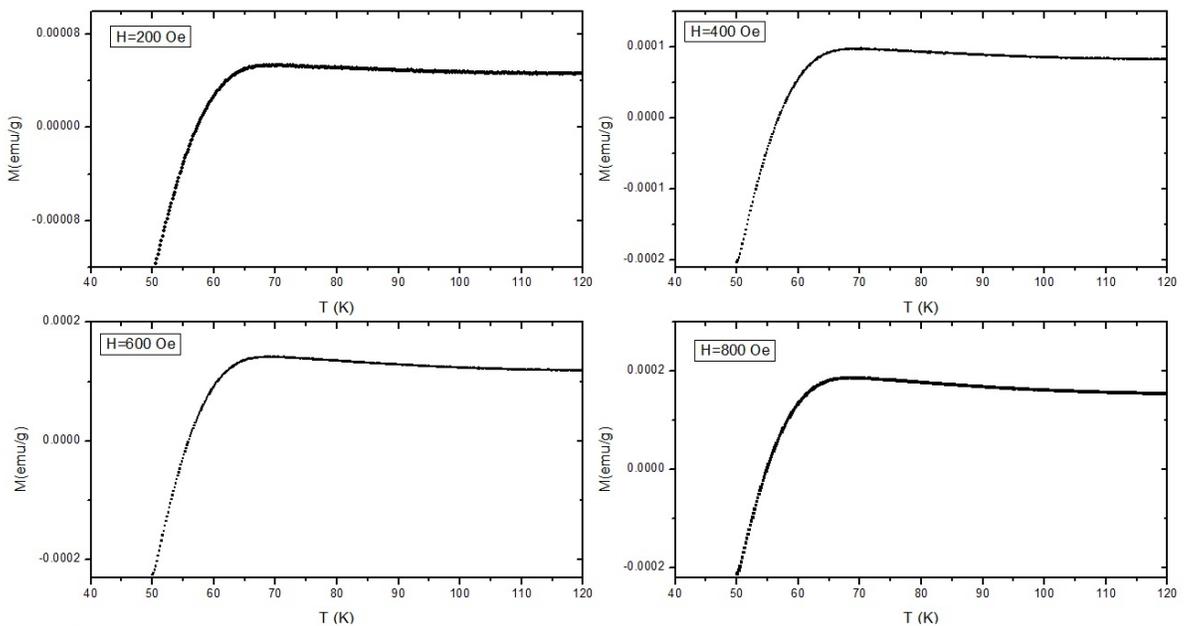
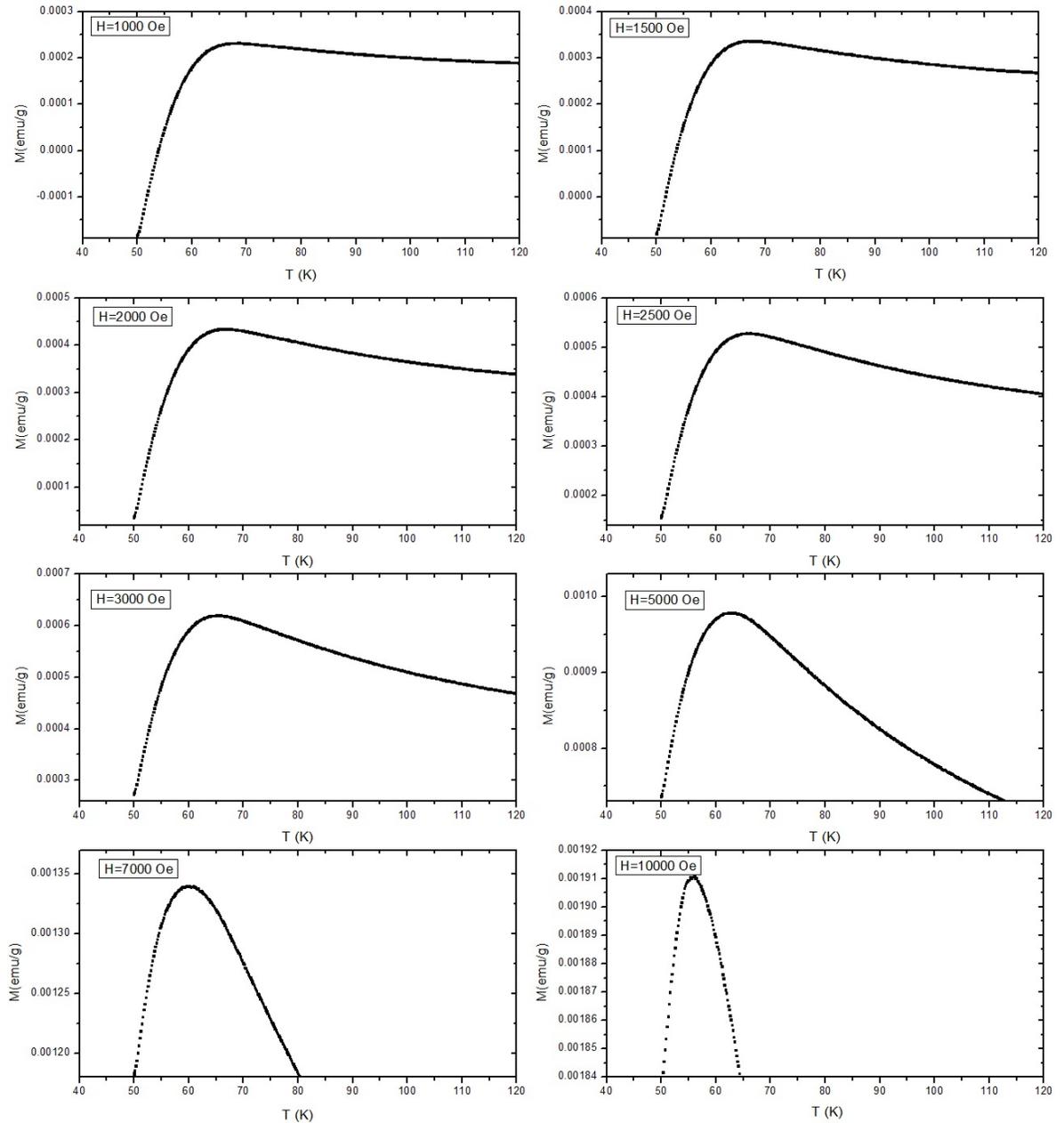


