

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN CAMPO 1

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CERÁMICOS
SUPERCONDUCTORES $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ ”**

T E S I S:
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :
QUÍMICO
P R E S E N T A:

CARLOS RAMÓN GUTIÉRREZ TAPIA

ASESORA : DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio.

Por su paciencia, entusiasmo e invaluable orientación en la realización del presente trabajo.

A la MC. Ana Maria Velásquez Sánchez, MC. Yolanda Marina Vargas, Dr. Alejandro Solano Peralta y al MI. José Frías Flores.

Por haberse tomado el tiempo de revisar el presente trabajo y los atinados comentarios que hicieron sobre el mismo.

Al Lab. De Mag. Del I. De F.

Por la ayuda prestada para la realización de las mediciones de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas.

Al proyecto PAPIME EN104704

A la UNAM en especial a la FES-C1

DEDICATORIAS

“Los dioses ponen en el corazón de los hombres sueños, deseos, aspiraciones a menudo más grandes que ellos mismos. La grandeza de un hombre corresponde a la desproporción dolorosa entre la meta que se propone y las fuerzas que la naturaleza le han concedido en el momento”.

Alejandro Magno

A mis padres

Si tuve la fortuna de alcanzar algo tan alto, solamente se debe a que me apoye en hombros de gigantes. Gracias.

A mi hermana

Quién me enseñó que muchos son los que quieren sin esfuerzo, y muy pocos los que luchan y triunfan.

A mis abuelitos, tíos y primos

Que con su cariño y confianza siempre estuvieron apoyándome en todo momento .

A mi tío Francisco Barcenas

Que creyó y confió en que podía lograr esta meta y que siempre estuvo con cariño brindándome su apoyo y consejos.

A Oscar Toledo

Un hermano puede no ser amigo; pero un amigo será siempre un hermano.

A mis amigos

David Guzmán, Alberto Sandoval, Arturo García, Hugo L.

Vikes, Maribel Mayen y Norma Gil

Nadie que tiene verdaderos amigos sabe que es la soledad, aun cuando tenga el mundo en contra. Gracias por su amistad.

GRACIAS.

ÍNDICE

OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

Pág.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

| | | |
|-----|-------------------------|----|
| 1.1 | Historia | 1 |
| 1.2 | Estructuras Cristalinas | 4 |
| 1.3 | Defectos Cristalinos | 8 |
| 1.4 | Soluciones Sólidas | 10 |

CAPÍTULO II SUPERCONDUCTIVIDAD

| | | |
|-------|---------------------------------------|----|
| 2.1 | Superconductividad | 11 |
| 2.2 | Clasificación de los superconductores | 14 |
| 2.2.1 | Tipo I | 17 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.2.2 | Tipo II | 18 |
| 2.3 | Teorías de Superconductividad | 19 |
| 2.3.1 | Teoría London | 19 |
| 2.3.2 | Teoría Ginzburg-Landau | 20 |
| 2.3.3 | Modelo BCS | 22 |
| 2.4 | Aplicaciones de los superconductores | 27 |
| 2.4.1 | Imanes Superconductores | 28 |
| 2.4.1.1 | Aceleradores de Partículas | 28 |
| 2.4.1.2 | Levitación de Trenes | 29 |
| 2.4.1.3 | Conductores | 31 |
| 2.4.1.4 | Imágenes por Resonancia Magnética | 32 |
| 2.4.1.5 | Separación Magnética | 33 |
| 2.4.2 | Uniones Josephson y SQUIDs | 34 |
| 2.4.2.1 | Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuantica “squid”. | 36 |
| 2.5 | Métodos de preparación de superconductores | 37 |
| 2.5.1 | Métodos cerámicos | 37 |
| 2.5.2 | Síntesis en Horno de Micro-ondas | 38 |
| 2.5.3 | Método del Sol Gel | 38 |
| 2.5.4 | Método del Precursor | 39 |
| 2.5.5 | Métodos Hidrotermales | 39 |
| 2.6 | Técnicas de caracterización | 39 |
| 2.6.1 | Difracción de Rayos X (XRD) | 39 |
| 2.6.2 | Magnetoquímica | 48 |

| | | |
|---|--|----|
| 2.6.3 | Susceptibilidad magnética | 48 |
| 2.6.3.1 | Diamagnetismo | 49 |
| 2.6.3.2 | Paramagnetismo Ley de Curie | 49 |
| 2.6.3.3 | Ferromagnetismo | 51 |
| 2.6.3.4 | Antiferromagnetismo | 52 |
| CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL | | |
| 3.1 | Síntesis | 54 |
| 3.1.1 | Equipo, Material y Reactivos | 54 |
| 3.1.2 | Metodología | 55 |
| 3.1.3 | Reacciones Químicas | 56 |
| 3.1.4 | Preparación del Compuesto | 56 |
| CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | 59 |
| 4.1 | $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ | 59 |
| 4.2 | $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ | 66 |
| CONCLUSIONES | | 73 |
| REFERENCIAS | | 74 |

INTRODUCCIÓN

Los cerámicos superconductores se descubrieron en 1957 siendo uno de los pioneros el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (1, 2, 3) cuya temperatura de transición es de 180.15°C posterior a este se descubrieron los de Nb, NbSn, NbGe y los más recientes HgBaCaCuO, TlBaCaCuO BiSrCaCuO cuyas temperaturas oscilan entre -150 y -109°C .

Sus aplicaciones son muy variadas y van desde generación, almacenamiento y transmisión de energía eléctrica, aplicaciones en equipos de médicos, equipos de cómputo mas veloces, aceleradores de partículas hasta en levitación de trenes como es el maglev utilizado en Alemania y Gran Bretaña.

En este trabajo se estudiaron los sistemas $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ y $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$. Se determinaron sus procesos de síntesis y caracterización, se prepararon a partir de reacciones en estado sólido y se caracterizaron mediante difracción de rayos X y mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Es un trabajo importante y novedoso ya que de la fase no estequiometrica de $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ existen pocas publicaciones en la literatura.

CAPITULO I ANTECEDENTES

1.1 HISTORIA

La superconductividad está íntimamente ligada al interés de los físicos del siglo XIX por licuar los gases conocidos en aquel tiempo, como la mayoría de los gases solo podían licuarse a temperaturas por debajo de 0°C esto permitiría el estudio de los materiales a temperaturas muy bajas. La técnica de la licuefacción que había descubierto en 1845 Michael Faraday [18], y perfeccionado durante 23 años no resultaba útil con el helio (He), hidrógeno (H₂), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), óxido nítrico (NO) ni con el aire.

Fue hasta 1877 que el francés Luis Cailletet [18] pudo licuar el oxígeno (90.2 °K,-182.96 °C) y realizar descubrimientos para poder licuar el aire que dieron lugar al método para poder licuar el helio. En este mismo año pero con un método diferente, el suizo Raoul Pictet [18] llevó a cabo la licuefacción de oxígeno. En 1898, James Dewar logró licuar hidrógeno a 20.8K,(-273.16°C).

Diez años después, en 1908, el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes [1, 13, 18,] obtuvo helio líquido con un punto de ebullición de 4.22 K, con este descubrimiento pudo disponer de un baño térmico a bajas temperaturas (cerca al cero absoluto -273.15°C) y se dispuso a investigar las propiedades de la materia a esas temperaturas, seleccionó para su investigación la resistividad eléctrica de los metales lo cual lo llevó a descubrir en 1911 lo que hoy en día se conoce como superconductividad, al observar que el mercurio no presentaba resistencia eléctrica por debajo de 4.2K (-269 °C), lo cual lo llevó a recibir el premio Nobel de física en 1913.

El fenómeno se empezó a entender hasta 1933 cuando los alemanes K. W. Meissner y R. Ochsenfeld [1] detectaron un diamagnetismo en un superconductor. Sin embargo, los principios físicos de la superconductividad no se comprendieron hasta 1957 cuando los físicos estadounidenses J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer propusieron una teoría, que ahora se conoce como teoría BCS [8, 23] por las iniciales de sus apellidos, y por la que recibieron el Premio Nobel de Física en 1972. Esta teoría explica satisfactoriamente la superconducción a altas temperaturas en los metales, pero no en los materiales cerámicos.

Las investigaciones continuaron en buscar como subir más y más la temperatura de transición*, utilizando aleaciones de metales principalmente. En la década de los 80 se experimentaron con mezclas de niobio / estaño y niobio / titanio que permitieron llevar a cabo las primeras aplicaciones comerciales de la superconductividad con el compuesto denominado A-15, Nb_3Sn [3].

En 1962, el físico británico Brian Josephson [30] estudió la naturaleza cuántica de la superconductividad y predijo la existencia de oscilaciones en la corriente eléctrica que fluye a través de dos superconductores separados por una delgada capa aislante en un campo eléctrico o magnético. Este fenómeno, conocido como efecto Josephson le dio el premio Nobel en 1973.

Los avances en el estudio teórico de los superconductores, a finales de 1969, se recopilaron en dos volúmenes denominados “superconductivity” [21].

* Temperatura en la cual el material pierde su estado superconductor también llamada temperatura de Curie en honor a Pierre Curie.

En diciembre de 1985, Muller y Bednorz [5] (ganadores del Nobel de Física en 1987) describieron una nueva cerámica, un óxido de bario / lantano / cobre en la que la superconductividad aparecía a una temperatura de 35K, casi el doble de lo que se había conseguido hasta entonces, y el 17 de abril de 1986 escriben un breve artículo titulado "Posible Superconductividad a Alta Temperatura en el Sistema Ba-La-CuO" y en 1987 Maw-Kuen Wu y Paul C. W. Chu [12, 24] descubrieron una cerámica de óxido de ytrio, bario y cobre (YBCO) que era superconductora a 93K. Esto significaba que estos materiales podían refrigerarse con nitrógeno líquido a una temperatura de 77K y presentar el fenómeno de superconductividad.

Un año después Chu en Houston y Maeda [1] en Japón descubren independientemente, un nuevo óxido superconductor que contiene Bismuto, Estroncio, Calcio y Cobre (llamado "BiSCCO") con temperatura crítica de 110K. No habían transcurrido un par de semanas cuando Allen Hermann de la Universidad de Arkansas, anuncia el descubrimiento del compuesto cerámico de Talio-Bario-Calcio-Cobre-Oxígeno (llamado "TIBCCO") con una temperatura crítica de 125K.

En Abril de 1993, los investigadores S. Putilin, E. Antipov, O. Chmaissem y M. Marezio anuncian en la revista *Nature* un nuevo superconductor con temperatura crítica aún más elevada, 133K, lo que constituye el "record" vigente en condiciones normales. Se trata de un compuesto cerámico con base en mercurio (Hg), acompañado de bario, calcio, cobre y oxígeno. El sistema se llama "HgBCCO" y forma una quinta familia de óxidos de cobre superconductores.

En la actualidad existen cientos de compuestos [1] superconductores con propiedades notables. Aparte de sus elevadas temperaturas de transición, muy

superiores a las tradicionales, admiten enormes campos magnéticos en su interior sin perder su capacidad superconductor y son capaces de conducir intensas corrientes eléctricas a temperaturas de nitrógeno líquido. Lamentablemente son mecánicamente frágiles y difíciles de modelar, de modo que en la actualidad se hacen grandes esfuerzos por fabricar con ellos alambres superconductores que permitan construir electroimanes aún más poderosos que los de aleaciones de Niobio. De hecho, algunas compañías ya han sacado al mercado cables de alta potencia formados por cintas trenzadas de BSCCO, refrigerados con nitrógeno líquido en su interior, que conducen miles de amperes a alto voltaje.

1.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

La estructura de un material sólido es un factor determinante para sus propiedades física y químicas. Los materiales están formados por átomos, estos pueden estar dispuestos en forma ordenada regular y repetitiva, conformando lo que se conoce como *estructura cristalina* [30,31]. Cuando el mismo orden continua a través de todo el espacio, se le denomina material cristalino, si el orden esta dado solo por regiones se habla de un material policristalino.

Para caracterizar el ordenamiento de los átomos es necesario determinar una unidad estructural que se repita regularmente, en la figura 1.1 se muestra un ordenamiento plano de los átomos y tres unidades estructurales diferentes que lo forman.

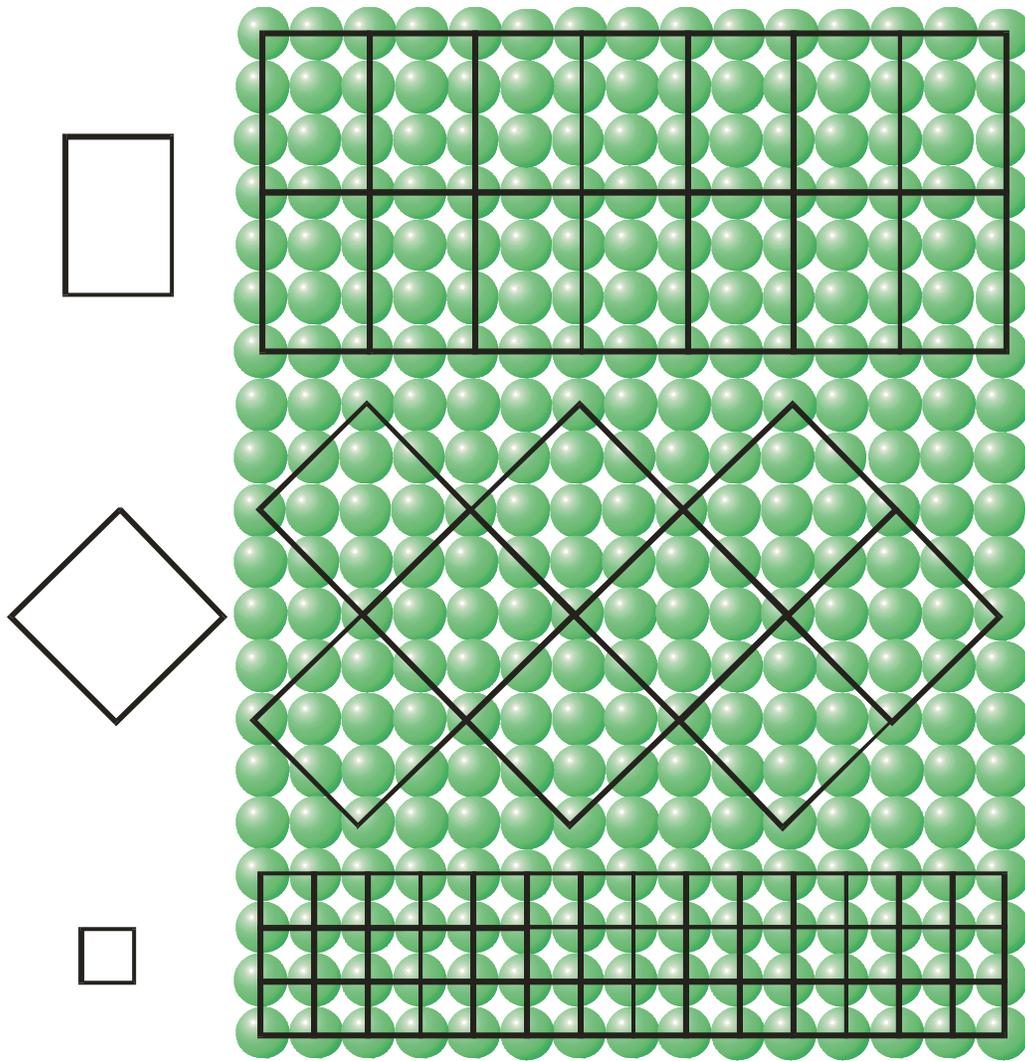


Figura 1.1 Ordenamiento plano de átomos y tres unidades estructurales diferentes que lo forman

El criterio para la selección de una de ellas es el tomar como unidad estructural representativa, aquella estructura mas simple, llamada celda unitaria, la cual se define como el poliedro más simple que compone la estructura de un cristal. La geometría de esta celda está representada en la figura 1.2 en donde se señalan los parámetros que definen a la celda: longitudes de las aristas (a , b y c) y ángulos (α , β y γ) formados entre las aristas en los puntos de intersección de las mismas. Estos parámetros son conocidos como *parámetros de red*.

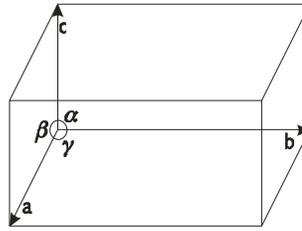


Figura 1.2 Geometría de una celda unitaria

Existen siete tipos de celdas unitarias posibles conocidos como sistemas cristalinos los cuales se presentan en la figura 1.3 que pueden llenar todo el espacio sin dejar huecos.