FIGURA 5.21. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$.



FIGURA 5.22. Curvas de Magnetización ZFC para la muestra $La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$.

Muestra	H (Oe)	T_C (K)	Muestra	H (Oe)	T_C (K)
$La_{1.1}Ba_{1.5}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	100	67.40	$La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	40	69.03
	300	66.10		70	68.85
	500	66.22		100	68.64
	800	65.95		200	68.55
	1000	65.46		300	68.21
	1500	65.61		400	67.82
	2000	65.54		500	67.73
	2500	65.37		1000	67.54
	3000	65.35		1500	67.15
	5000	64.77		2000	66.98
	7000	64.05		3000	66.90
	10000	62.24			
$La_{1.2}Ba_{1.4}Ca_{0.4}Cu_3O_z$	200	65.86	$La_{1.2}Ba_{1.3}Ca_{0.5}Cu_3O_z$	200	65.90
	400	64.72		400	65.26
	600	64.54		600	65.01
	800	64.86		800	64.86
	1000	63.95		1000	64.74
	1500	64.24		1500	64.65
	2000	64.07		2000	64.42
	2500	63.45		2500	64.32
	3000	63.36		3000	64.18
	5000	62.03		5000	63.41
	7000	61.84		7000	62.18
	10000	59.47		10000	61.60

TABLA 5.7. Temperatura crítica para los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ en presencia de campo magnético.

De la Tabla (5.7) y del comportamiento observado en las figuras (5.19, 5.20, 5.21, 5.22), se puede inferir que las muestras preparadas del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ presentan el comportamiento típico de un superconductor de alta temperatura crítica, en especial para superconductores de alta anisotropía planar como lo es el caso del sistema CLBCO, se analiza que a medida que aumenta el campo magnético aplicado, la temperatura crítica disminuye; lo anterior se puede corroborar en la figura (5.23). Otros autores [1, 4, 21, 30] presentan características similares a las reportadas en este trabajo de los superconductores estudiados.