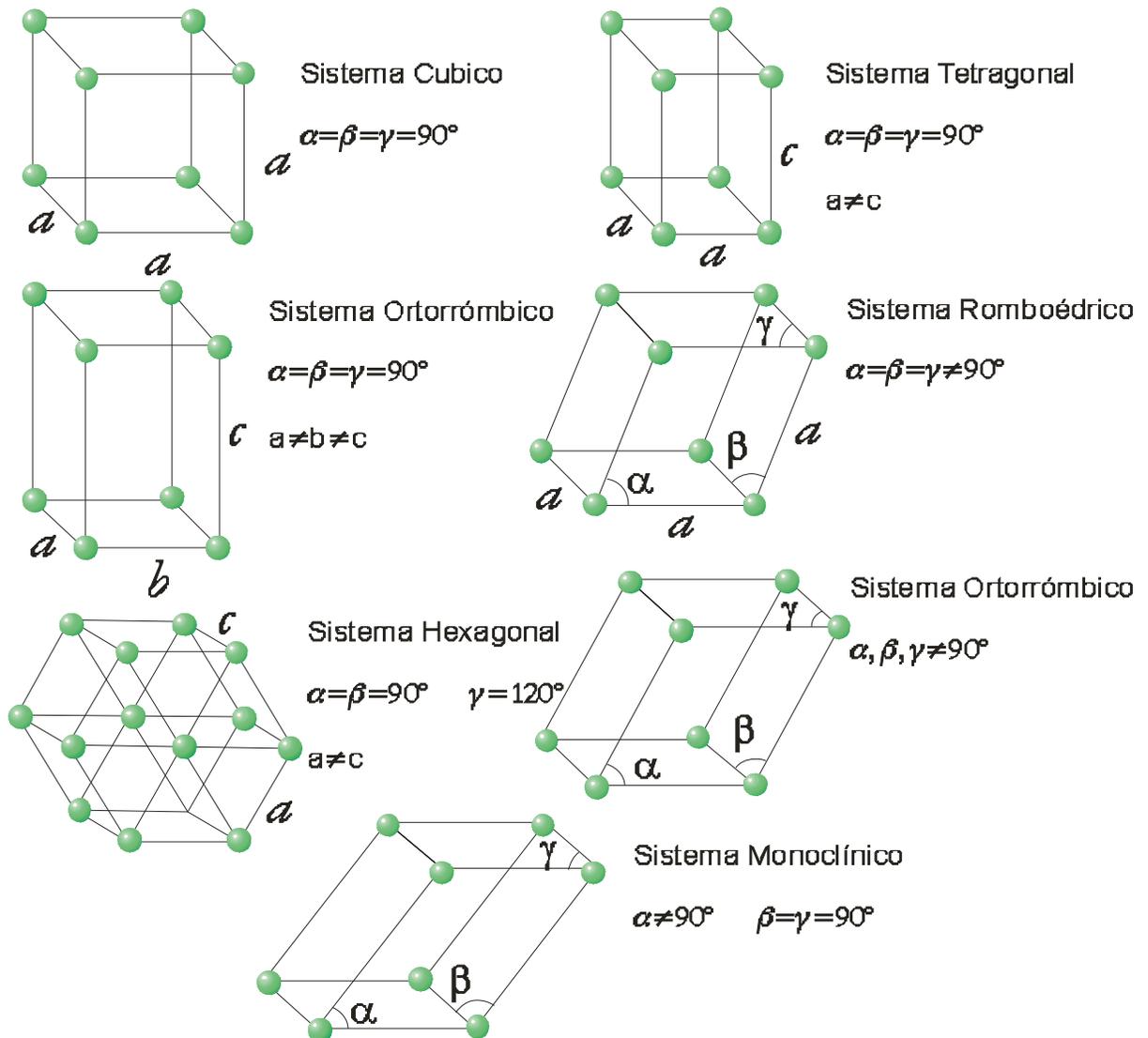
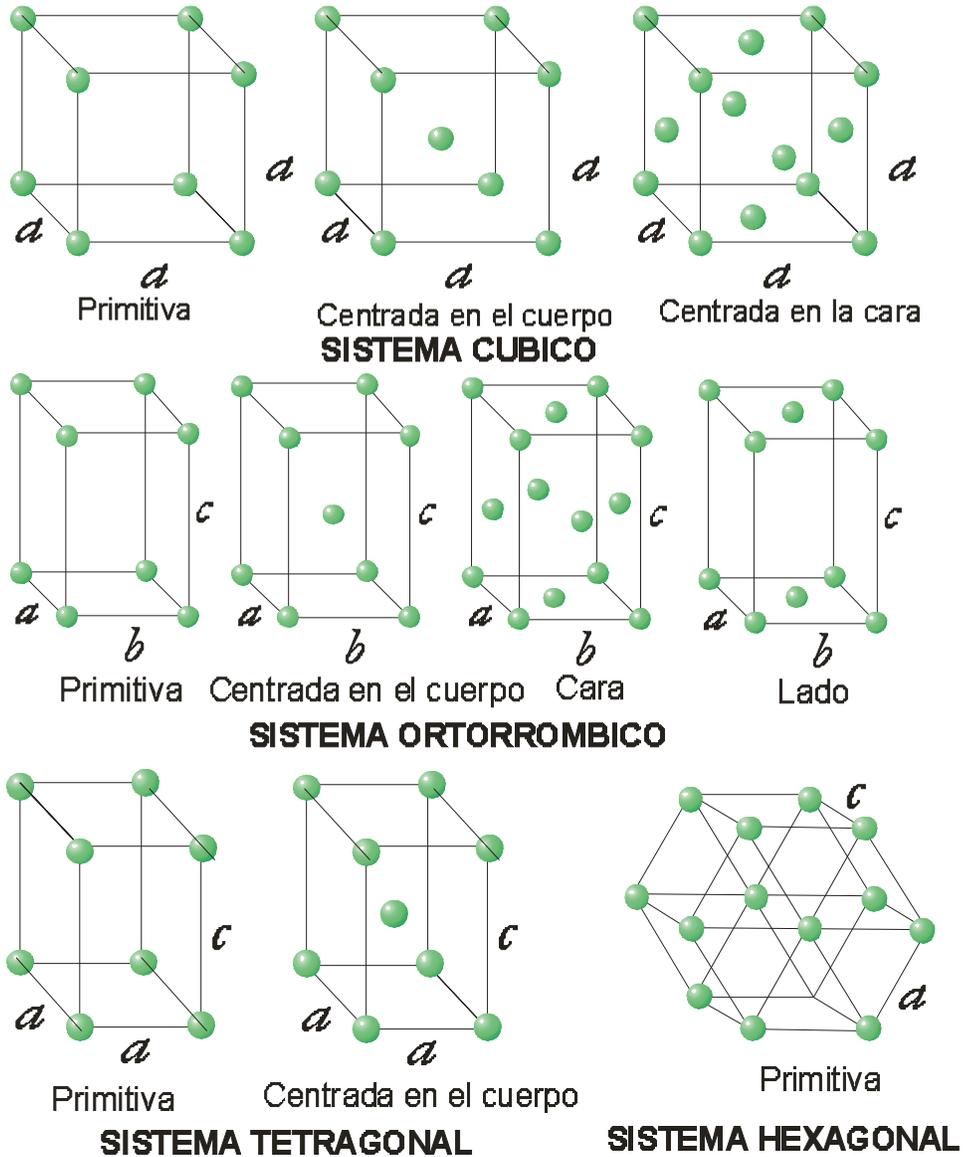


Figura 1.3 Descripción de los Siete Sistemas Cristalinos

En el espacio tridimensional existen catorce tipos diferentes de redes posibles, llamadas **redes de Bravais**. Se clasifica de acuerdo a su geometría, agrupándolas según su definición dada para las celdas unitarias. En la Figura 1.4 se presenta y se da su descripción.



CONTINUA à

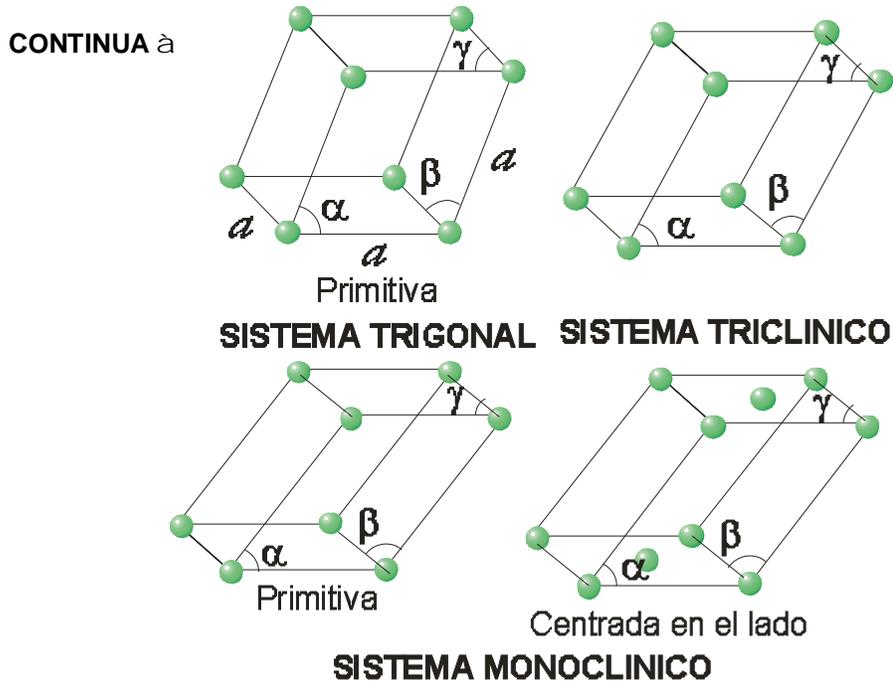


Figura 1.4 Las catorce redes de Bravais

1.3 DEFECTOS CRISTALINOS

Un cristal perfecto es aquel en el que todos sus átomos se encuentran en reposo, situados correctamente dentro de la red cristalina, esto ocurre solamente a una temperatura de 0K (-273.15 °C) por encima de dicha temperatura existen defectos lo cual da lugar a un cristal imperfecto donde dicha imperfección es una variación en el ordenamiento regular de los átomos o moléculas de un cristal [30]. Estos defectos se clasifican como:

1. Defectos estequiométricos (Intrínsecos): Los cuales no producen un cambio en la composición del cristal.
2. Defectos No-estequiométricos (Extrínsecos): Los cuales se producen cuando un átomo extraño se inserta en la composición del cristal.

3. Defecto Schotky: Consiste en la presencia de vacancias atómicas catiónicas y aniónicas las cuales deben estar en la misma proporción para conservar la neutralidad eléctrica.

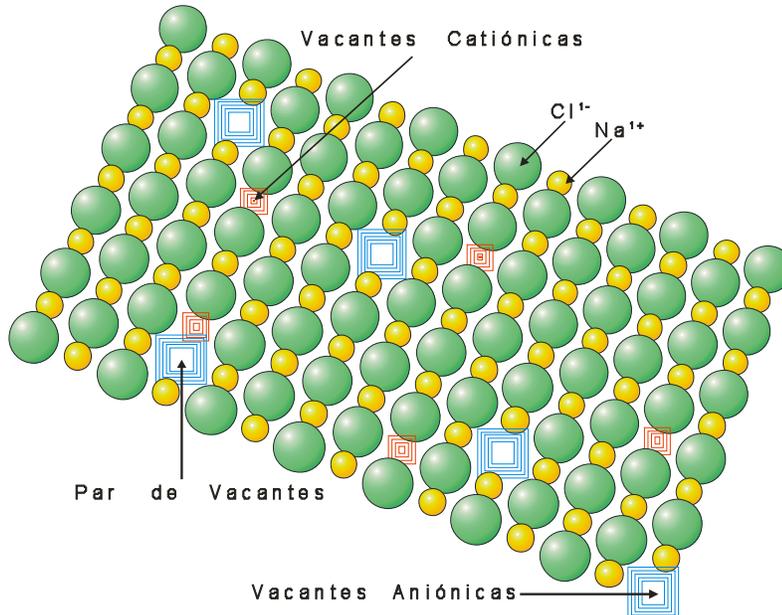


Figura 1.5 Defecto Schotky en NaCl

4. Defecto Frenkel: Ocurre cuando un ion crea una vacancia por un movimiento en una posición intersticial, lo cual solo ocurre en una subred del cristal. Este tipo de movimiento se da mas frecuente con cationes que con aniones debido al tamaño de la partícula ya que el anión es mas grande que el catión y tiene mas movilidad.

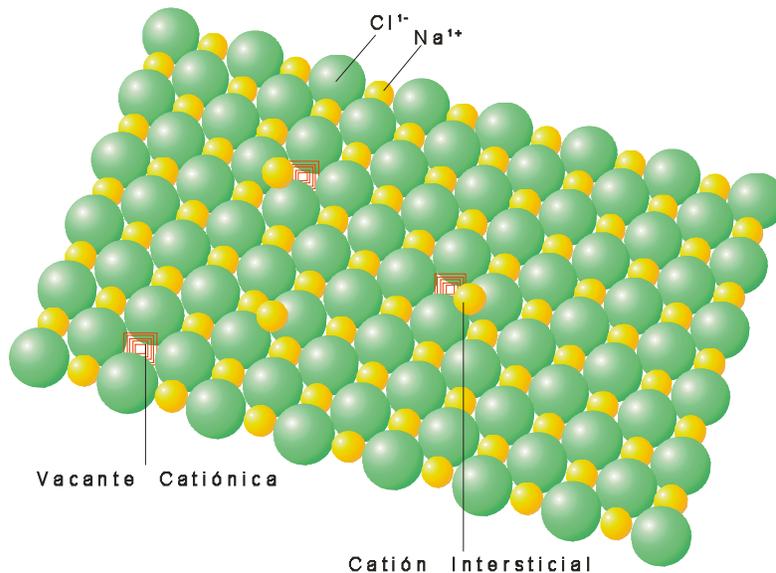


Figura 1.6 Defecto Frenkel en NaCl

El principio de Le Chatelier nos dice que un aumento en la temperatura favorece a la formación de productos en este caso la formación de defectos en la red cristalina.

1.4 Soluciones Sólidas

Es posible introducir impurezas en un cristal, lo cual ocasiona que el número de defectos aumente pero pese a estas impurezas la carga total del cristal siempre será cero [30].

Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos:

- Sustitucionales: El átomo o ion que se introduce reemplaza a un átomo o ion de misma carga en el material anfitrión.
- Intersticiales: Cuando las especies introducidas ocupan huecos intersticiales en la red del material anfitrión.

Por ejemplo, si un cristal de NaCl se calienta en vapores de sodio, los átomos de sodio son insertados en el cristal y su fórmula cambia $\text{Na}_{(1+x)}\text{Cl}$, este compuesto formado, es un compuesto no estequiométrico.

Los compuestos iónicos son generalmente estequiométricos, ya que para la adición de iones se requiere de una considerable cantidad de energía. Para lograr tener un compuesto no estequiométrico se insertan impurezas. Para mantener el balance electrónico los elementos contenidos en el compuesto son de estado de oxidación variable por lo cual cambian las cargas de los iones pero la estequiometría no se mantiene. Dichos elementos, de valencia variable, son las tierras raras, los actínidos y los elementos de transición.

Para determinar este tipo de compuestos se requieren de diversas técnicas como son fluorescencia y difracción de rayos X.

CAPITULO II SUPERCONDUCTIVIDAD

2.1 SUPERCONDUCTIVIDAD

La palabra "*superconductividad*", se creó a principios del siglo pasado, cuando en 1908 el físico holandés Kamerlingh-Onnes [13,18], de la Universidad de Leiden, descubrió con gran sorpresa que ciertos metales como vanadio, plomo o niobio al enfriarse a temperaturas cercanas al cero absoluto (0 K) adquirirían súbitamente una conductividad eléctrica millones de veces más elevada que la de la plata o la del cobre, los mejores conductores eléctricos conocidos a la fecha. En otras palabras, a temperatura de 5K, una corriente eléctrica podía permanecer circulando por miles de años en estos materiales sin ser atenuada.

Toda corriente eléctrica que fluye por un conductor normal sufre una resistencia de la red iónica que constituye el material. Los electrones de conducción, acelerados por el voltaje aplicado entre los extremos del conductor, chocan en gran número contra los obstáculos de la red cristalina y le transfieren a ésta una buena parte de su energía cinética, con el consiguiente calentamiento del material y el desperdicio de un porcentaje significativo de la energía proporcionada.

Kamerlingh Onnes observó que los obstáculos al paso de la corriente desaparecen cuando la temperatura del metal baja más allá de una temperatura crítica, cercana al cero absoluto. Por lo que la disminución de la resistencia eléctrica es la primera propiedad fundamental de los metales superconductores. En los superconductores "tradicionales" la temperatura crítica no supera los 20K (o sea, unos 250°C bajo cero), lo cual hace muy difícil su obtención, y manejo.

Lo que ocurre a nivel atómico cuando la temperatura desciende por debajo del valor crítico puede describirse así; [1] los iones positivos que forman la red cristalina quedan prácticamente inmovilizados en sus sitios, debido a que disminuye su energía de vibración. Por su parte, los electrones "libres" que deambulan erráticamente por todo el metal pueden aparearse momentáneamente pese a su innata repulsión electrostática formando parejas (o "pares de Cooper"), aprovechando para ello la inmovilidad de los iones. Dichos pares se forman esporádicamente entre dos electrones que casualmente se mueven en condiciones exactamente opuestas (o antisimétricas) en torno a un mismo centro atractivo. La probabilidad de que esto ocurra es muy baja, pero existe. Así experimentan momentáneamente una frágil atracción, de muy corta vida media, formando en conjunto una nube de pares de Cooper. Cuando no están apareados, los electrones individuales constituyen "*fermiones*"² que no pueden coexistir en un mismo estado cuántico de movimiento (Principio de Exclusión de Pauli³), pero actuando en parejas se comportan como dóciles "*bosones*"⁴. De esta manera, impulsados por el campo eléctrico externo, la nube de intermitentes pares de Cooper forma un estado coherente similar a una extensa "ola" de dimensiones macroscópicas, que marcha por sobre la red, sin ver los obstáculos. Pese a lo diminuto que es el tamaño de cada electrón (del orden 1×10^{-9} mm), la correlación entre los electrones apareados puede alcanzar un rango del orden del milímetro. Por eso se dice que la superconductividad es un fenómeno cuántico "macroscópico".

Son dos las características que definen a un superconductor:

² Fermión, nombrada en honor del célebre científico italiano Enrico Fermi y se le designa a una partícula de espín semi-entero ($1/2, 3/2, \dots$), siguen la estadística de Fermi-Dirac.

³ El principio de exclusión de Pauli es un principio cuántico enunciado por Wolfgang Ernst Pauli en 1925 que establece que no puede haber dos fermiones con todos sus números cuánticos idénticos (esto es, en el mismo estado cuántico de partícula individual).

⁴ Bosón, denominación dada en honor al físico indio Satyendra Nath Bose y se le denomina a una partícula de espín entero ($0, 1, 2, \dots$), siguen la estadística Bose-Einstein.

2.2 CLASIFICACIÓN DE SUPERCONDUCTORES

La gran cantidad de materiales superconductores encontrados a partir de 1911, hizo necesaria su clasificación de acuerdo a las propiedades observadas. Por medio de varios experimentos se logro clasificar estos materiales a través de un conjunto de parámetros comunes e intrínsecos a ellos [13]. Los mas importantes de estos son:

La **temperatura de Transición o crítica, T_c** , que se refiere a la temperatura máxima a la cual el material es superconductor, en ausencia de campos magnéticos.

La **Intensidad de Campo Critico, H_c** , definida a la temperatura ideal de 0K, es la máxima intensidad de un campo magnético aplicado que resiste el material arriba del cual pierde el estado superconductor, como se muestra en la figura 2.2.

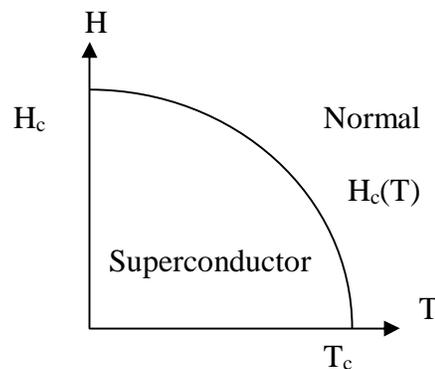


Figura 2.2 Transición entre los estados y superconductor para un material tipo I

La **Corriente Critica, J_c** , se define igualmente a la temperatura ideal de 0K y es la máxima densidad de corriente que soporta un superconductor antes de que

el material alcance el estado normal. El valor de la corriente crítica y del campo crítico se hallan relacionados por otro parámetro que depende del material: la **susceptibilidad magnética** χ , en la forma; $J_c = \chi H_c$.

Además de las características microscópicas anteriores también son de interés las macroscópicas como;

La **Longitud de Coherencia**, ξ , la cual es la distancia entre los electrones del par de Cooper, esta distancia depende de la temperatura y determina la densidad de corriente superconductora.

La **Longitud de Penetración**, λ , que esta asociada con la capacidad del material para repeler los campos magnéticos aplicados, esta propiedad se conoce como efecto meissner y depende de la temperatura.

Los valores de estas dos longitudes son determinantes en las propiedades de un superconductor. Se encontró que si $\lambda \ll \xi$, el material presenta un comportamiento diferente al de un material para el que $\lambda \gg \xi$. Por convención se definieron como superconductores tipo I a los materiales para los cuales $\lambda \ll \xi$ y superconductores tipo II a los materiales para los cuales $\lambda \gg \xi$ [1,8].

En la tabla 2.1 se presentan valores de la temperatura crítica T_c , la longitud de coherencia ξ y la longitud de penetración λ para distintos materiales superconductores [1].

Tabla 2.1 Valores de ε y λ para distintos materiales

| Material | $T_c(\text{K})$ | $(\xi)\text{nm}$ | $(\lambda)\text{nm}$ | $K^* (\lambda / \xi)$ |
|--|-----------------|------------------|----------------------|-----------------------|
| Cd | 0.56 | 760 | 110 | 0.14473684 |
| Al | 1.18 | 550 | 40 | 0.07272727 |
| In | 3.41 | 360 | 40 | 0.11111111 |
| Sn | 3.72 | 180 | 42 | 0.23333333 |
| Ta | 4.4 | 93 | 35 | 0.37634409 |
| Pb | 7.2 | 82 | 39 | 0.47560976 |
| Nb | 9.25 | 39 | 50 | 1.28205128 |
| Pb-In | 7 | 30 | 150 | 5 |
| Pb-Bi | 8.3 | 20 | 200 | 10 |
| Nb-Ti | 9.5 | 4 | 300 | 75 |
| Nb-N | 16 | 5 | 200 | 40 |
| PbMo₆S₆ | 15 | 2 | 200 | 100 |
| V₃Ga | 15 | 2.5 | 90 | 36 |
| V₃Si | 16 | 3 | 60 | 20 |
| Nb₃Sn | 18 | 3 | 65 | 21.6666667 |
| Nb₃Ge | 23.2 | 3 | 90 | 30 |
| K₃C₆₀ | 19 | 2.6 | 240 | 92.3076923 |
| Rb₃C₆₀ | 29.6 | 2 | 247 | 123.5 |
| (La_{0.925}Sr_{0.075})₂Cuo₄ | 37 | 2 | 200 | 100 |
| Yba₂Cu₃O₇ | 89 | 1.8 | 170 | 94.4444444 |
| Yba₂Cu₃O_{7-δ} | 93 | 1.5 | 130 | 86.6666667 |

*Véase Pág. 21

El conocimiento de las propiedades de los superconductores se ha obtenido en formas experimental: variando la temperatura, las corrientes eléctricas, los campos magnéticos, la composición de los materiales, con experimentos ópticos, etc.

Actualmente el superconductor de más alta temperatura descrito (1993) consiste en un óxido mixto de $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ cuya temperatura crítica es de 134K.

2.2.1 TIPO I

Se llaman superconductores Tipo I a los materiales superconductores que expelen por completo el flujo del campo magnético aplicado, antes de alcanzar el estado normal; también se les llama superconductores “suaves” o “puros”, ya que en su mayoría son metales en un alto grado de pureza.

Si el material superconductor tipo I se coloca en un campo magnético (H), se mantiene el estado superconductor hasta un valor H_c de la inducción magnética (B) para valores mayores se destruye el estado superconductor. (véase fig. 2.4)

Experimentalmente se encontró que el campo crítico es función de la temperatura, disminuyendo de un valor H_c a una temperatura de 0K hasta cero a la temperatura crítica, obedeciendo en forma aproximada (con un margen de error del 2-3 %) la relación que se muestra en la ecuación 2.1 (véase fig. 2.3)

$$H_c(T) = H(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^2 \quad (2.1)$$

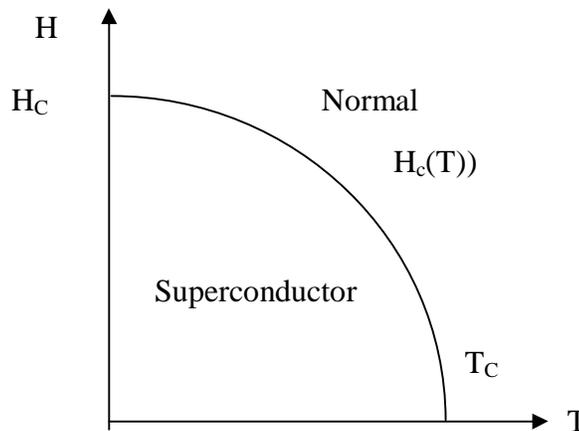


Figura 2.3 Dependencia del valor del campo magnético crítico H_c con la temperatura.

2.2.2 TIPO II

Se les llama tipo II o conductores duros a los materiales superconductores que tienen una relación entre el campo de inducción magnética B en el material y la intensidad de campo magnético H , esta relación está representada en la figura 2.4 [1].

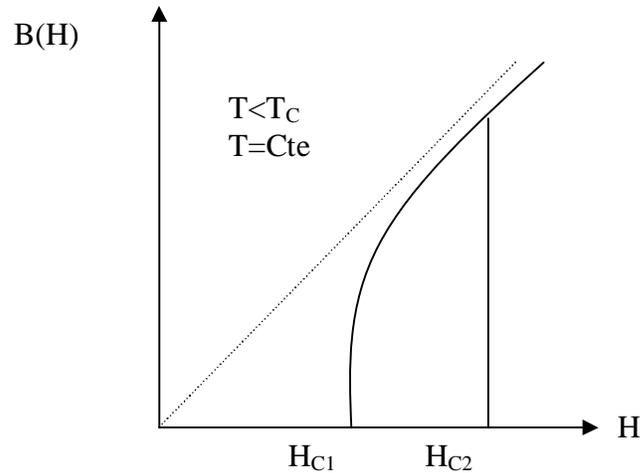


Figura 2.4 Relación entre el campo de inducción magnético (B) y la intensidad del campo magnético (H)

En esta gráfica se representa la relación lineal entre B como función de H . La línea punteada representa la relación lineal entre B y H , que para un superconductor tipo I es $B = \mu\mu_0 H$ (en el vacío $B = \mu_0 H$), mientras que la línea continua representa lo que sucede con un superconductor de tipo II

Dentro del material, el campo B es cero si la intensidad de campo externo es menor que un cierto valor H_c (campo crítico inferior); a partir de este valor el campo B aumenta, aunque no en forma lineal, hasta que llega al valor H_{c2} (campo crítico superior). Para valores de H mayores de H_{c2} el material se comporta nuevamente en forma normal. Esto nos indica que para $H < H_{c1}$ el material presenta el Efecto Meissner y que para $H_{c1} < H < H_{c2}$ existe una cierta penetración

del campo, sin romper el estado superconductor; mientras que para $H > H_{C2}$ el estado superconductor se destruye, como lo muestra la figura 2.5.

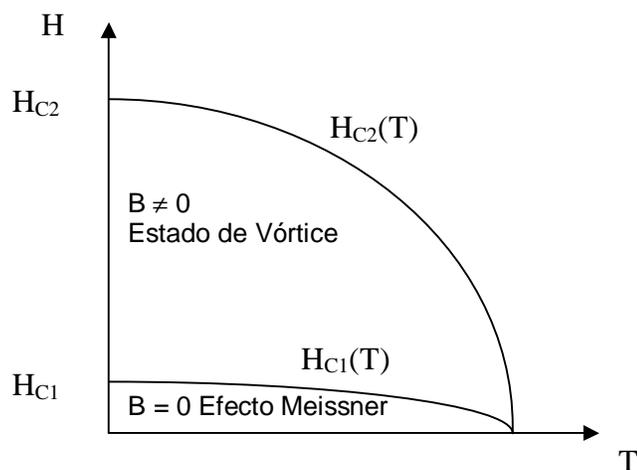


Figura 2.5 Comportamiento Magnético respecto a la temperatura para un superconductor tipo II

2.3 TEORIAS DE SUPERCONDUCTIVIDAD

Desde el descubrimiento en 1911 de la superconductividad se ha intentado explicar el funcionamiento de los superconductores, en general la elaboración de una teoría permite conocer su comportamiento y desarrollar nuevos y mejores superconductores.

2.3.1 TEORIA DE LONDON

Esta teoría presentada en 1935 por Fritz y Heinz London [1, 8] es de carácter clásico y básicamente fenomenológico, y se ocupa de explicar el efecto Meissner y la conducción perfecta [12].

Los hermanos London retoman de Gorter y Casimir la propuesta de visualizar a las corrientes eléctricas en un material superconductor como dos flujos, uno superconductor y uno normal. Se establece n_s como la densidad volumétrica de cargas superconductoras en el material y n_n como la densidad volumétrica de cargas normales, siendo el total de cargas por unidad de volumen $n = n_s + n_n$. Cuando el material se encuentra a una temperatura mayor o igual a la temperatura crítica, la corriente superconductora es cero (ec. 2.2).

$$n_s(T \geq T_c) = 0 \quad (2.2)$$

Conforme la temperatura disminuye, el valor de n_s aumenta, esperando que a una temperatura de 0K, toda la densidad volumétrica de cargas sea superconductora, $n_s(0) = n$

2.3.2 TEORIA GINZBURG-LANDAU

Desarrollada en los años 50's, la teoría de Ginzburg-Landau [1, 14] es, fenomenológica. Se construyó sobre la base de la teoría general de Landau para describir la transición entre dos fases en un sistema termodinámico. Esta teoría describe con éxito, las transiciones entre fase cristalinas en un sólido, por lo cual Ginzburg y Landau decidieron aplicarla a los materiales superconductores logrando, efectivamente, formular un conjunto de ecuaciones descriptivas de la transición del estado normal al estado superconductor.

La teoría Ginzburg-Landau se fundamenta en un contexto de transiciones de fase orden-desorden cuya teoría, había sido desarrollada por el mismo Landau. El consideraba que cualquier transición de este tipo podía describirse en términos de un parámetro de orden (en este caso relacionado con n_s), el cual debería ser

cero arriba de la temperatura crítica T_C y distinto de cero para temperaturas menores a T_C . Ginzburg y Landau postularon una función de onda microscópica ψ como dicho parámetro de orden. Esta es una función compleja con amplitud $|\psi(r)|$ y fase $\varphi(r)$ (ec. 2.3)

$$\psi(r) = |\psi(r)|e^{i\varphi(r)} \quad (2.3)$$

La función de onda tiene las siguientes características:

- ∅ El cuadrado de su modulo $|\psi(r)|^2$ puede ser interpretado como la densidad volumétrica local de electrones superconductores, n_s :
- ∅ La fase $\varphi(r)$ esta relacionada a la supercorriente que fluye a través del material con $T < T_C$.
- ∅ $\psi \neq 0$ para el estado superconductor, pero es cero en el estado normal.

Las características de la función de onda permiten predecir variaciones espaciales, lo cual incluye variaciones a través de fronteras en el material. La longitud de penetración magnética (λ) la cual es la longitud característica a la cual penetra un campo magnético en el superconductor, e introduce el parámetro longitud de coherencia de Ginzburg-Landau, (ξ). Que se refiere a que dado un punto dentro del material superconductor, el parámetro de orden varia a lo largo de una longitud característica que es precisamente, la longitud de coherencia.

Un parámetro que se definió dentro de esta teoría es el cociente (K) que relaciona la longitud de coherencia ξ y la longitud de penetración λ el cual se muestra en la ecuación 2.4.

$$K \equiv \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.4)$$

Donde si $K \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$ el superconductor es tipo I. En tanto que cuando $K \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$ se dice que es de tipo II*.

2.3.3 MODELO BCS

En 1957, los científicos J. Bardeen, L. Cooper y J.R. Schrieffer [1,8,23], publicaron un modelo que intentaba explicar como funcionan los superconductores. Cabe señalar que en este año aun no existían los superconductores a altas temperaturas como los de hoy en día.

El modelo BCS se basa en el conjunto de suposiciones sobre la existencia de una interacción atractiva entre los electrones de un superconductor y las principales propiedades del fenómeno de la superconductividad que explica el modelo BCS son :

- Ø Una transición de fase de 2° orden a una temperatura critica T_C .
- Ø El efecto Meissner-Oschenfeld ($B_{\text{int}} = 0$).
- Ø Efectos asociados a una conductividad infinita ($E = 0$).
- Ø El efecto Isotópico.
- Ø Una variación exponencial de la contribución electrónica al calor especifico cerca de $T = 0K$.

Como se menciona anteriormente, la interacción entre los electrones y la red de los iones es uno de los mecanismos básicos de la resistencia eléctrica en un metal ordinario; la resistencia se produce de la dispersión de los electrones por

* No fue apreciado sino hasta que Abrikosov, en 1957, muestra que esto conduce a la existencia de nuevos materiales superconductores: los tipo II.

las vibraciones y defectos de la red cristalina y genera pérdida de energía mediante calor.

El modelo desarrollado por Bardeen, Cooper y Schrieffer parte de la existencia de una interacción atractiva entre los electrones de un superconductor. Aun sin que se conociera la naturaleza de esta interacción, se había podido entender cual es el mecanismo que permite tal interacción a partir de la teoría de Debye para los metales.

Un resultado experimental conocido como **Efecto Isotópico**, desarrollado por H. Fröhlich en 1950 [1,8], el cual aportó la idea de que la explicación del fenómeno de superconductividad, la interacción de los electrones y la red cristalina debía ser tomada en cuenta. Fröhlich mostró que la temperatura crítica de un superconductor tipo I es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de su isótopo, por lo que se le conoce como efecto isotópico.

El efecto isotópico sugirió que la corriente que transporta los electrones en un superconductor no es independiente de la red cristalina, sino que en alguna forma interactúa con ella. Se postuló entonces que esta interacción podía ser causante de una atracción entre los electrones del superconductor. No hay contradicción alguna entre lo anterior y el hecho de que siendo los electrones partículas con la misma carga se repelen; Ya que no se considera dos electrones aislados sino dentro del material, por lo que la interacción coulombiana repulsiva entre ellos no es la única. La presencia de un medio puede cambiar el signo de la interacción total. Si la resistencia disminuyera todos estos pares de electrones se moverían en forma coordinada en el material.

L. N. Cooper [1] en el año de 1956 demostró que no se puede formar un metal normal si existe una pequeña atracción entre los electrones. En tal caso, por muy pequeña que fuese tal atracción, los electrones formarían pares, cambiando así las propiedades electrónicas del metal.

Un electrón moviéndose en un metal deforma y polariza la red cristalina debido a la interacción eléctrica. El desplazamiento de los iones en la red hace que el electrón se vea rodeado por una “nube” de carga positiva cuya magnitud puede exceder la carga del electrón. Entonces este electrón, junto con la “nube” que lo rodea representa un sistema cargado positivamente, el cual a su vez atraerá a otro electrón que se halle en los alrededores.

Debye [1,17] estableció un modelo de los sólidos en el que las vibraciones de los átomos en la red cristalina no son independientes; es decir, si se desplaza uno de los átomos de la posición de equilibrio los átomos adyacentes a él también se desplazarán. En conjunto se tiene que un sólido es un sistema de N átomos enlazados elásticamente entre si. Debido a este enlace entre los átomos, la oscilación que surge en cierto lugar del cristal se transmite de un átomo a otro, a consecuencia de lo cual surge una onda elástica.

Un electrón moviéndose a través de la red cristalina provoca la emisión de un fonón⁵ y la subsecuente absorción de este por otro electrón. Este intercambio de fonones es la causa de una interacción entre los electrones.

⁵ Los fonones son específicamente la oscilaciones de la frecuencia de una red cristalina, pero cuantizada.

Cooper fue el primero en demostrar que sí existe una interacción atractiva entre los electrones, se forma un par llamado **Par de Cooper**. Los electrones de un par de Cooper tienen momentos lineales de la misma magnitud pero sentido contrario y espines opuestos. Cooper demostró, además, que un gas de electrones, que puede ser descrito por el modelo del electrón libre, es estable en presencia de la repulsión coulombiana entre electrones, pero es inestable en el caso de que exista una atracción entre ellos.

Junto con los pares de Cooper existen electrones que no están apareados, que son “normales” en el sentido de que no existe interacción atractiva entre ellos. Tenemos entonces un par de electrones que Cooper coloca exactamente por arriba del nivel de Fermi y se espera encontrar una función de onda para el par, que solo dependa de la distancia entre los electrones que lo forman, y que no interaccionan con los electrones del mar de Fermi. La existencia de una atracción entre los electrones del par de Cooper propuesta en este modelo se introduce en la ecuación de Schrödinger [1], la cual se resuelve para calcular la función de onda y encontrar la energía del par. Es decir, la energía del par de Cooper (la mínima cantidad de energía necesaria para romperlo) es menor que la energía de dos electrones no ligados. Esto provoca que la superficie de Fermi se modifique, ya que la agrupación en pares continuara hasta que se alcance un estado de equilibrio, cambiando así los niveles superiores en la superficie de Fermi creando una brecha de energía.

Se necesita invertir una cantidad de energía mayor o al menos igual a la energía de enlace del par de Cooper para separar a sus electrones. En el modelo BCS se nombró a la mínima cantidad de energía requerida para esto como Δ , siendo precisamente este valor el de la brecha energética que se crea, en la superficie de Fermi, en el estado superconductor. Dentro de este modelo se calculó que el valor de la brecha para bajas temperaturas se aproxima (ec.2.5).

$$\Delta(T) = 3.06k_B T_C \left[1 - \frac{T}{T_C} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Justo al alcanzar la temperatura crítica la brecha desaparece; por lo tanto desaparece el estado superconductor. Cuando $\Delta(T) = 0$; por lo tanto para $T=T_C$, la energía de los dos estados, normal y superconductores es la misma. La teoría relaciona $\Delta(0)$ y la temperatura crítica como lo muestra la ecuación 2.6

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_C} = r \quad (2.6)$$

Esta constante r se ha establecido como un parámetro característico del estado superconductor de los distintos materiales.

El transporte de electrones depende también de la interacción electrón-fonón. Si hay una corriente en el metal y si los electrones son dispersados por los fonones, la corriente decrecerá. Los fonones son excitados por la temperatura, por que si la temperatura aumenta, el número de fonones también aumenta ocasionando la dispersión de electrones y como consecuencia, la resistividad también aumenta, dentro del marco de la teoría BCS, la máxima temperatura crítica, que un superconductor puede tener es $T_C \sim 25\text{K}$.

El éxito del modelo BCS obedeció no solo a que permitió explicar, de primeros principios, varios aspectos de la superconductividad hasta entonces conocidos, sino que también brindó un marco teórico dentro del cual se permitieron crear novedosos desarrollos para explicar otros fenómenos.

2.4 APLICACIONES DE SUPERCONDUCTORES

Las aplicaciones de los superconductores en la creación de altos campos magnéticos y en electrónica son muy extensa. Cuando se alcanzaron valores de temperaturas mayores a la del nitrógeno líquido los científicos se realizaron dos preguntas ¿Qué simplificaciones permitiría el uso de superconductores de alta temperatura? Y ¿Cuáles son las nueva dificultades? La respuesta a la primer pregunta es que la operación con nitrógeno líquido optimiza costos en la operación y el hecho de que los nuevos materiales superconductores son del tipo II indica que los campos magnéticos que pueden soportar antes de que se rompa su estado superconductor son mucho mayores.

Respecto a las dificultades se encuentra lo siguiente. Inicialmente se definió J_c como una densidad de corriente que es local; la intensidad de corriente crítica de transporte J_{tc} ; es decir, a lo largo de todo el material. En el caso de los cupratos¹ son dos los principales aspectos que determinan J_{tc} , el primero y mas crítico es la tendencia de los materiales a estar débilmente acoplados a través de las fronteras granulares en su interior. Debido a esto, J_{tc} es mucho menor que el valor local de J_c . El segundo aspecto es la necesidad de desarrollar un fuerte anclaje de los vortices para evitar el rápido rompimiento del estado superconductor.

También es necesario, en la aplicación de los superconductores, considerar la transición abrupta de una corriente superconductor a un flujo de corriente normal. Cuando tal transición ocurre, la resistencia asociada a la corriente normal provoca disipación de calor. Por lo anterior, el superconductor debe estar íntimamente unido a un buen conductor de calor, como el cobre o la plata, que ayuden a disiparlo, además de que debe aislarse eléctricamente.

¹ Materiales de oxido de cobre

En general se puede hablar de dos tipos de aplicaciones de los superconductores:

- ∅ Generación de grandes campos magnéticos (mayores a 10 Teslas²), que se logran a través de los imanes superconductores.
- ∅ Componentes electrónicos como Uniones Josephson y SQUIDS.