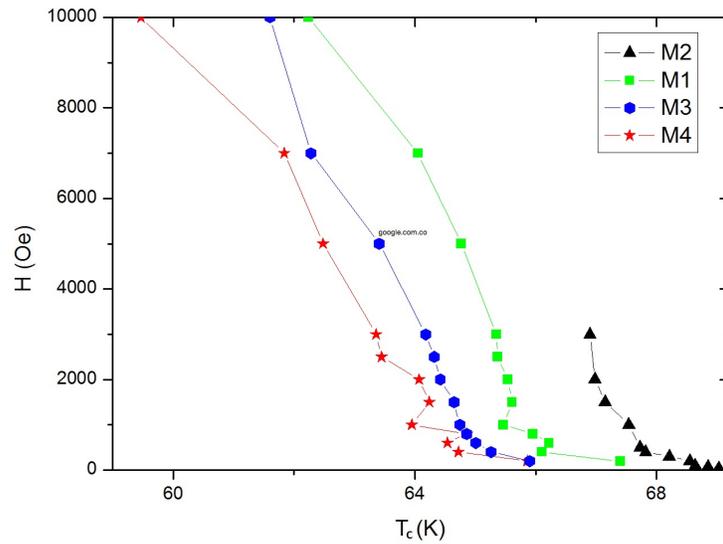


FIGURA 5.23. Campo magnético en función de la temperatura crítica para los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

En la figura (5.24) se representa la T_C *Vs* x , se evidencia que al variar los parámetros x e y del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ se presenta un cambio en la temperatura crítica; comparando con otros autores [1, 3, 4], con los resultados obtenidos se ve claramente se ve claramente como la T_C crece con el incremento de x e y .

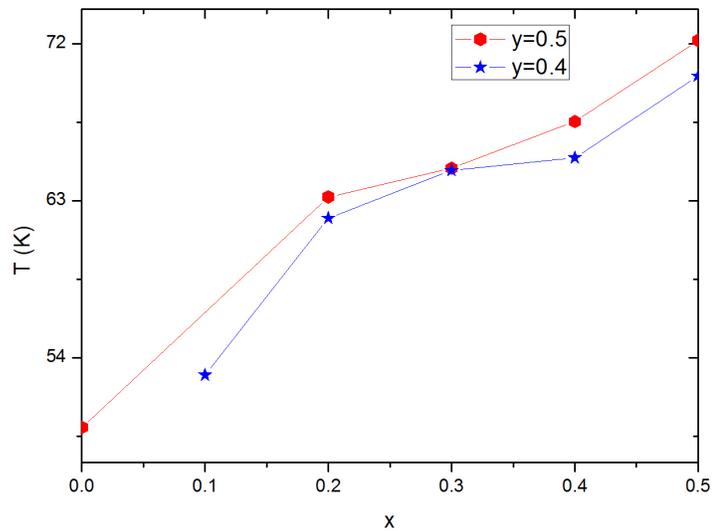


FIGURA 5.24. Parámetro x en función de la temperatura crítica para $y = 0.5$ y $y = 0.4$ para el sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$.

Conclusiones

Se produjeron producir las muestras del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ por el método de reacción de estado sólido, corroborando a partir de los análisis de Rayos X las características estructurales esperadas propuesta por West.

El refinamiento Rietveld de las medidas de Difracción de rayos X, así como las de microscopía electrónica de barrido permitieron inferir que las muestras producidas del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ son efectivamente de fase pura, la única muestra que presenta picos de impureza que no corresponden a la estructura ideal es el sistema $La_{1.1}Ba_{1.6}Ca_{0.3}Cu_3O_z$. Las fases minoritarias fueron determinadas a partir del software DRXwin y RunCreafit, estableciendo que las impurezas presentes corresponden a fases minoritarias de Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$.

Todas las muestras corresponden a una estructura tetragonal con grupo espacial P4/mmm. Los resultados permitieron establecer que los sistemas de $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$, se ajustan a los parámetros estructurales, corroborando su alta anisotropía planar.

El comportamiento superconductor del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$, se analizó a partir de medidas de magnetización, en las que se calcularon temperaturas críticas que oscilan entre 68 K y 65 K para los sistemas $La_{1.1}Ba_{1.4}Ca_{0.5}Cu_3O_z$ y $La_{1.3}Ba_{1.2}Ca_{0.5}Cu_3O_z$ respectivamente, se evidencia que al aumentar el campo magnético aplicado, la temperatura crítica decrece.

Al variar los parámetros x e y del sistema $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ la temperatura crítica cambia; los resultados obtenidos en este trabajo muestran que al aumentar los parámetros x e y , la temperatura crítica crece.