2.4.1 IMANES SUPERCONDUCTORES [1, 18]

La mayor parte de la electrotecnología convencional utiliza campos de 1 o 2 Teslas, ya que es el límite que soportan las bobinas de cobre y de hierro, que son los mejores conductores. Sin embargo los superconductores tipo II pueden soportar campos mucho mas intensos , por ejemplo, el NbTi con una temperatura de transición de 9 K soporta hasta 11 teslas y el compuesto Nb₃Sr con temperatura de transición en 18K soporta hasta 22 teslas [1].

En la fabricación de imanes³ que soportan altos campos magnéticos, la principal necesidad es: desarrollar materiales que puedan transportar densidades de supercorrientes de 10⁵ A/cm² por alambres de grandes longitudes.

2.4.1.1 ACELERADORES DE PARTICULAS [1, 18]

Los imanes superconductores permitieron la creación de intensos campos magnéticos en grandes volúmenes. Poco después se encontró que el doblar los imanes podía ser usado para disminuir el tamaño o incrementar la energía de los aceleradores de partículas en virtud de los altos campos magnéticos que podían producir y la disminución del radio de curvatura (del acelerador) que podían lograr

² Densidad de flujo magnético, símbolo T, Unidades Wb/m²

³ Estrictamente hablando no se trata de imanes sino de electroimanes

para una energía dada. Este mecanismo se aplica actualmente en los grandes aceleradores de partículas como Fermilab⁴, y CERN⁵



Figura 2.5 El gran círculo indica por donde pasa el gran acelerador electrón-positrón (LEP) del CERN (Laboratorio Europeo de Física de Partículas). El túnel donde se aceleran las partículas está a 100 metros bajo tierra y tiene 27 kilómetros de circunferencia. El círculo más pequeño indica la posición del acelerador menor de protones-

2.4.1.2 LEVITACIÓN DE TRENES [18]

La construcción de sistemas de transporte masivo basada en la creación de vehículos de levitación magnética (maglev), vehículos que flotan sobre los rieles, ha sido considerada hace mas de 90 años. En la actualidad el uso de los electroimanes superconductores ha permitido mejorar las perspectivas del transporte levitado cuya aplicación prácticamente elimina la fricción entre el tren y los rieles.

Sabemos que los polos magnéticos se atraen si son opuestos o se repelen si son iguales. Se pensaría que si se colocaran polos iguales de imanes tanto en un tren como en los rieles este levitaría. Sin embargo, si se utilizan imanes

⁴ Fermi National Accelerator Laboratory

⁵ Organización Europea para la Investigación Nuclear

permanentes, aún cuando la altura a la que se elevara el tren sería más o menos estable, si este no se encuentra perfectamente centrado sobre el riel, las fuerzas repulsivas empujarían el tren a los lados y se caería.

Otro método posible para lograr la levitación es aprovechar el proceso de inducción electromagnética y la ley de Lenz. La inducción electromagnética consiste en la generación de corriente eléctrica a partir de un campo magnético variable en el tiempo.

Desafortunadamente, la corriente y campos magnéticos en un metal, desaparecen en forma gradual debido a que la resistencia del metal atenúa el movimiento de las cargas. Es en este punto donde el papel de los superconductores es importante.

El uso comercial de la tecnología del Maglev* comenzó en 1990 cuando recibió el estatus de proyecto nacional en Japón y el ministerio de transporte autorizó la construcción de un riel de pruebas. En abril de 1997 se inauguró el Maglev Yamanashi, que es una línea de transporte experimental. En abril de 1999 el Maglev de prueba MLX01, también de Japón, alcanzó una velocidad de 343 millas por hora.

* Vehículo de alta velocidad que levita sobre un carril denominado carril guía e impulsado por campos magnéticos. Los trenes de alta velocidad por levitación magnética son más rápidos, más suaves y silenciosos que los trenes convencionales, pero todavía no son prácticos para el transporte comercial. Diversos países, incluidos Alemania, Japón y Estados Unidos, tienen programas de desarrollo de estos trenes.



Figura 2.6 Tren de levitación magnética, que alcanza velocidades de 435 km/h, se está desarrollando en Alemania.

2.4.1.3 CONDUCTORES

La manufactura de conductores que transporten altas corrientes en presencia de grandes campos magnéticos es una tarea a la que se le ha dedicado mucho tiempo pues los superconductores de altas temperaturas que servirían para lo anterior son en su mayoría polvos. Son embargo, se ha desarrollado técnicas que permiten la fabricación de alambres utilizando algunos de estos materiales.

Los superconductores de alta temperatura que más auxilian en estos casos son los de NbTi e YBaCuO que pueden sostener campos de hasta 10 Teslas. Para producir los alambres se utiliza una matriz de cobre en la cual se introducen finos filamentos del material superconductor, el cobre sirve como estabilizador ya que dispersa el calor rápidamente permitiendo que el alambre se mantenga en el estado superconductor.

El rápido crecimiento de las áreas urbanas incrementa la demanda del suministro de electricidad lo que provoca al mismo tiempo que el espacio por arriba y bajo de las casas y edificios se vea eventualmente saturado. La habilidad de los cables superconductores de transmitir una mayor cantidad de energía utilizando el mismo espacio es razón suficiente para continuar el trabajo de investigación.

En la actualidad se puede encontrar el uso de cables superconductores en la industria. En febrero del 2000 la Southwire Company de Carrollton, Georgia, dio a conocer un sistema de energía que incluye un trío de cables superconductores de 300 metros que distribuyen la energía y que proveen de electricidad a tres de sus plantas manufactureras.

2.4.1.4 IMÁGENES POR RESONANCIA MAGNETICA [1, 18]

Un área donde los superconductores juegan un papel invaluable es en el campo del biomagnetismo. Los médicos necesitan un medio no dañino para determinar que esta sucediendo dentro del cuerpo humano. La creación de imágenes por resonancia magnética se apoya en la técnica de la tomografía por resonancia nuclear magnética, técnica médica, surgida en 1971. Esta técnica explota la propiedad de algunos núcleos, principalmente de hidrógeno, que existen en el agua que contiene el cuerpo y en moléculas de grasa. Estas moléculas, son forzadas a aceptar energía de radiofrecuencia que posteriormente se libera por medio de radiación, a una frecuencia directamente proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado. La radiación puede ser detectada y desplegada gráficamente por una computadora. El análisis de la respuesta nuclear para diferentes partes del cuerpo humano permite obtener imágenes de cualquier tejido.

Un electro imán genera un campo magnético en el interior de la cavidad cilíndrica del escáner el cual alcanza intensidades que varían de 15 a 20 Teslas, es aquí donde se aprecia el uso de los superconductores, en especial los de tipo II, que pueden generar grandes campos magnéticos. Comparada con una prueba de rayos X, la tomografía por resonancia magnética no solo es mas poderosa, sino también es menos dañina, pues no requiere someter a las personas a radiación X.

2.4.1.5 SEPARACIÓN MAGNETICA [16,18]

Una aplicación potencial de los imanes superconductores es para la separación de materiales magnéticos de aquellos que no lo son, o incluso para separación de materiales por su grado de magnetismo. El principio en el que el método de separación se basa es que la fuerza sobre una partícula débilmente magnética es proporcional al producto de su susceptibilidad magnética y al gradiente del campo magnético aplicado. Los imanes superconductores ofrecen la posibilidad de grandes campos y grandes gradientes de campo magnético permitiendo una separación eficiente.

Pero el uso de grandes campos magnéticos esta presente no solo en la física, sino también en áreas como la biología y química, al estudiar el crecimiento de plantas y el comportamiento de reacciones químicas en presencia de tales campos; en medicina se han utilizado estos campos intensos para desbaratar tumores y aneurismas, evitando así la cirugía.

2.4.2 UNIONES JOSEPHSON Y SQUIDS. [1, 16, 18]

La mayoría de los dispositivos electrónicos que hacen uso de superconductores es la Unión Josephson, que tuvo como antecedente un trabajo de Ivar Giaever sobre el Efecto Túnel.

Giaver realizaba mediciones de conducción eléctrica en películas delgadas al mismo tiempo que tomaba cursos de física. Cuando tomó curso de Superconductividad se dio cuenta que podía usar un tunelaje de electrones para medir la brecha energética en un superconductor en la siguiente forma: tomo un metal (Al) y puso sobre el una capa muy delgada de material aislante y sobre esta coloco un superconductor (Pb) formando un sándwich o, que ahora llamamos, “unión” conductor-aislante-superconductor.

Este tipo de dispositivo le permitió a Giaver medir experimentalmente la brecha energética de un superconductor, en el nivel de Fermi, de la siguiente forma: si un aislante se coloca entre dos metales la corriente por efecto túnel de uno a otro lado del sándwich será muy débil, pero si uno de los metales se encuentra en estado superconductor, entonces los electrones no tendrán a donde ir pues la presencia de la brecha en el nivel de Fermi del superconductor no permitirá el paso de los electrones por lo que, para pequeños voltajes, no habrá efecto túnel. Si el voltaje aplicado aumenta, el electrón estará en posibilidades de saltar a estados del superconductor que están por arriba de la brecha de energía permitiéndonos medir el valor de esta a través de una grafica de la corriente (i) registrada y el voltaje (v) aplicado.

Si se tiene un potencial repulsivo y un electrón se dirige hacia el con una energía menor a la del potencial, se sabe por mecánica clásica que el electrón saldrá dispersado; por lo tanto rebotara debido a la presencia de la barrera de potencial. Sin embargo, en el mundo cuántico las cosas son un poco distintas. Una partícula en movimiento tiene asociada una onda, lo cual le permite a la mecánica cuántica decir que, cuando la barrera de potencial es pequeña, tal partícula tiene una probabilidad distinta de cero y no despreciable de pasar a través de ella, aun cuando la energía de la barrera sea mayor que la de la partícula. Este proceso se llama Efecto Túnel.

A principios de la década de los sesenta B. Josephson experimentó con uniones de dos superconductores y una película aislante entre ellos, dispositivo al que se llamo Unión Josephson. El estado superconductor de un material se describe mediante una función de onda ψ ; entonces, en una Unión Josephson tendremos dos funciones de onda, cada una de las cuales tiene asociada una fase que, en general, no coinciden.

Cuando una corriente superconductor pasa a través de una Unión Josephson en forma espontánea, sin aplicar voltaje alguno, se le llama al efecto túnel, efecto Josephson estacionario o efecto Josephson dc. Dicha corriente esta determinada por la diferencia de fase de las funciones de onda de cada superconductor. La corriente es débil, pero detectable, y puede llegar a ser de varios miliamperes para los superconductores convencionales.

Un Efecto Josephson no estacionario es el fenómeno que ocurre si se aplica a la unión de un voltaje V constante, que provoca resistencia e inductancia en la unión, que hace que a través de ella fluya una corriente alterna. A diferencia de la ley de Ohm⁷, el voltaje V no determina el valor de la corriente, sino su frecuencia para voltajes del orden de milivolts. Las frecuencias pueden alcanzar desde cientos a miles de gigahertz (1×10^{11} - 1×10^{12} Hz) Este intervalo de frecuencias se llama intervalo SHF⁸. Una Unión Josephson de dos superconductores no solo convierte un voltaje directo en una corriente alterna, sino que también funciona como un circuito que oscila; por lo tanto radia ondas electromagnéticas de frecuencias en el rango SHF.

⁷ La ley de Ohm es un resultado experimental y establece que la intensidad de la corriente I que pasa por un conductor metálico homogéneo es proporcional al voltaje V en el conductor: $V=IR$, siendo R la resistencia.

⁸ Superhigh Frequency

Dispositivos que han aprovechado las uniones Josephson son los transistores de películas delgadas y el dispositivo detector del magnetómetro llamado dispositivo superconductor de interferencia cuántica “SQUID”.

2.4.2.1 DISPOSITIVO SUPERCONDUCTOR DE INTERFERENCIA CUANTICA “SQUID”. [1, 16, 18]

La parte central de un SQUID es un anillo superconductor con cuatro tomacorrientes por los cuales se deja pasar corriente y se permite la salida del voltaje generado. Dicho anillo tiene 1 o 2 uniones de Josephson, lo cual representa dos tipos de SQUID; sin embargo, lo interesante son las propiedades comunes a ambos tipos.

La operación de un SQUID implica dos fenómenos importantes: un efecto Josephson estacionario y la conservación y cuantización del flujo magnético en el anillo superconductor.

Un anillo superconductor con una Unión Josephson se comporta en un campo magnético como sigue: si se incrementa el flujo del campo externo, el flujo magnético ϕ_0 ⁹ a través del anillo también aumenta, aunque ligeramente, pues la corriente superconductora del anillo, que se genera por ley de Lenz, no puede apantallar completamente el campo externo. Entonces, en cierto momento, esta corriente superconductora excede la corriente de la unión de Josephson, la cual pasa a un estado normal y un cuanto de flujo magnético ϕ_0 penetra en el anillo. La corriente de apantallamiento cae abruptamente permitiendo a la unión Josephson

⁹ $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$

regresar al estado superconductor¹⁰ y el anillo ahora esta en posibilidades de soportar un campo magnético mayor al primero.

El SQUID ha sido un dispositivo base en la construcción de sensores muy sensibles de campo magnético pues es capaz de detectar cambios en los campos magnéticos da hasta 1×10^{10} veces mas débiles que el campo que mueve la aguja de una brújula¹¹, por lo que se usa en áreas como en geofísica, para medir oscilaciones del campo magnético terrestre y en medicina para registrar señales magnéticas débiles o provenientes de pequeñas regiones del cuerpo, evitando así el uso de grandes campos asociados a la técnica de creación de imágenes por resonancia magnética, MRI.

Otros instrumentos de medición han sido creados con base en los SQUIDS y uniones Josephson como voltímetros sensibles, termómetros que detectan temperaturas en el intervalo de 10^{-6} -10K y detectores de radiación electromagnética.

2.5 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE SUPERCONDUCTORES

2.5.1 MÉTODOS CERÁMICOS [30]

También conocido como **“Reacción en Estado Sólido”**[30]. Con este método se preparan la mayoría de los superconductores cerámicos y consiste en calentar juntos dos sólidos que reaccionan para formar el producto deseado. Para

¹⁰ La temperatura a la que se realiza todo el proceso no excede la temperatura crítica de los metales utilizados en las Uniones Josephson.

¹¹ El campo magnético de la tierra es del orden de 0.3 gauss en las proximidades del Ecuador y de 0.7 gauss en las regiones polares.

generar temperaturas elevadas se utilizan hornos de resistencia, técnicas de arco o incluso láser de CO_2 . las desventajas de este método, es que; se requieren *temperaturas muy elevadas* (gran consumo de energía), las reacciones en estado sólido suelen ser *lentas* y los sólidos obtenidos son, generalmente, *heterogéneos*.

2.5.2 SÍNTESIS EN HORNO DE MICRO-ONDAS [9,30]

Este procedimiento se ha utilizado recientemente para la preparación de óxidos metálicos. Inicialmente se ha probado incluso con hornos de micro-ondas domésticos, pero la técnica se ha perfeccionado. El campo eléctrico alterno de las micro-ondas puede actuar sobre un sólido o un líquido de la siguiente forma: Mueve las partículas cargadas produciendo una corriente eléctrica oscilante, la resistencia a tal movimiento se traduce en la liberación de *calor de conducción*. Sobre unidades con momento dipolar el campo eléctrico actúa alineándolo y produciendo un *calentamiento dieléctrico*.

2.5.3 MÉTODO DEL SOL-GEL [30]

Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas (1-100 nm) en un líquido. Un *gel* es un sólido sumergido en el que el disolvente está embebido en una red de material que es coloidal (un sol concentrado) o polimérico. Para sintetizar sólidos se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para:

- Ø Eliminar el disolvente.
- Ø Descomponer aniones precursores.
- Ø Permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.

2.5.4 MÉTODO DEL PRECURSOR [30]

Se intenta mezclar los componentes a nivel atómico formando un sólido-precursor en el que los metales se encuentran ya en la estequiometría del sólido que pretendemos obtener. Se puede recurrir al método de disolución sólida precursora: partir de compuestos isoestructurales con un anión común, de modo que formen una serie continua de disoluciones sólidas.

Ventajas: Se evitan problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto. El producto se obtiene a menor temperatura que por el método cerámico.

2.5.5 MÉTODOS HIDROTERMALES [30]

El procedimiento inicial consiste en calentar los reactivos en un recipiente cerrado (autoclave) con agua. La presión aumenta y el agua permanece líquida por encima de su temperatura de ebullición normal (agua supercalentada). Las temperaturas son inferiores a las necesarias en los procesos cerámico y sol-gel.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Cuando un frente de onda de rayos X golpea un átomo, los electrones en ese átomo interactúan con los rayos X e inmediatamente re-emiten la radiación X, normalmente sin cambio en la longitud de onda.

La radiación X emitida por el átomo forma un frente de onda esférico (Fig. 2.7).

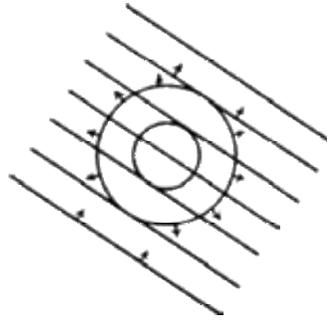


Figura 2.7 Formación de un frente de onda esférico

Esto, desde luego, es una situación ideal que no podemos observar en la práctica. Considere una línea de átomos idénticos separados una distancia a . Supongamos que un haz de longitud de onda λ incide en esta línea de átomos a un ángulo μ . Cada uno de esos átomos inmediatamente comienza a emitir radiación en forma de frentes de onda esféricos (Fig. 2.6).

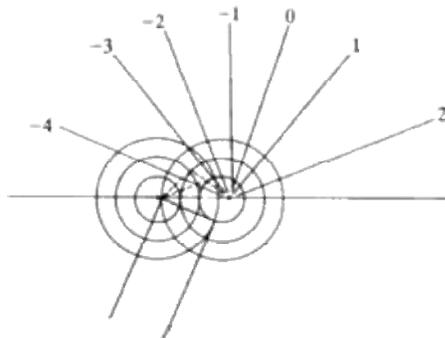


Figura 2.8 emisión de radiación en forma de frente de onda esféricos

Si se observa la radiación dispersada en el plano del haz incidente y se recorre todos los ángulos posibles, el requerimiento para ver un haz de intensidad aumentada es que la diferencia en la longitud de las trayectorias entre los frentes de onda incidente que avanzan y el frente de onda difractada que avanza debe ser un número entero de longitudes de onda.

La longitud PR-OQ debe ser igual a $n\lambda$ longitud de onda, λ . Si esa situación se mantiene, entonces el observador que se encuentra viendo a lo largo de las líneas de las flechas verá que la radiación dispersada es muy intensa a esos ángulos: existe una interferencia constructiva. Si el observador se mueve de ese ángulo particular no habrá radiación dispersada de intensidad aumentada. (Fig. 2.7)

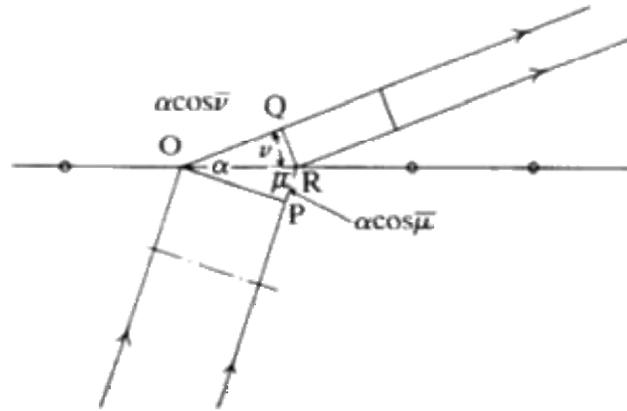


Figura 2.9 Angulo en el cual la radiación dispersada es muy intensa

Es importante notar que, mientras el diagrama es bidimensional, cada átomo emite una onda esférica de radiación. La dirección de dispersión entonces constituye la superficie de una serie de conos.

El mayor ángulo de cono corresponde a una diferencia de una longitud de onda entre la radiación incidente y la difractada. El ángulo de desviación se incrementa y el ángulo del cono disminuye conforme el entero se vuelve 1, 2, 3 y números mayores. Es bastante obvio que para $\text{Coseno } \varphi = 1$, $a = n\lambda$ y esta condición nos dice el máximo número de conos que se observarán desde una línea de átomos espaciados a una distancia d para una radiación de longitud de onda λ . Considérese ahora una segunda línea de átomos a cierto ángulo de la primera línea: una red bidimensional. Considere la segunda línea de átomos bastante independientemente de la primera línea de átomos y es obvio que la

segunda línea de átomos al ser irradiada por los rayos X generará una serie de conos también obedeciendo los mismos criterios. Entonces, la red bidimensional se comportará como si fuera simplemente dos líneas de átomos y produce dos familias de conos que se cruzan. Debe ser obvio que para dos conos con un origen común pero con ejes no colineales, la intersección de estos conos consistirá de una serie de líneas. Entonces, para una red bidimensional, se observará interferencia constructiva muy fuerte sólo a lo largo de ciertas direcciones bien definidas en el espacio, y no en cualquier otra parte a lo largo de la superficie de los conos como era el caso para una línea de átomo (Fig. 2.10).

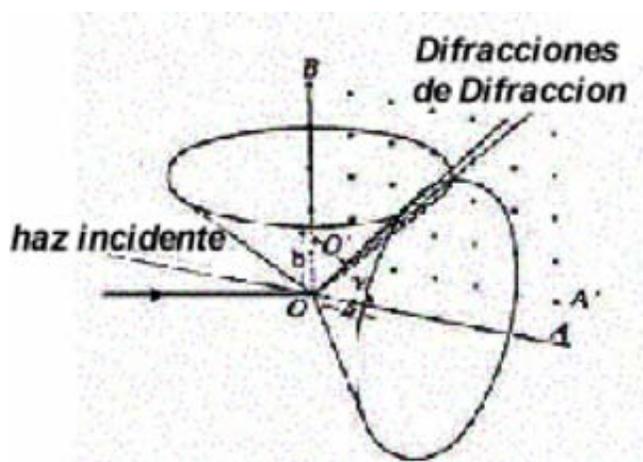


Figura 2.10 Formación de los conos de Difracción

Para extender esta idea a tres dimensiones, sólo se necesita adicionar otra línea de átomos no coplanar con la primera red. Irradie esta línea de átomos con un haz de rayos X y, como antes, se forma una serie de conos. Esta familia sólo puede tener una línea de intersección común con los primeros dos bajo la condición especial que UV y W sean coincidentes (Fig. 2.11).

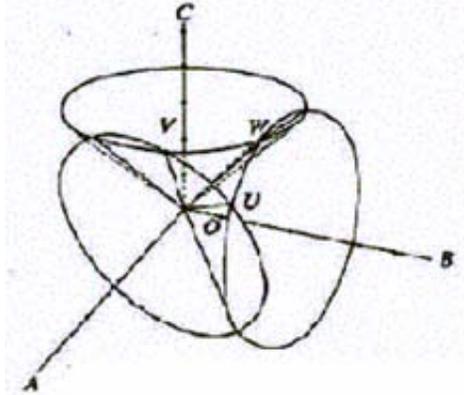


Figura 2.11 Formación de los conos en tres dimensiones

El resultado es que para una red tridimensional de átomos irradiada con radiación X, sólo ocurrirá interferencia constructiva fuerte en direcciones específicas y para condiciones específicas de incidencia. En otras palabras, no se observará interferencia constructiva a menos que se coloque en el lugar correcto en el espacio. Este tipo de construcción fue hecha por Laue alrededor de 1912. A pesar de que es muy sencillo matemáticamente, es muy difícil dibujar en tres dimensiones lo que está ocurriendo. William Henry Bragg en 1913 vio que las condiciones para la interferencia constructiva de los rayos X eran equivalentes a aquellas para un plano simple reflejando radiación de rayos X con la condición de que el plano pudiera ser descrito por una tripleta de índices de Miller. Podemos tomar cualquier plano (hkl) en nuestro cristal y consideraremos ahora no los espaciamientos entre los átomos o puntos de la red, sino los espaciamientos entre los planos.

La radiación X incidente golpea el plano (hkl) a un ángulo θ . El espaciamiento entre estos planos es d . Consideraremos que los rayos X se reflejan exactamente en la misma forma que la luz será reflejada desde un espejo de tal forma que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo θ . El requisito para que haya interferencia constructiva es muy simple. De nuevo es que la

diferencia de trayectorias entre los haces que llegan y salen debe ser un número entero de longitudes de onda (Fig 2.12).

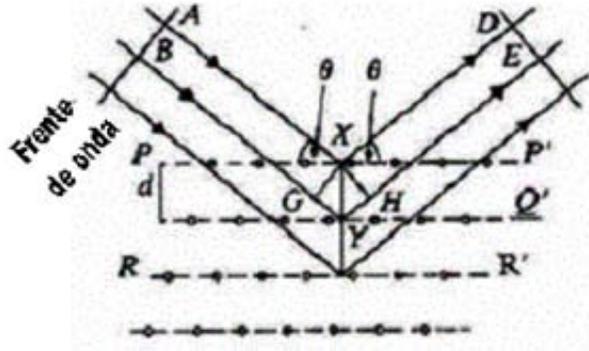


Figura 2.12 Reflexión de los rayos X

Es muy fácil demostrar que la diferencia de trayectorias es $2d\text{Sen}\theta$ y el resultado final es $n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$. Esto se conoce como la ley de Bragg y es de considerable importancia en la cristalografía de rayos X. El máximo valor que puede tener $\text{Sen}\theta$ es 1. Para $\text{Sen}\theta = 1$, $\theta = 90^\circ$ y los rayos X inciden en forma perpendicular la cara del cristal y son reflejados hacia atrás a lo largo de la trayectoria incidente. En este caso, $2d = n\lambda$; el espaciamiento mínimo d que puede observarse con los rayos X en cualquier cristal será igual a un medio de la longitud de onda de los rayos X incidentes. Lo que es interesante en este punto es que Bragg incluyó el valor numérico n (el entero) debido a que seleccionó los planos cuyos índices de Miller (hkl) fueran números primos. En otras palabras, los planos serían designados como (111) pero nunca (222) o (333). Esto siguiendo las convenciones normales usadas en geología. Para el cristalografista de monocristal de rayos X el valor numérico de n se dice que es normalmente igual a 1 y entonces simplemente usaríamos la ecuación $\lambda = 2d\text{Sen}\theta$ pero d en la ecuación sería para un plano cuyos índices de Miller pueden ser ya sea números primos o no primos. En la ecuación de Bragg. Theta es una variable, en otras palabras es el ángulo que se puede elegir simplemente rotando el cristal en relación al haz de rayos X. La longitud de onda tiene un valor fijo y d es obviamente un valor fijo determinado por el tamaño de la celda unitaria y por los índices de Miller.

Si escribimos la ecuación como $2\text{Sen}\theta = \lambda/d$ y fijamos λ en nuestro experimento, vemos que el valor observado experimentalmente de $\text{Sen}\theta$ es una medida directa *no* de el espaciamiento d sino del recíproco del espaciamiento de los planos d . Note también que de una manera u otra estamos observando en líneas perpendiculares a estos planos debido a que este espaciamiento d es la distancia perpendicular entre planos del cristal. Por esta razón, Edwald [23] en 1912 construyó lo que llamamos una red recíproca. Una red recíproca es simplemente una construcción que consiste de perpendiculares trazadas hacia todos los planos posibles de la red cuyos índices son (hkl) . Estas normales irradian desde un origen común (el punto 0, 0, 0 en la celda unitaria) y cada normal termina a una distancia desde el origen, proporcional al recíproco del espaciamiento d de el plano (hkl) .

Cada familia de planos cuyos índices de Miller son (hkl) se encuentra descrita por sólo un punto en la red recíproca: se podría tener un número infinito de planos de índices (hkl) pero ellos corresponden a un punto (hkl) en la red recíproca (Fig 2.13).

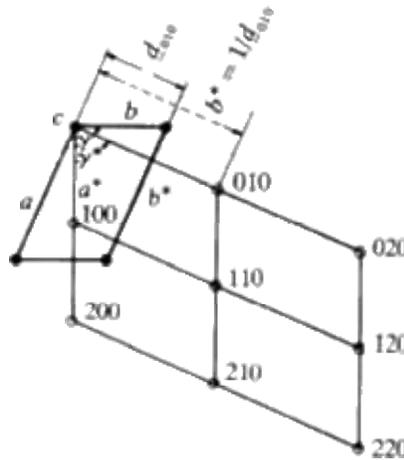


Figura 2.13 Planos de Miller

Laue en sus primeros experimentos utilizó radiación blanca de todas las longitudes de onda posibles y permitió que esta radiación cayera sobre un cristal estacionario. El cristal difractó el haz de rayos X y produjo un patrón de puntos que cumplía exactamente con la simetría interna del cristal. Analizando el experimento, con ayuda de la ecuación de Bragg, el cristal tenía una posición fija respecto al haz de rayos X, entonces no sólo el valor de d estaba fijo, sino que el valor de θ también estaba fijo.

Las únicas variables posibles eran por lo tanto el entero n y la longitud de onda λ , con el resultado que en la fotografía de Laue cada reflexión observada corresponde al primer orden de reflexión de cierta longitud de onda, al segundo orden de un medio de la longitud de onda, al tercer orden de un tercio de la longitud de onda y etc. La fotografía de Laue que se obtiene de un mono cristal es simplemente una proyección estereográfica de los planos de un cristal.

Hoy en día en vez de usar radiación blanca, se toma radiación X monocromática de una longitud de onda fija y se coloca el cristal enfrente del haz. Si un plano se coloca exactamente en el valor correcto de θ para reflejar, entonces se observa uno y sólo un haz reflejado desde aquel cristal. Imagine ahora, aún sosteniendo el cristal fijo a un ángulo θ , que se rota el cristal alrededor de la dirección del haz incidente de rayos X de tal forma que el plano que causa la reflexión está aún colocado en el ángulo θ en relación al haz de rayos X. El haz reflejado describirá un cono con el cristal en el ápice del cono. Ahora veamos la situación cuando no tenemos un cristal sino que tenemos un ciento de cristales cada uno de ellos colocado de tal forma que un plano está exactamente en el ángulo de reflexión correcto, con respecto al haz incidente. Se tiene un ciento de haces incidentes cada uno dándonos un punto observable. Este grupo de un ciento de cristales es rotado alrededor del eje incidente de rayos X. Se tiene un ciento de conos trazados por estos haces reflejados. Que ocurriría se tiene un

polvo de nuestro material que consistiera de un ciento de millón de cristales. Si la muestra pulverizada se coloca dentro del haz de rayos X, habrá muchos cristales en ese polvo que estarán en posición de reflejar el haz incidente y habrá un número suficiente de ellos para conseguir el efecto no de reflexión puntual, sino de una serie continua de reflexiones puntuales las cuales caerán a lo largo del arco del cono que previamente imagine que existía. Esta es la base del así llamado método de polvos o de Debye-Scherrer que es probablemente la técnica más comúnmente utilizada en cristalografía de rayos X. La cámara de polvos (Fig. 2.14) consiste de un cilindro metálico en el centro donde se encuentra la muestra.

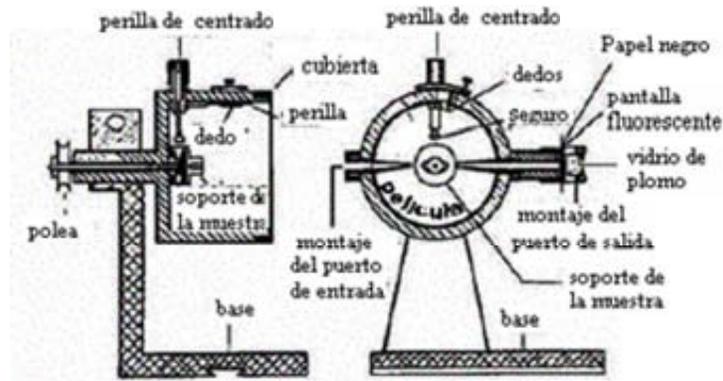


Figura 2.14 Cámara de Polvos

El material pulverizado se encuentra adherido a una barra de vidrio. Una cinta de película de rayos X se coloca dentro del cilindro. Existe un orificio perforado en un lado de la película para el colimador del haz y otro orificio está perforado a 180° el lado opuesto a través del cual se puede colocar un dispositivo para capturar el haz. La cámara se encuentra cerrada por un tapa ligeramente apretada y se colocada frente al haz de rayos X.

Este proceso actualmente se realiza a través de una computadora la cual nos presenta los datos obtenidos en una grafica denominada difractograma,

2.6.2 MAGNETOQUÍMICA

La magnetoquímica es la rama de la ciencia que se dedica al estudio de las sustancias (elementos y compuestos) y de sus propiedades magnéticas

Los primeros compuestos magnéticamente interesantes eran típicamente sólidos inorgánicos, como el hierro o la magnetita (un óxido de hierro). Esto es debido a la existencia de electrones desapareados en los metales de transición. En algunos sólidos inorgánicos, los momentos magnéticos de estos electrones se acoplan, este acoplamiento se propaga tridimensionalmente, y se llega a un ordenamiento magnético. Esto da lugar a la aparición de dominios magnéticos, con lo que se tienen imanes, con sus conocidas propiedades (atracción y repulsión) por otros imanes, dependiendo de cómo se enfrenten sus polos magnéticos.

Los materiales magnéticos se clasifican principalmente en: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos esta clasificación se basa en la reacción del material ante un campo magnético.

2.6.3 SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

El campo magnético dentro de una sustancia, llamado inducción magnética (B), difiere el valor en el vacío, del campo aplicado, H_0 . La diferencia esta relacionada con la magnetización (M) de la muestra, por medio de la ecuación 2.7.

$$B = H_0 + 4\pi M \quad (2.7)$$

El comportamiento magnético de una sustancia se determina midiendo su magnetización (M) en el seno de un campo magnético (H). La susceptibilidad magnética por unidad de volumen X_v mide lo susceptible que es una sustancia a la magnetización (ec. 2.8)

$$X_v = \frac{M}{H_0} \quad (2.8)$$

2.6.3.2 DIAMAGNETISMO

Cuando se coloca un material diamagnético en un campo magnético, se induce en él un momento magnético de sentido opuesto al campo lo cual se observa porque el material flota. En la actualidad se sabe que esta propiedad se debe a las corrientes eléctricas inducidas en los átomos y moléculas individuales. Estas corrientes producen momentos magnéticos opuestos al campo aplicado. Muchos materiales son diamagnéticos; los que presentan un diamagnetismo más intenso son el bismuto metálico y las moléculas orgánicas que, como el benceno, tienen una estructura cíclica que permite que las corrientes eléctricas se establezcan con facilidad. Los superconductores presentan un diamagnetismo extraordinariamente alto.

Los materiales diamagnéticos tienen una permeabilidad magnética inferior a la unidad (1), y una susceptibilidad magnética negativa.

2.6.3.3 PARAMAGNETISMO LEY DE CURIE

En los materiales paramagnéticos se puede observar que son atraídos por los imanes. El comportamiento paramagnético se produce cuando el campo

magnético aplicado alinea todos los momentos magnéticos ya existentes en los átomos o moléculas individuales que componen el material. Esto produce un momento magnético global que se adiciona al campo magnético. Los materiales paramagnéticos suelen contener elementos de transición o lantánidos con electrones desapareados. El paramagnetismo en sustancias no metálicas suele caracterizarse por una dependencia de la temperatura: la intensidad del momento magnético inducido varía inversamente con la temperatura. Esto se debe a que al ir aumentando la temperatura, cada vez resulta más difícil alinear los momentos magnéticos de los átomos individuales en la dirección del campo magnético.

Los materiales paramagnéticos tienen una permeabilidad magnética superior a la unidad, o, lo que es lo mismo, una susceptibilidad magnética positiva y pequeña.

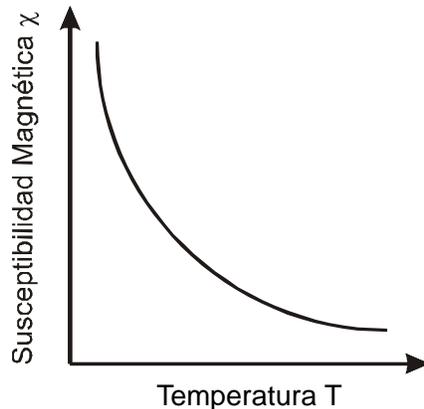


Figura 2.15 Dependencia de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en una muestra paramagnética

La magnetización paramagnética de una sustancia en ausencia del campo es nula ya que los momentos magnéticos individuales de los electrones se orientan al azar resultando en su mutua anulación. En presencia del campo, la magnetización aparece como consecuencia de que los estados que alinean el momento magnético con el campo se hacen mas estables, cuanto mayor es la

intensidad del campo, la magnetización (M) es proporcional al campo y la susceptibilidad independiente del propio campo (ec.2.9).

$$X = \frac{C}{T} \quad 2.9$$

Donde X es la susceptibilidad magnética, T la temperatura en K y C es una constante conocida como Constante de Curie. Una mejor aproximación al comportamiento de muchos sistemas reales se obtiene a partir de la ecuación de Curie-Weiss (ec.2.10)

$$X = \frac{C}{T - \theta} \quad 2.10$$

donde θ es otra constante conocida como constante de Weiss. A baja temperatura, los sistemas se apartan del comportamiento descrito por la Ley de Curie.

2.6.3.4 FERROMAGNETISMO

En una sustancia ferromagnética, los espines de los distintos centros metálicos se acoplan en orientaciones paralelas, reforzándose entre si y dando momentos magnéticos fuertes. Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales d o f que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos. El aspecto clave es que la interacción debe ser lo suficientemente fuerte como para alinear los espines pero no lo suficiente como para que los espines se apareen formando un enlace covalente. La temperatura tiende a desordenar los espines, de forma que por encima de una temperatura, llamada de Curie , el efecto cooperativo de los

espines desaparece y el comportamiento del material es el típico del paramagnetismo. Por debajo de la temperatura de Curie, los electrones se mantienen acoplados y la magnetización se mantiene incluso cuando el campo ha desaparecido: la magnetización no es proporcional al campo y la susceptibilidad depende del campo.

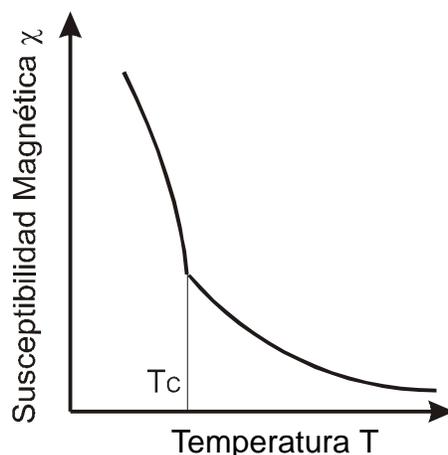


Figura 2.16 Dependencia de la temperatura de una sustancia ferromagnética.