Referencias

- [1] J.M.S Skakle and A.R. *Superconductin $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ Solid Solution(i) Phase diagram cation stoichiometry an T_c data.* Physica C, 220, 187-194 (1994).
- [2] J.M.S Skakle and A.R. *Superconductin $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$ Solid Solution(ii) Oxygen Content and Crystal Structure.* Physica C, 227, 336-342 (1994).
- [3] I. Supelano, A. Sarmiento Santos, C. A. Parra Vargas, D. Landínez, J. Roa, *Ciencia en Desarrollo* vol. 4 N. 2, pp 27-32 Diciembre (2013).
- [4] C.A. Parra Vargas, J.L. Pimentel Jr., P. Pureur, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, *Behavior of the irreversibility line in the new superconductor $La_{1.5-x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$* Physica B, (2012).
- [5] Boudali, A. *First - principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of $SrTiO_3$ perovskite cubic.* Physics Letters A, 373(8-9): p. 879- 884 (2009).
- [6] V. M. Goldschmidt, B.T. Lunde G and W. H. Zacharias, *Geochemical distribution law of the elements.* S.N.V. Akad. Vol. 1. 117 (1926).
- [7] J. J. Sholtz, E. N. Vn Einige, R. J. Wijngaaden, R. Griessen, D. M. de Leeuw, *Physica C*, vol. 198, pp. 231-236, Agosto (1996).
- [8] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J.D., Ott, H.R. *Nature*, 365, 56 (1993).
- [9] H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* 120b, 122b, 124c (1911).
- [10] De Haas W.J., Voogd J. *The influence of magnetic fields on superconductors.* *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, V.19, 9-20 (1930).
- [11] Rjabinin, J. N. and Schubnikow, L.W. *Magnetic properties and critical currents of superconducting alloys.* *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, vol .7, 122-125. (1935).
- [12] A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 32, 1142 (1957).
- [13] W. H. Kleiner, L. M. Roth y S. H. Autler, *Phys. Rev.* 133, A1226 (1964).
- [14] J. R Peña, *Teoría Fenomenológica y Microscópica de la Superconductividad* (2010).
- [15] Ostermann Fernanda, Pureur Paulo. *Superconductividade.* Editora Livraria da Física. Sociedades brasileira de Física. Sao Paulo, 1ª edicao, (2005).

-
- [16] Charles P. Poole, Horacio A. Farach and Richard J. Creswick *Superconductivity*. Academic Press. (1995).
- [17] Cuervo. J, Roa. J. *Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estannato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃*. Bogota : Universidad Nacional de Colombia, (2011).
- [18] VL Ginzburg y LD Landau. *Revista sobre física experimental y teórica.*, 1064. (1950).
- [19] Poole. C, Farach. H, Creswick. R. *Superconductivity*. San Diego, USA. : Elsevier Academic Press, (2007).
- [20] Cooper, Leon N. *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*. Phys. Rev. 104, 1189 - 1190 (1956).
- [21] Petrucio Barrozo, *Propiedades Estructurais, Microestruturais e Supercondutoras Ca_{0.5}LaBa_{1.5}[(CuO)_{1-x}(MS)_x]₃O_{4-δ} com M=Zn e Ni*. (2004).
- [22] S.N. Ruddlesden, P. Popper. *The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure*. Acta Cryst. (1958).
- [23] Koshy, J. Thomas J. K, Kurian. J. *superconducting YBCO and YBCO - Ag thick films [T=92K] by dic coating on GdBa₂HfO_{5.5}, a new perovskites ceramic substrates*. Superconductor Sci Technology, (1995).
- [24] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy *The perovskite structures a review of its role in ceramics science and technology*. Material Research Innocation, 3-26 (2000).
- [25] J. C. González y A. Bustamante *Estado normal del superconductor [Y_{1-x}Ba_x](BaSr)Cu_{3-y}(PO₄)_yO_z*. Revista de Investigación de Física, 2 (2013).
- [26] W.T. Fu, H.W. Zandbergen, C. J. Vanderbeek, L. J. Dejongh, Physica C 156,133 (1988).
- [27] D.M. De Leeuw, C.A.H.A. Mutsaers, H.A.M Van Hal, H. Verweij, A.H. Carim, H.C.A. Smoorenburg, Physica C 156,126 (1988).
- [28] C. Dong, J. K. Liang, G. C. Che, S. S. Xie, Z. X. Zhao, Q. S. Yang, Y. M. Ni and G. R. Liu, Phys. Rev. B 37, 5192 (1998).
- [29] Michel Cyrot, Davor Pavuna. *Introduction to superconductivity and high-T_c materials*. Word Scientific Publishing (1992).
- [30] Carlos A. Parra, *Fluctuaciones en las propiedades Magnéticas y de Magnetotransporte de superconductores de alta temperatura crítica*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional, (2010).
- [31] Ciencia de materiales: *Selección y diseño*. Peason Educación México, (2001).
- [32] C. Torron, A. Diaz, J. Jegoudez, A. Pomar, M. V. Ramallo, A. Revcolevschi J. A. Veira and Felix Vidal. Physica C 212, 440 (1993).
- [33] Inorganic Crystal Structure database.
- [34] V. Esteve *El metodo de Rietved*. Castello de la Plana: Universitat Jaume I., (2006).