2.6.2.5 ANTIFERROMAGNETISMO

En una sustancia antiferromagnética, el acoplamiento tiende a aparear los espines, que se anulan entre sí. Como en el ferromagnetismo, la susceptibilidad es positiva y dependiente del campo. El acoplamiento entre espines es típico del antiferromagnetismo y suele producirse con intervención de ligandos por un mecanismo llamado superintercambio

Como el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética se destruye a alta temperatura por efecto de la entropía. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se llama temperatura de Neel. Por encima de esta, los compuestos son típicamente paramagnéticos.

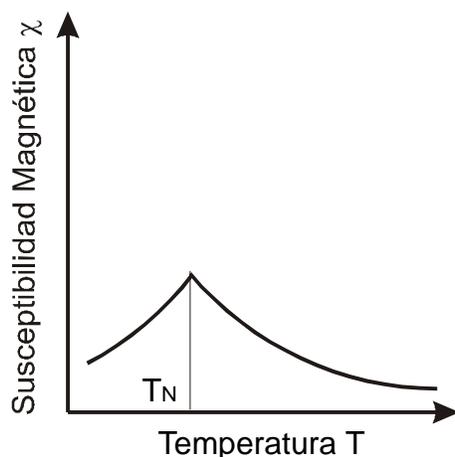


Figura 2.17 Dependencia de la temperatura de una sustancia antiferromagnética.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura es diferente para cada material superconductor pero se espera obtener algo similar al reportado para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7] donde se observa un cambio brusco en la susceptibilidad, a cierta temperatura, temperatura T_c , en la cual deja de ser un material superconductor.

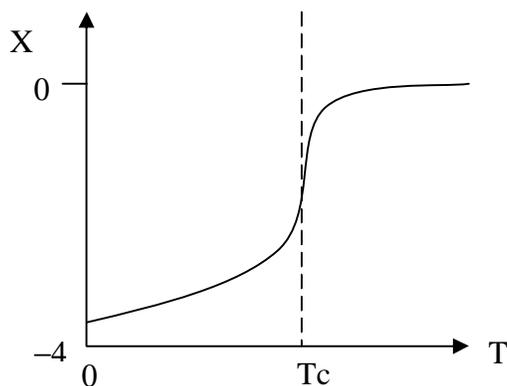


Figura 2.18 Dependencia de la temperatura en el superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SINTESIS

3.1.1 EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS

EQUIPO:

- Ø Balanza Analítica
- Ø Mufla
- Ø Difractometro de Rayos X, Marca SIEMENS, Modelo D500 Krystalloflex.
- Ø Equipo de Bajas Temperaturas Marca Janis con enfriador de Helio

MATERIAL:

- Ø Mortero de Ágata
- Ø Crisol de Porcelana

REACTIVOS ALTA PUREZA (99.9%):

- Ø La_2O_3 Marca Sigma Aldrich
- Ø SrCO_3 Marca Sigma Aldrich
- Ø CuO Marca Sigma Aldrich
- Ø TiO_2 Marca Sigma Aldrich

3.1.2 METODOLOGÍA:

La síntesis se llevó a cabo mediante el método de reacción en estado sólido, con el siguiente diagrama de bloques.

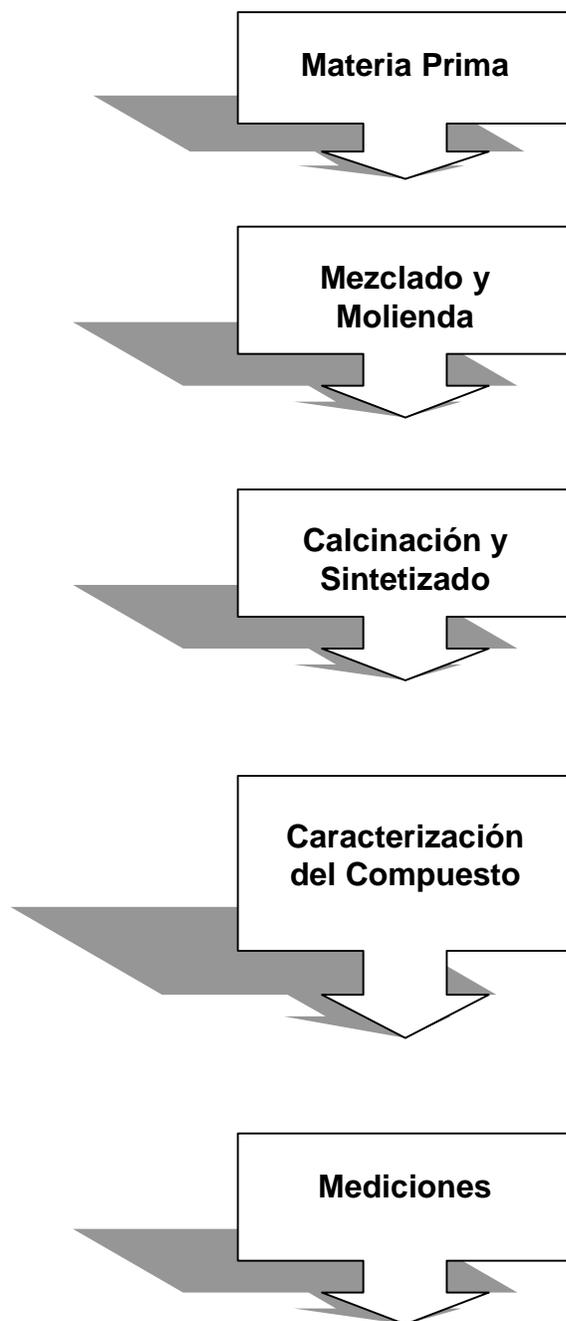


Diagrama de bloques para la reacción en estado sólido

3.1.3 REACCIONES QUÍMICAS:

Todos los cálculos se hicieron para obtener 10g de producto

Para obtener el cerámico $La_{1.78}Sr_{0.22}CuO_4$ tenemos la siguiente reacción:

| | $0.89La_2O_3$ | $.+. 0.22SrCO_3$ | $.+. CuO$ | $.+. 0.055O_2$ | $-->. La_{1.78}Sr_{0.22}CuO$ | $.+. 0.22CO_2$ |
|------|---------------|------------------|-----------|----------------|------------------------------|----------------|
| P.M. | 289.979 | 32.478 | 79.54 | 1.759 | 394.071 | 9.682 |
| %mol | 73.58 | 8.24 | 20.18 | 0.44 | 100 | gas |
| g | 7.358 | 0.824 | 2.018 | | | |

Para obtener el cerámico $La_{0.075}Sr_{0.925}TiO_3$ tenemos la siguiente reacción:

| | $0.0375La_2O_3$ | $.+. 0.925SrCO_3$ | $.+. TiO_2$ | $-->. La_{0.075}Sr_{0.925}TiO_3$ | $.+. 0.925CO_2$ | $.+. 0.015O_2$ |
|------|-----------------|-------------------|-------------|----------------------------------|-----------------|----------------|
| P.M. | 12.218 | 136.557 | 79.9 | 187.348 | 40.709 | 0.59 |
| %mol | 6.52 | 72.88 | 42.64 | 100 | gas | gas |
| g | 0.652 | 7.288 | 4.264 | | | |

3.1.4 PREPARACIÓN DEL COMPUESTO:

La preparación de los compuestos se realizó en cinco pasos que a continuación se describen.

1. Mezclado y Molienda

Se mezcló la materia prima en un mortero de ágata para evitar contaminación, homogenizó triturando hasta alcanzar un grano muy fino.

2. Calcinación y Sínterizado

El objetivo de la calcinación es eliminar por completo la existencia de agua en la mezcla así como proporcionar la energía necesaria para la activación de la reacción.

Esta operación se realizó a diferentes temperaturas como lo muestra la tabla 3.1.

Tabla 1 Temperatura y Tiempo de reacción para los cerámicos

| TEMPERATURA °C | TIEMPO hrs. |
|----------------|-------------|
| 700 | 4 |
| 800 | 4 |
| 900 | 4 |
| 1000 | 3 |

3. Identificación del compuesto

La técnica por la cual se identificaron los compuestos fue Difracción de Rayos X el cual opera a las condiciones siguientes:

Corriente = 30Kv, 20mA

Fuente de Rayos X = Tubo de cobre, radiación $K_{\alpha\text{Cu}} = \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

Celda o Tamaño de paso = 0.02°

Velocidad de Rotación o Intervalo de paso de tiempo = 0.04 seg.

La Técnica de difracción de Rayos X se realiza en una serie de pasos descritos a continuación:

- 1) Se coloca una pequeña porción de compuesto sintetizado en un dispositivo porta muestras el cual se introduce en el difractómetro teniendo cuidado que el seguro quede en la posición correcta.
- 2) Se inicia el procedimiento de análisis computarizado.
- 3) Al terminar el análisis la información obtenida es procesada e interpretada por el mismo software responsable de la adquisición, el cual entrega un informe a manera de difractograma (donde se grafica I vs. 2θ).
- 4) Para la identificación del compuesto se cuenta con una base de datos en la que el programa busca el posible compuesto obtenido por un proceso de comparación entre el difractograma obtenido y los almacenados en la base de datos, dando un listado de los posibles compuestos obtenidos.
- 5) El siguiente paso es traslapar el difractograma obtenido y los difractogramas del listado obtenido, así el difractograma que más se ajuste al obtenido será el compuesto sintetizado.
- 6) Una vez identificado el compuesto se obtiene de la base de datos un archivo denominado “tarjeta” en la cual nos reporta los datos como estructura cristalina, parámetros de red, etc.

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$

La figura 4.1 muestra el difractograma del sistema $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ obtenido a 700°C por 4 horas. Puede identificarse La_2O_3 (Oxido de lantano) el cual es el reactivo de mayor concentración lo que nos sugiere que la reacción aun no ha comenzado.

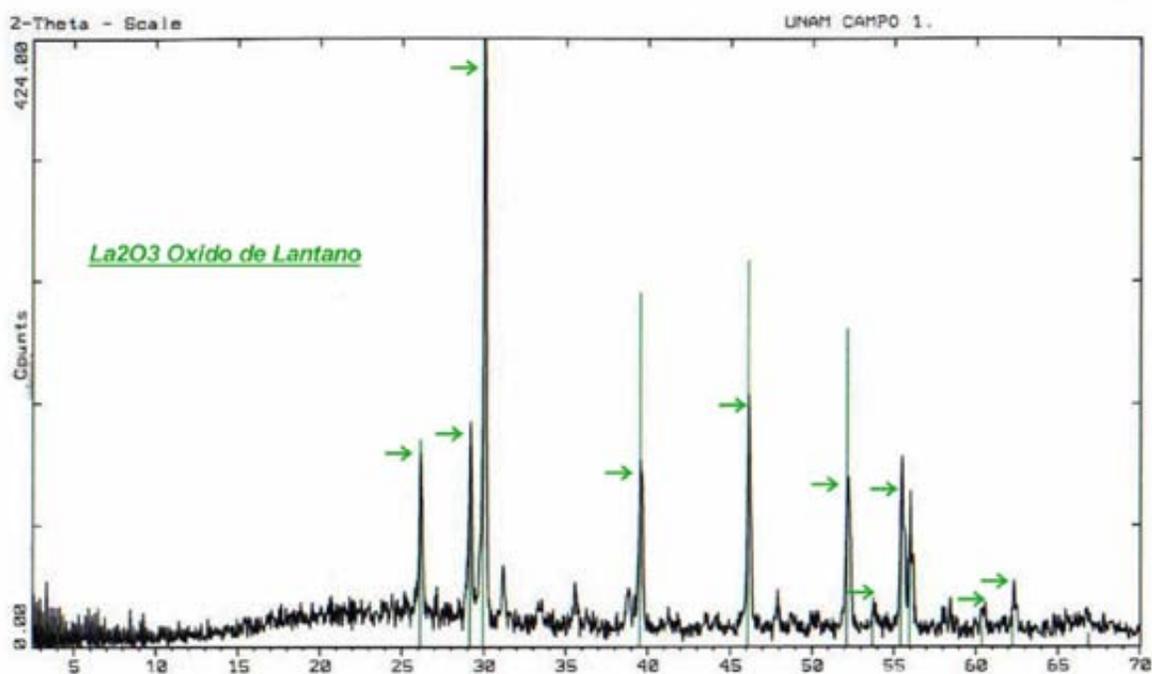


Figura 4.1 Difractograma $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ a 700°C

En la figura 4.2 la muestra fue llevada a 800°C por un periodo de 4 horas, no se observa ningún cambio en el difractograma lo que nos sugiere que se necesita mayor temperatura para que la reacción se lleve a cabo.

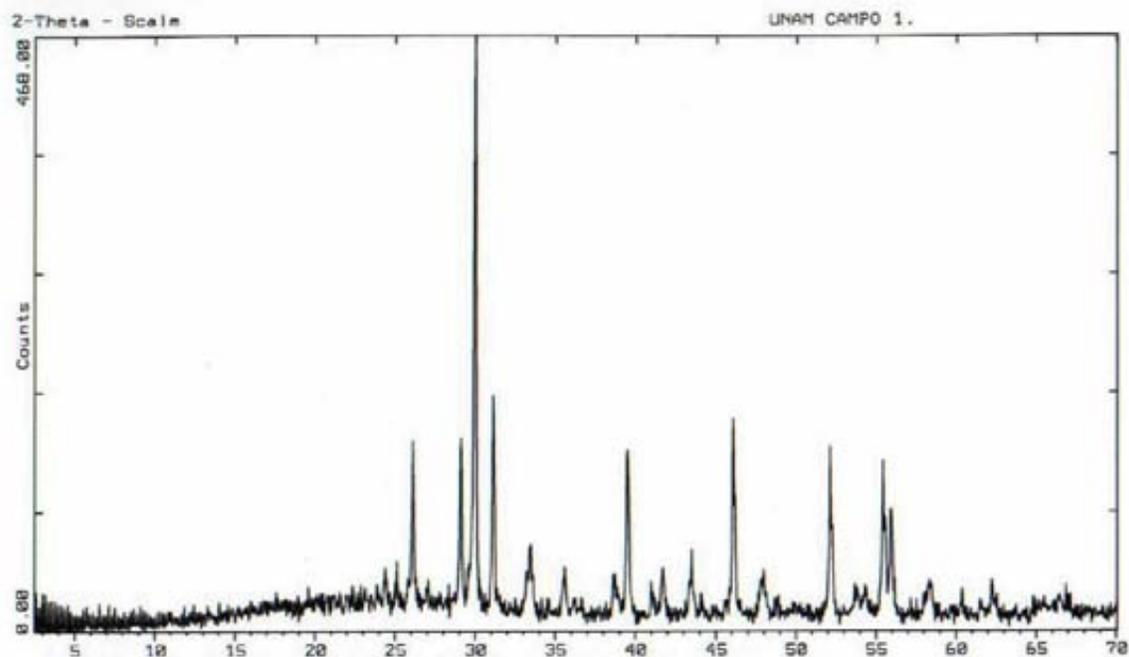


Figura 4.2 Difractograma $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ a 800°C

En la figura 4.3 se muestra el difractograma del compuesto $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ que fue obtenido a 900°C , pero no se identifica como un compuesto único.

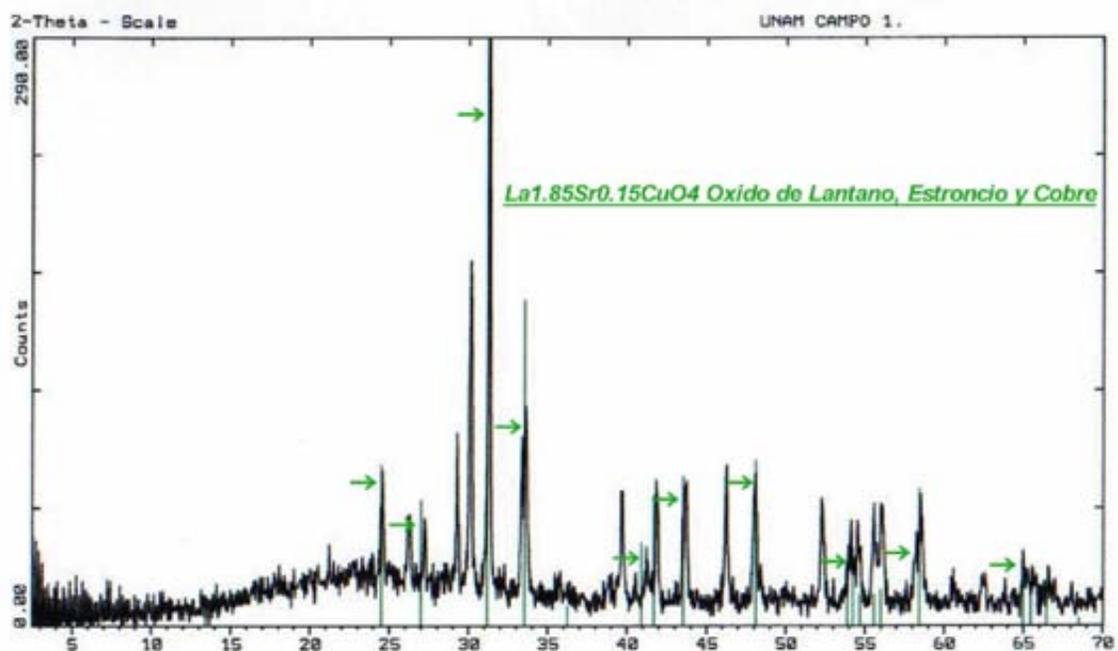


Figura 4.3 Difractograma $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ a 900°C

En la figura 4.4, el compuesto se sometió a una temperatura de 1000°C por un periodo de 4 horas, en el se puede observar que todas las reflexiones en el difractograma se indexan perfectamente con el compuesto $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ que se identifica con el numero de tarjeta 38-1427 de (JCPDS) Banco de Datos del Centro Internacional de Difracción (fig. 4.5).

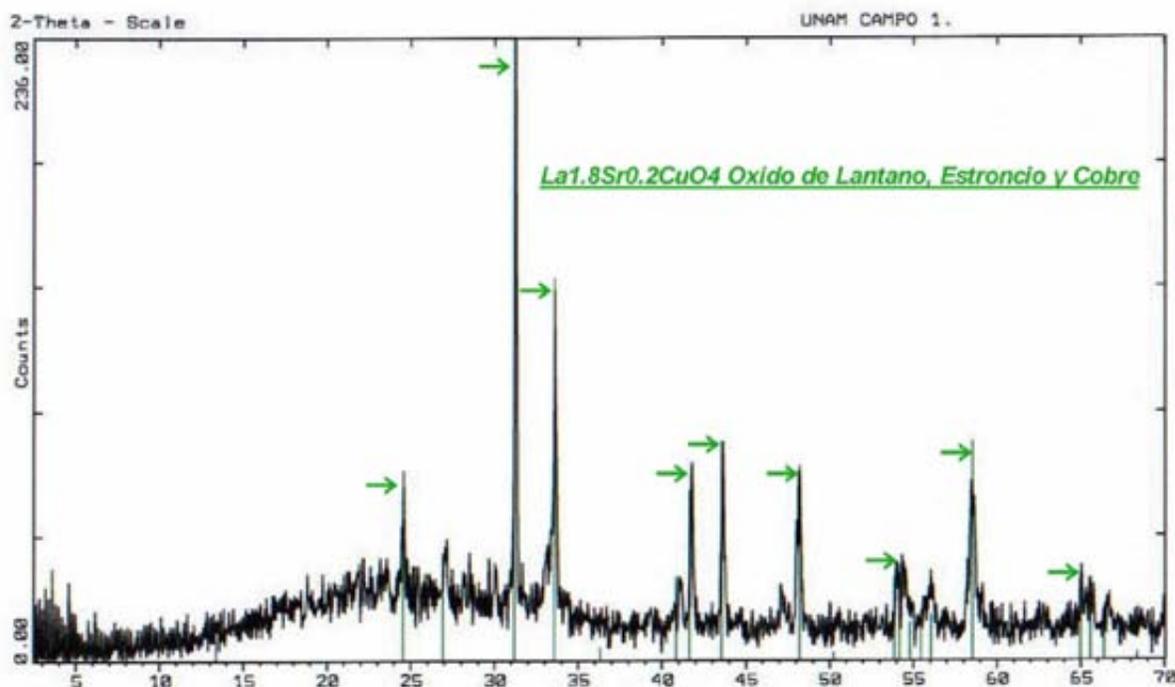


Figura 4.4 Difractograma $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ a 1000°C

Se observa también que es fase única y de la figura 4.5 se conoce la estructura cristalina que es tetragonal con parámetros de red:

$$a = 3.77230 \text{ \AA}$$

$$b = 3.77230 \text{ \AA}$$

$$c = 13.2467 \text{ \AA}$$

De los datos de la tarjeta se conoce que el compuesto presenta un grupo espacial I_4 / mmm (tetragonal centrado en el cuerpo y con rotación 4) también conocemos que el compuesto tiene un color y lo presenta.

8-1427 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: *

| CuSr La O | | d Å | Int. | h k l |
|--|---------------------|---------------|-------------|-----------|
| 0.2 1.8 4 | | 6.620 | 3 | 0 0 2 |
| Copper Strontium Lanthanum Oxide | | 3.629 | 26 | 1 0 1 |
| | | 3.311 | 17 | 0 0 4 |
| | | 2.8684 | 100 | 1 0 3 |
| | | 2.6676 | 61 | 1 1 0 |
| ----- | | | | |
| Rad: CuK α | Lambda: 1.540598 | Filter: Mono. | d-sp: Diff. | |
| Cutoff: 17.7 | Int: Diffractometer | I/Icor: | | |
| Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, E., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), JCPDS Grant-in-Aid Report, (1987) | | | | |
| ----- | | | | |
| Sys: Tetragonal | S.G.: I4/mmm (139) | | | |
| a: 3.77230(6) | b: | c: 13.2467(3) | A: | C: 3.5116 |
| A: | B: | C: | Z: 2 | mp: |
| Ref: Wong-Ng, W. et al., Powder Diffraction, 2 196 (1987); Swanson, H., McMurdie, H. et al., Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 10 45 (1972) | | | | |
| Dx: 6.961 Dm: SS/FOM: F30=219(.004,33) | | | | |
| ----- | | | | |
| ea: | nwb: | ey: | Sign: | 2V: |
| Ref: | | | | |
| ----- | | | | |
| Color: Black | | | | |
| Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 26.0 C. The sample was prepared by J. Blendell (NBS) by evaporating a stoichiometric mixture of lanthanum, strontium, and copper nitrates dissolved in H ₂ O, pressed into pellet and heated at 500 C for 89 hours. The sample was further annealed in air at 1000 C for a week with intermediate grindings. Superconductor with T _c of 42 K. The initial cell was obtained from the structure of K ₂ NiF ₄ . The structure was determined by Cava and Santoro (1). K ₂ NiF ₄ type. Silicon, fluorophlogopite used as internal standards. PSC: t114. Structure reference: 1. Cava, R., Santoro, A., to be published, Phys. Rev. Lett., Mwt: 395.10. Volume[CD]: 188.50. | | | | |
| ----- | | | | |

| d Å | Int. | h k l | d Å | Int. | h k l | d Å | Int. | h k l |
|--------|------|--------|--------|------|--------|--------|------|-------|
| 1.2371 | 3 | 2 2 4 | 0.9801 | 12 | 2 1 11 | 0.8649 | 2 | 4 1 5 |
| 1.2094 | 7 | 3 0 3 | 0.9731 | 2 | 3 2 5 | | | |
| 1.1929 | 9 | 3 1 0 | 0.9679 | 5 | 3 1 8 | | | |
| 1.1865 | 3 | 1 1 10 | 0.9462 | 2 | 0 0 14 | | | |
| 1.1473 | 11 | 1 0 11 | 0.9431 | 3 | 4 0 0 | | | |
| 1.1416 | 5 | 2 2 6 | 0.9398 | 1 | 2 2 10 | | | |
| 1.1359 | 2 | 0 0 5 | 0.9156 | 3 | 3 2 7 | | | |
| 1.1223 | 7 | 1 4 | 0.9070 | 1 | 4 0 4 | | | |
| 1.0840 | 2 | 0 0 10 | 0.8958 | 5 | 4 1 3 | | | |
| 1.0495 | 5 | 3 1 6 | 0.8917 | 4 | 1 1 14 | | | |
| 1.0473 | 5 | 3 0 7 | 0.8892 | 3 | 3 3 0 | | | |
| 1.0430 | 2 | 2 1 | 0.8865 | 4 | 3 1 10 | | | |
| 1.0387 | 3 | 2 8 | 0.8722 | 1 | 2 1 13 | | | |
| 1.0180 | 8 | 2 3 | 0.8697 | 4 | 3 0 11 | | | |
| 0.9838 | 1 | 1 0 13 | 0.8673 | 3 | 4 0 6 | | | |

Strong lines: 2.87/X 2.67/6 2.08/4 1.58/4 1.89/3 2.17/3 3.63/3 3.31/2

Figura 4.5 Tarjeta de identificación del sistema $La_{1.78}Sr_{0.22}CuO_4$

En la estructura cristalina del compuesto $La_{1.78}Sr_{0.22}CuO_4$ los átomos de cobre y de oxígeno están en posiciones especiales y los átomos restantes están en posiciones generales, con un solo parámetro indeterminado asociado a la coordenada z. Las posiciones se describen en la figura 4.6

$$La(4e)0,0,u;0,0,-u; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -u + \frac{1}{2}$$

$$Cu(2a)0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$O(1)(4c)0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$o(2)(4e)0,0,v;0,0,-v; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -v + \frac{1}{2}$$

Figura 4.6 Donde u = 0.362 y v = 0.182

La tabla 4.1 muestra a detalle las posiciones atómicas.

Tabla 4.1 Posición atómica del compuesto La_2CuO_4 con grupo espacial I4 / mmm

| Complejo | z | Átomo | Sitio | x | y | z |
|-------------------|-------------|-------|-------|-----|-----|------|
| CuO ₂ | 1 | O(1) | 4c | 1/2 | 0 | 1 |
| | | O(1) | 4c | 0 | 1/2 | 1 |
| | | Cu | 2a | 0 | 0 | 1 |
| OLa | 5/6 = 0.833 | La | 4e | 1/2 | 1/2 | 0.86 |
| | | O(2) | 4e | 0 | 0 | 0.82 |
| LaO | 2/3 = 0.667 | O(2) | 4e | 1/2 | 1/2 | 0.68 |
| | | La | 4e | 0 | 0 | 0.64 |
| O ₂ Cu | 1/2 | O(1) | 4c | 0 | 1/2 | 1/2 |
| | | O(1) | 4c | 1/2 | 0 | 1/2 |
| | | Cu | 2a | 1/2 | 1/2 | 1/2 |
| LaO | 1/3 = 0.333 | La | 4e | 0 | 0 | 0.36 |
| | | O(2) | 4e | 1/2 | 1/2 | 0.32 |
| OLa | 1/6 = 0.167 | O(2) | 4e | 0 | 0 | 0.18 |
| | | La | 4e | 1/2 | 1/2 | 0.14 |
| CuO ₂ | 0 | O(1) | 4c | 1/2 | 0 | 0 |
| | | O(1) | 4c | 0 | 1/2 | 0 |
| | | Cu | 2a | 0 | 0 | 0 |

Con los datos de la tabla 4.1 se pudo simular la estructura cristalina del compuesto con el programa computacional CARINEV [6] como lo muestra la figura 4.7.

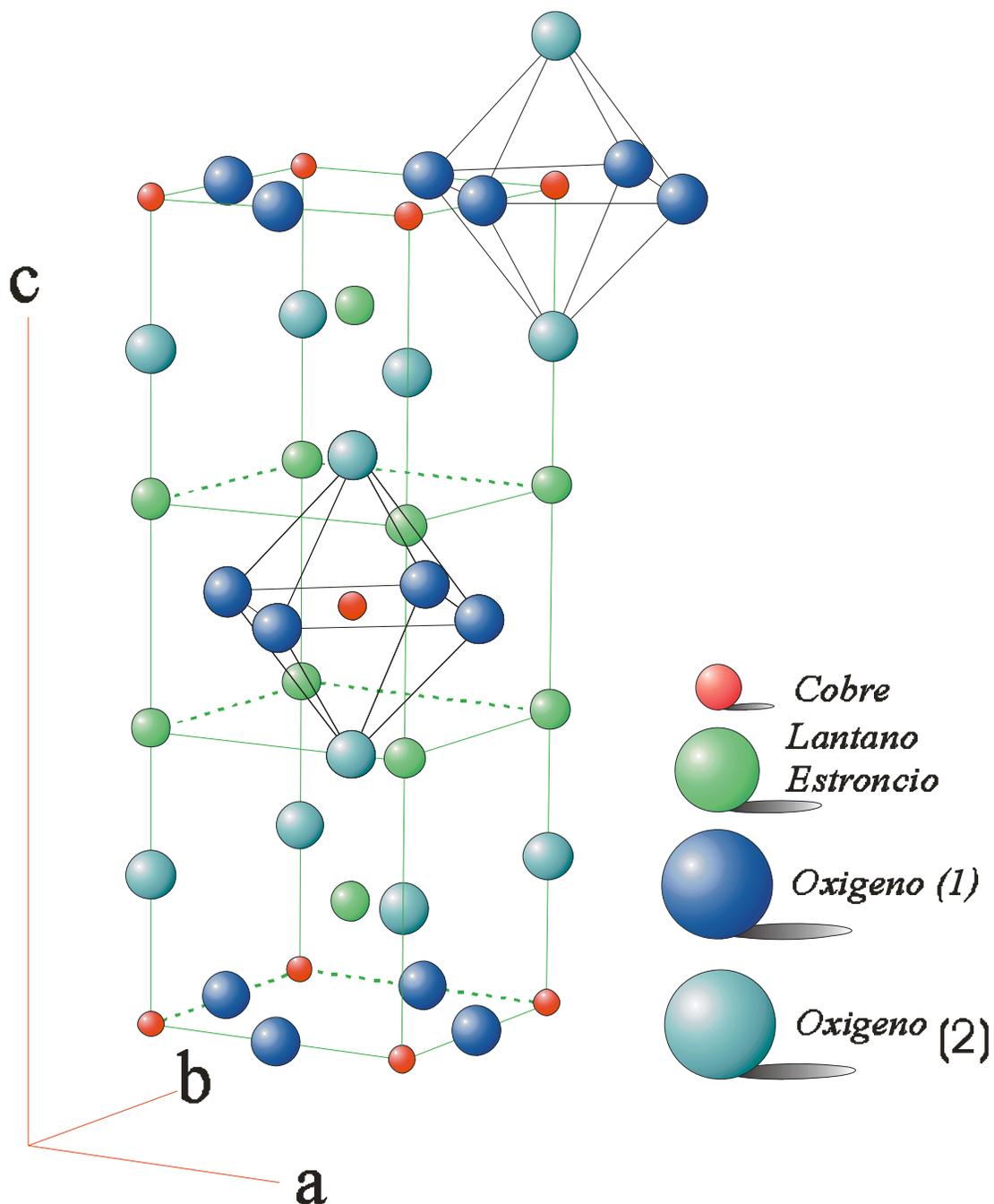


Figura 4.7 Estructura del Cerámico $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$

La figura 4.8 muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética* en función de la temperatura para el sistema $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$, se observa una grafica que comienza en -1.5 lo cual se esperaba ya que la susceptibilidad magnética en un material superconductor presenta un diamagnetismo y la susceptibilidad de un material diamagnético es negativa ya que repele por completo el campo magnético la temperatura de transición observada es $T_C = 36\text{K}$, que coincide con los datos presentados por H. Berg , R. Muller , R. Borowski , B. Freitag , I. Muller , B. Roden [14] quienes reportan una temperatura de transición $T_C = 38\text{K}$.

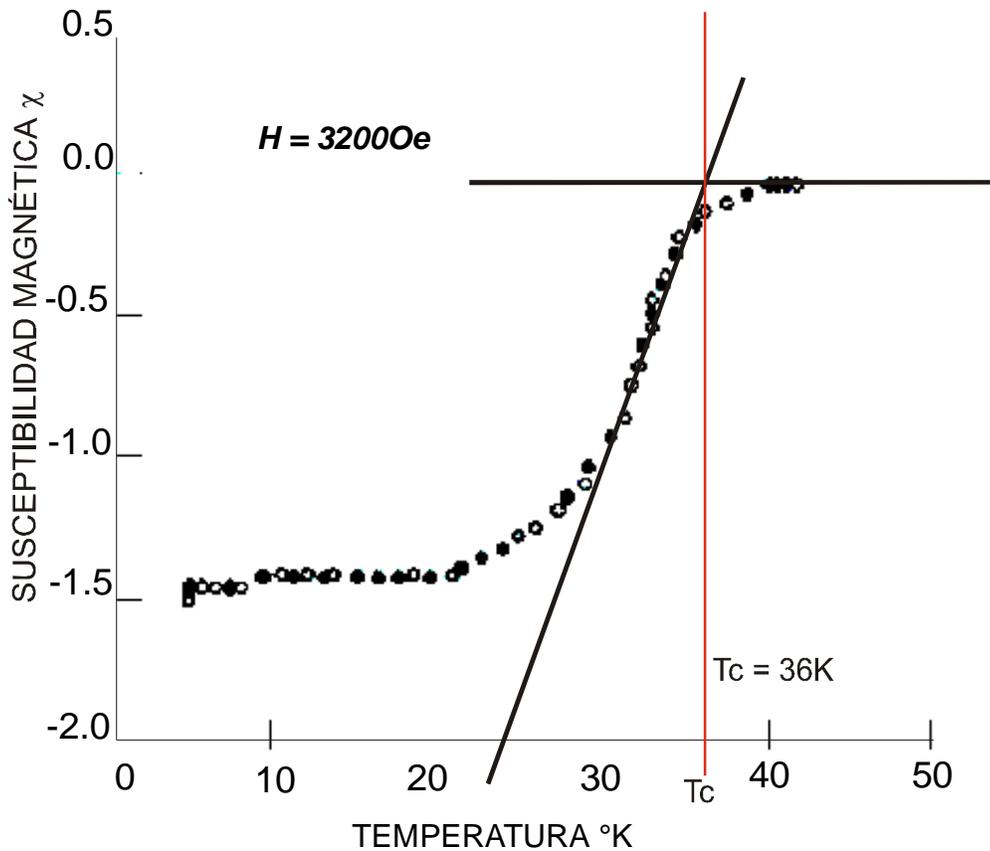


Figura 4.8 Grafica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el cerámico $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$

* La medición de susceptibilidad magnética se realizó en el Laboratorio de Mediciones Magnéticas del Instituto de Física a cargo de Dr Boichimi.

4.2 $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$

El cerámico es un polvo que presenta un color blanco grisáceo el cual se pulverizo aun mas para poder caracterizarlo por el método de rayos X. La figura 4.9 muestra el difractograma del sistema $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ que fue sometido a una temperatura de 700°C por un periodo de 3 horas, en el se puede identificar SrCO_3 (Carbonato de estroncio), lo cual significa que la reacción aun no se a llevado a cabo.

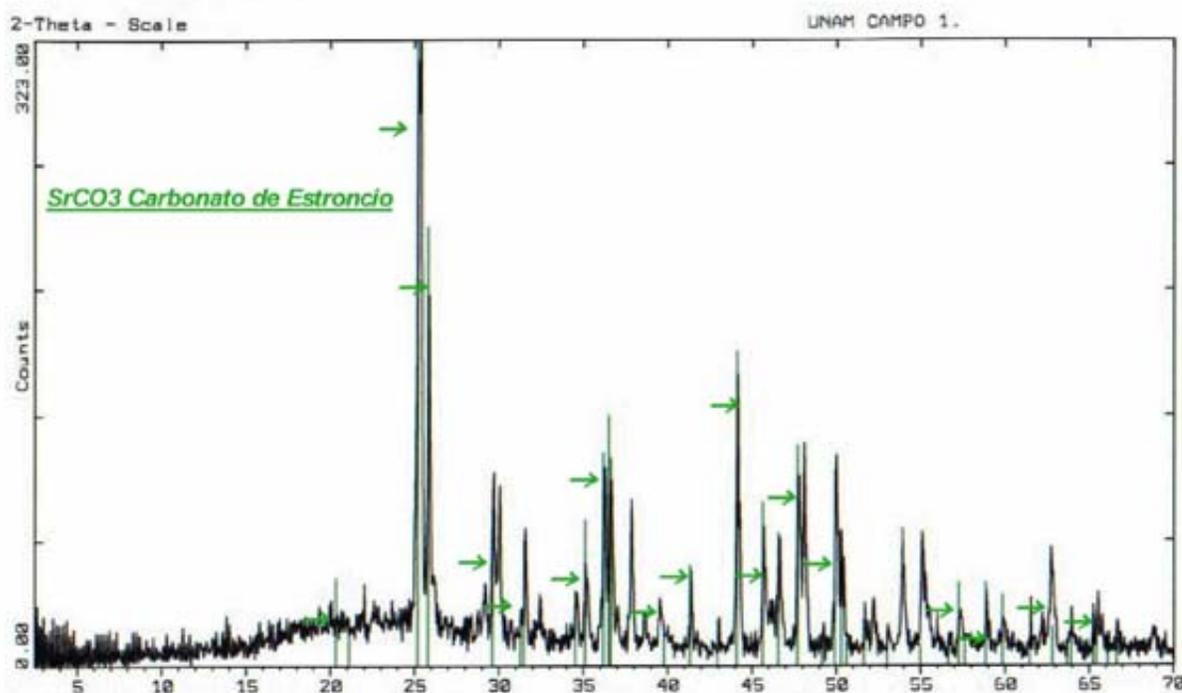


Figura 4.9 Difractograma $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ a 700°C

La figura 4.10 muestra el difractograma del sistema $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ llevado a una temperatura de 800°C por un lapso de 4 horas en el cual no se observa ningún cambio en las reflexiones.