-
- [35] H.M. Rietveld, J.Appl. V. Cryst. 2, 69. (1969).
- [36] L.B. McCusker, R.B. Dreele, D.E. Cox, D. Louer and P. Scardi. J. Appl. Cryst. 32, 36. (1999).
- [37] Dykstra. M. *Biological electron Microscopy: theory, techniques and troubles hacting*. (1992).
- [38] Clarke, John. *SQUIDS*. Scientific American 271, August (1994).
- [39] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer. *Physics of the magnetism and magnetics materials*. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003).
- [40] A.sarmiento Santos, J. Roa Rojas, D. Martínez, E. Vera, C.A. Parra Vargas, U. Fuentes Guerrero *An Approach of the Sintering YBa₂Cu₃O_{7-δ}*. Springer, (2012).
- [41] Mott, N F. *Metal Insulator Transicion*. London UK : British Library, Taylor and Francis, (1990).
- [42] Müller, K. A , Takashige, M., and Bednorz, J. G., Phys. Rev. Lett. 58, 1143 (1987).
- [43] M.P Fisher, Phys. Rev. Lett. 62,1415 (1989); Fisher, D. S., Fisher, M. P., D. A ,Phys. Rev. B 43, 130 (1991).
- [44] Esteban F. Righi, Santiago A. Grigera, Gladys Nieva, and Francisco de la Cruz: *Vortex phase coherence along the c axis in the YbaCuO* Superconductivity Review (to be published). Centro Atómico de Barriloché, Argentina (1995).
- [45] Yeshurun, Y. and Malozemoff, A P., Phys. Rev. Lett. 60, 2202 (1988).
- [46] E. Altshuler : *Histéresis, relajación y otros fenómenos asociados a la captura de flujo magnético en superconductores cerámicos*. Tesis de Doctorado, Universidad de la Habana, (1994).
- [47] C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 250 1964 Rev. Mod. Phys. 36, 31 (1962).
- [48] Luis E. Flores Fernández, *Sistema de Medición de la Línea de Irreversibilidad en Superconductores de Alta Tc*. (1999).
- [49] Terry P. Orlando, Kevin A. Delin. *Foundations of applied Superconductivity*. Adinson-Wesley Publishing Company, inc. (1991).
- [50] Soshin Chikazumi *Physics of Ferromagnetism*. Capitulo 1. (1997).
- [51] Ortiz Diaz, Omar. *Ordenamiento estructural estabilidad química y analisis del efecto percolativo en compositos de pervoskita compleja*. Bogota : Universidad Nacional de Colombia, Depto de Física. (2003).
- [52] DuMond, J W M. *Theory of the Use of More Than two Succesive X-Ray Crystal Reflections to Obtain Increased Resolving Power*. Phys. Rev. B, pp. 872. (1937).
- [53] T. Wada, N. Suzuki, A.Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura. S. Uchida and S. Tanaka. Phys. Rev B 39, 9126 (1989).
- [54] T Yagi, M. Domon, Y, Okajima, K. Yamaya, Physica C 173, 453, (1991).

-
- [55] Dietrich Stauffer, Amnon Aharony. *Introduction to Percolation Theory*. Londres. UK : Taylor and Francis, (2003).
- [56] White, Robert. *Quantum Theory of Magnetism*. Pittsburg : Springer, 7. (1970).