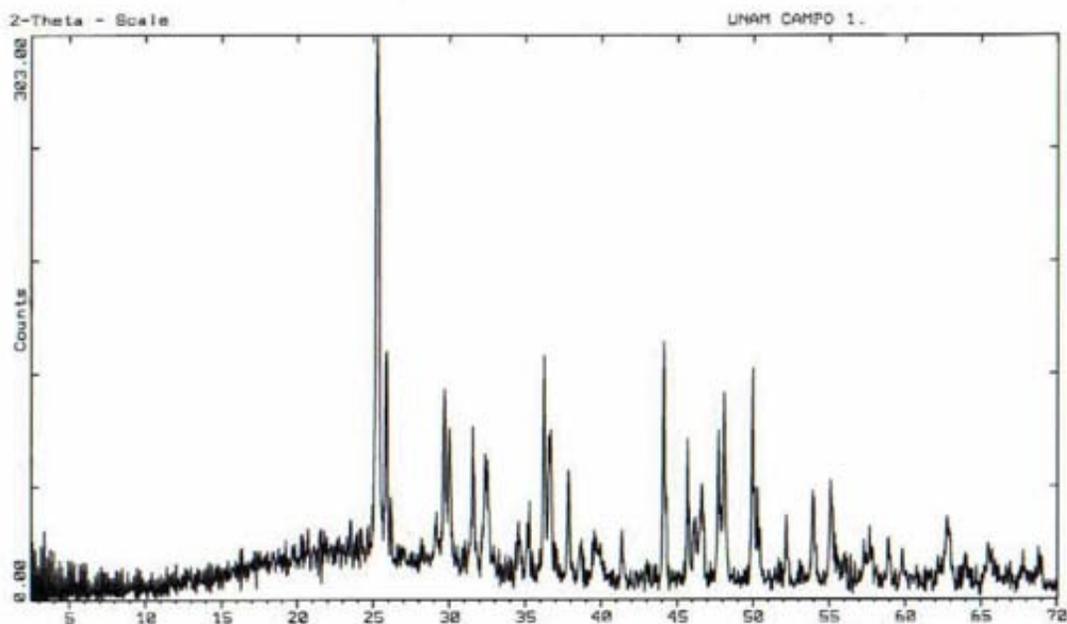


Figura 4.10 Difractograma $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ a 800°C

En la figura 4.11 se muestra el difractograma del sistema $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ llevado a 900°C por 4 horas, se identifica carbonato de estroncio (SrCO_3).

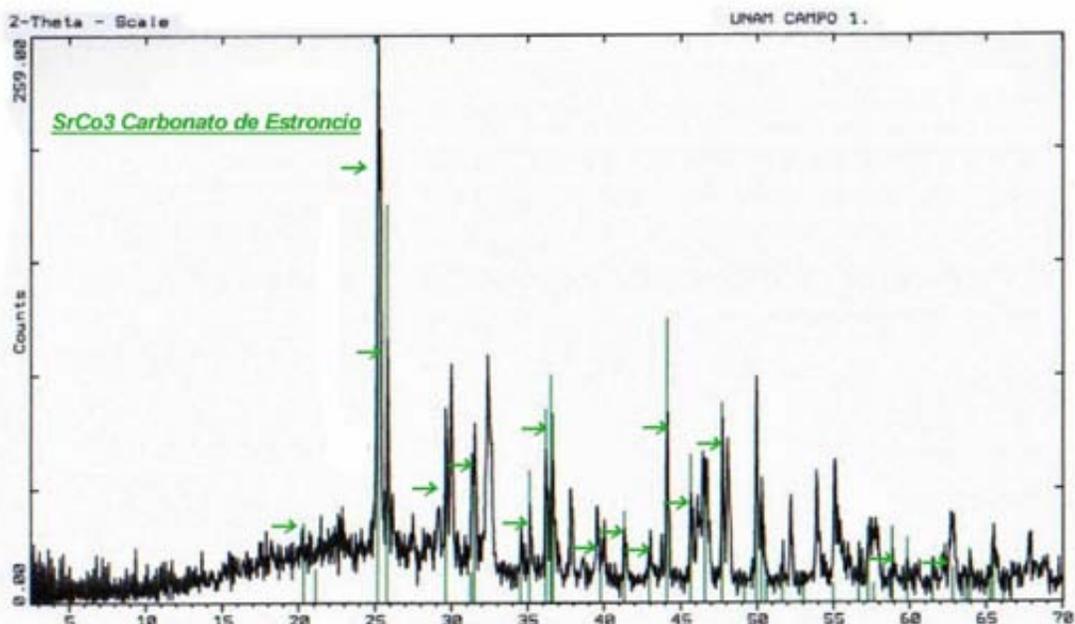


Figura 4.11 Difractograma $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ a 900°C

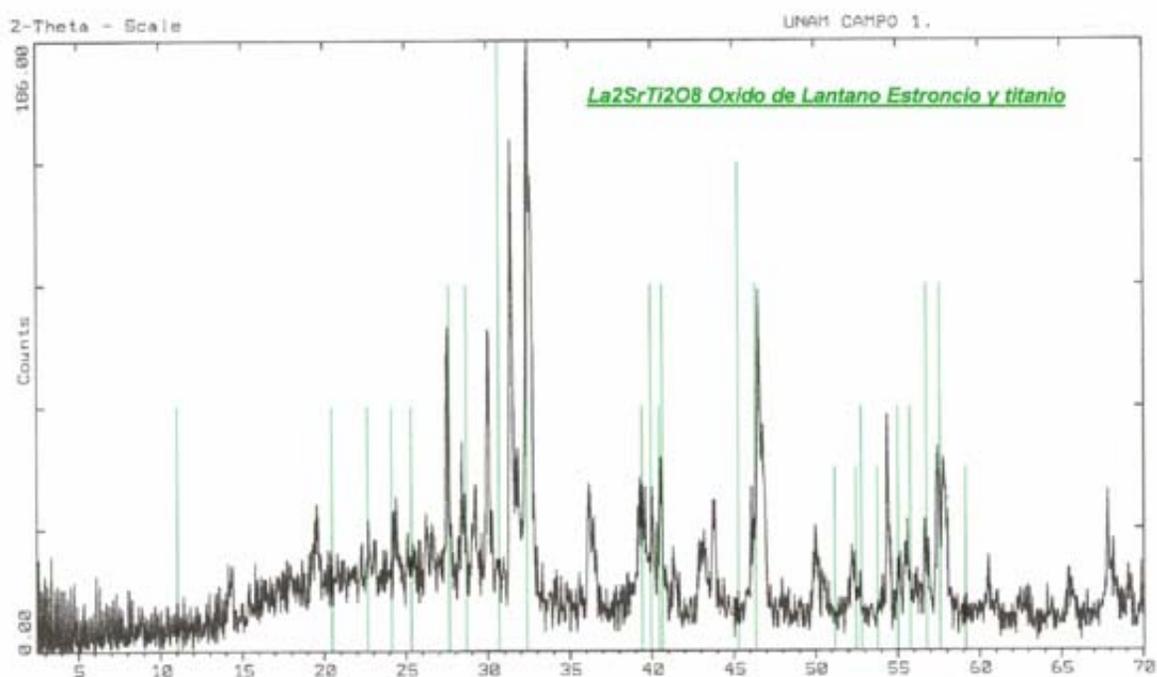


Figura 4.12 Difractograma $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ a 1000°C

La figura 4.12 muestra el difractograma del sistema $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ sometido a una temperatura de 1000°C por un periodo de tiempo de 4 horas, se puede observar que las reflexiones pueden identificarse con $\text{SrLa}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$, se identifica con la tarjeta que lleva por número 36-211 del Banco de Datos del Centro Internacional de Difracción (JCPDS) la cual se anexa en la figura 4.13.

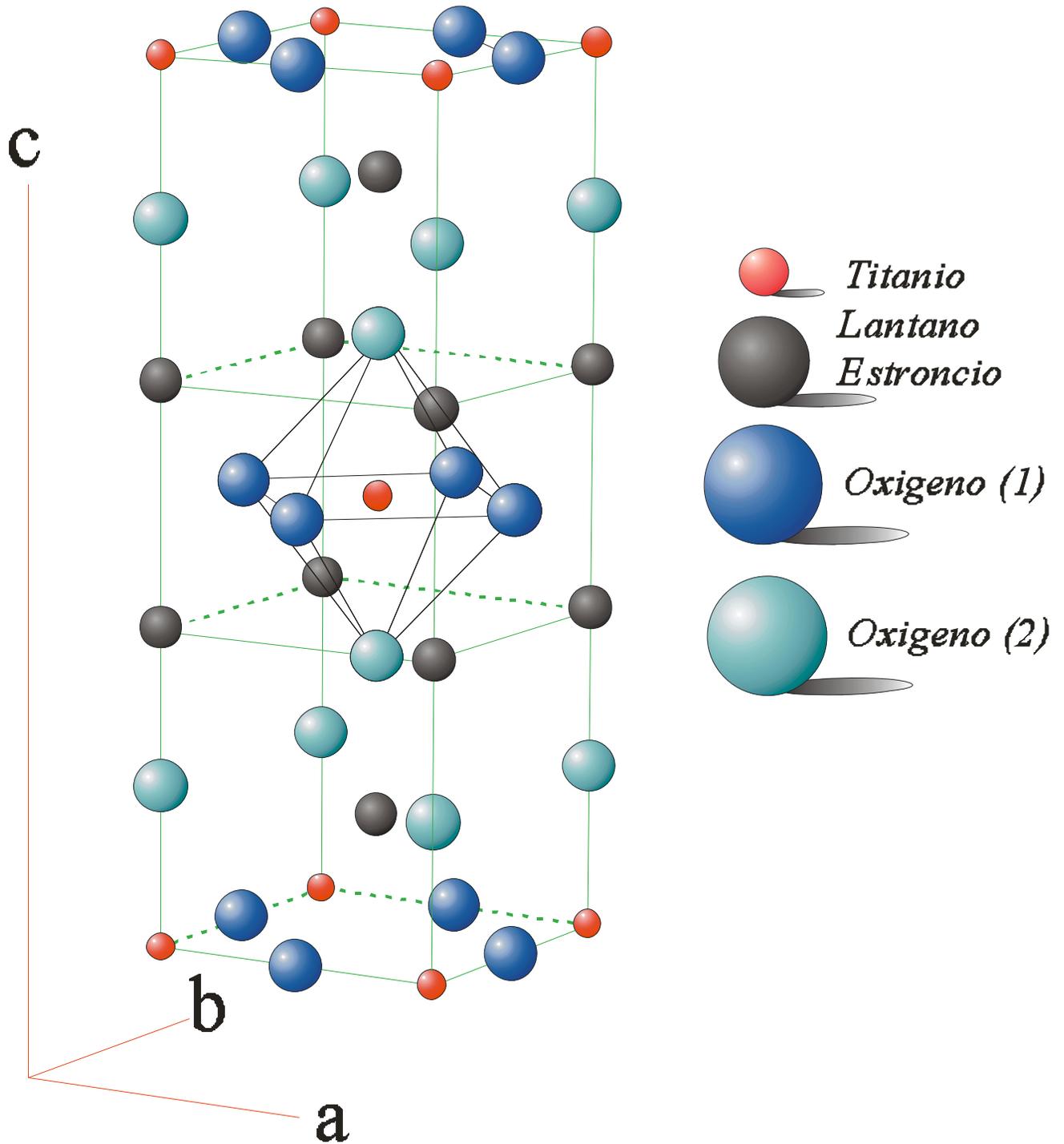


Figura 4.14 Estructura Cristalina propuesta para el cerámico $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$

Se realizó susceptibilidad magnética en función con su temperatura, en donde se observa también que la gráfica que comienza con valores negativos como se esperaba para un material superconductor también se observa una temperatura de transición $T_c=43\text{K}$.

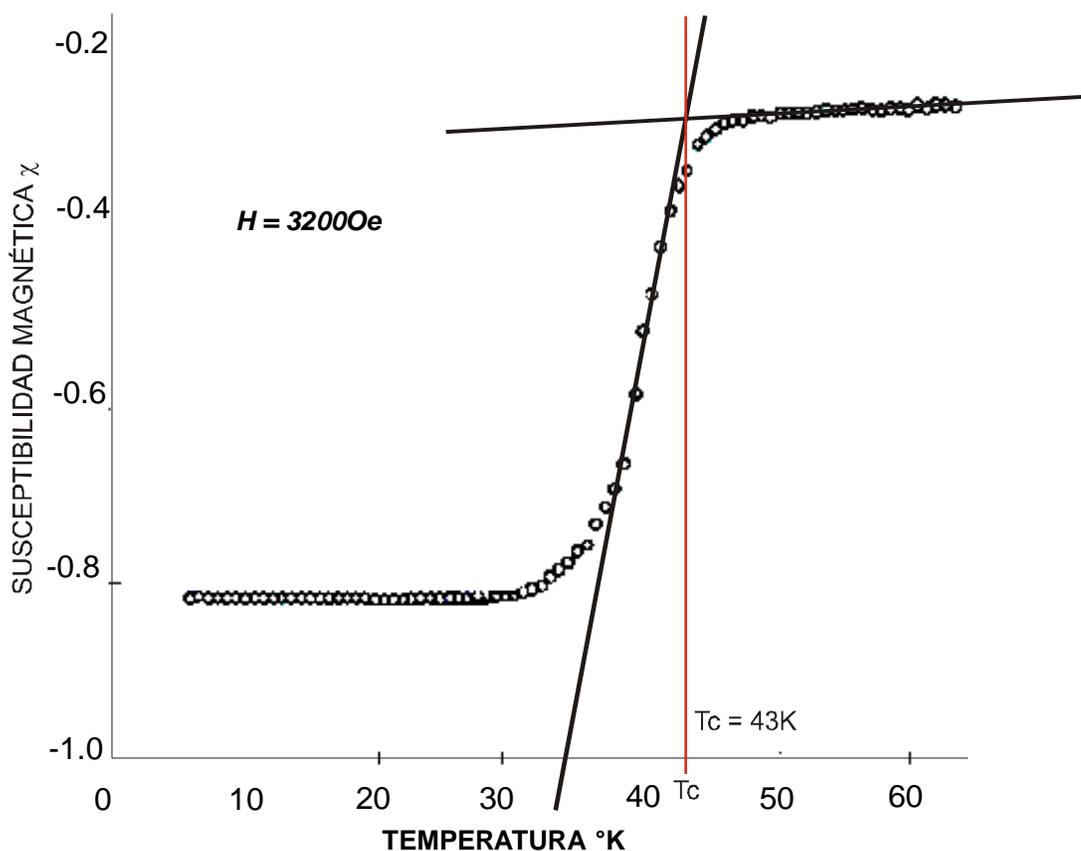


Figura 4.14 Grafica de Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$

Las características estructurales pueden verse en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ la estructura de capas de perovskita muestra metales en vértices compartiendo oxígenos en octaedros, estos son distorsionados en el plano de 4 distancias Cu-O son mas cortas que las dos Cu-O por distorsiones debidas al efecto de Jahn Teller de la configuración $3d^9$. La coordinación del Cu^{2+} puede variar de planar cuadrada a piramidal o octaedral distorsionada.

Es importante señalar que hasta hoy no existen teorías fundamentales acerca del fenómeno de superconductividad en óxidos metálicos, y que queda fuera del alcance de este trabajo (tesis de licenciatura) interpretar las diferentes teorías sugeridas.

CONCLUSIONES

- ü Se lograron sintetizar los compuestos cerámicos $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$, y $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ en fases únicas y alta pureza mediante el método de reacción en estado sólido a partir de óxidos de alto grado de pureza.
- ü Se determinó su estructura cristalina por medio del método de difracción de rayos X obteniéndose para el cerámico $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ una estructura tetragonal y para el compuesto $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$ se pudo simular su estructura utilizando los datos de difracción y el programa computacional CARINEV3 de cristalografía.
- ü Se obtuvieron sus temperaturas críticas por el método de comportamiento magnético en función de la temperatura las cuales fueron $T_C=40\text{K}$ para $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ y $T_C=48\text{K}$ para $\text{La}_{0.075}\text{Sr}_{0.092}\text{TiO}_3$

REFERENCIAS

1. Arredondo León, Y. "Introducción a los Superconductores". Facultad de Ciencias, UNAM. México 2002.
2. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J.K. *Phys. Rev.* **B33** 4526 (1986).
3. Bednorz J.G., Takashige, M, and Müller K.A. *Europhys. Lett.* **3**,379 (1987).
4. Bourdillon, A ; Bourdillon, Tan N.X. "High Temperature Superconductors" Processing and Science, Academic Press. E.U. 1994.
5. Burs, G. "High Temperature Superconductivity An Introduction", Academic Press. E.U. 1992.
6. CaRIne® Crystallography 3.0 The crystallographic software for research and teaching 1989-1996
7. Cox P.A. "Transition Metal Oxides" Claredon Press, Oxford, 1992
8. Crisan, M. "Theory of Superconductivity" Word Scientific Publishing Singapore, 1989.
9. Cyrot, M; Davor, P. "Introduction to Superconductivity and High-Temperature Materials". Word Scientific Publishing, Singapore, 1992.
10. Larbalestier D. C., Lee P. J. "New Developments In Niobium Titanium Superconductors". University Of Wisconsin-Madison, Madison, USA. 1997.
11. Kan D., Terashima T., Shimakawa Y, Takano M., "Fabrication and I-V characteristics of p-n junctions composed of high-Tc superconductors and La-doped SrTiO₃". Kyoto-fu 611-0011, *Thin Solid Films* **486**, 71-73, 2005.
12. Dew-Hughes D., *Cryogenics* **26**,660, (1986).
13. Ginzburg V.L., Andryushin E.A. "Superconductivity", World Scientific, New Jersey, 1994.
14. Berg H., Muller R., Borowski R., Freitag B., Muller I., Roden B. "Improvement of the cation-distribution in the polycrystalline high-temperature superconductor LaSrCuO" *Journal of Alloys and Compounds* **267**, 272, (1998).
15. Kirtley, J. R, Tsuei, Chang C. "Superconductividad a altas temperaturas". Investigación y Ciencia. Prensa Científica. Barcelona, 1996.

16. Kittel, Charles. “Introducción a la física del estado sólido” 2ª ed Reverté, S.A. Barcelona, España 1975
17. Kresin, Vladimir, Wolf, Stuart, A. “Fundamentals of Superconductivity” Plenum, E.U. 1990.
18. Magaña Solís, L. F. “Los Superconductores” FCE,. Segunda Reimpresión. México, 1991.
19. Migaku Oda, Naoki Momono, Masayuki Ido. “Electronic Phase Diagram of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65**, 1381, (2004)
20. Olga A, Marina, Nathan L. Canfield, Jeff W Stevenson. “Thermal, Electrical, and Electrocatalytical Properties of Lanthanum-Doped Strontium titanate”. *Solid State Ionics* **149**, ,(2002).
21. Parks R. D. “Superconductivity”, Vols. 1 y 2, Marcel dekker, New York 1969.
22. Poole Charles P. Jr.; Datta, Timir ; Farach, Horacio A. “Copper Oxide Superconductors” John Wiley & Sons New York 1988.
23. Richard T. Weidner, Robert L. Sells. “Elementary Classical Physics”. Allyn and Bawn, 1974.
24. Rozenberg, Silvia. “Cristalografía y Diagrama de Fases”, Facultad de Ingeniería, Buenos Aires Argentina, 2002.
25. S. Hashimoto, L. Kindermann, F.W. Poulsen, M. Mogensen. “A Study on the Structural and Electrical Properties of Lanthanum-Doped Strontium Titanate Prepared in Air”. *J. Alloys Comp.* **397**, 245, (2005).
26. T. Sasagawa, Suryadijaya, K. Shimatania, H. Takagia. “Control of stripes/superconductivity competition in $(\text{La, Eu, Sr})_2\text{CuO}_4$ crystals using uniaxial pressure”. *Physical B* **359–361**, 436, (2005).
27. Vidali, Gianfranco. “Superconductivity: The Next Revolution?” Cambridge University Press, Inglaterra, 1993.
28. Waldram, J.R. “Superconductivity of Metals and Cuprates” Institute of Physics Pub. Inglaterra 1996.
29. Wang Y. Q. and Chu C. W., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908, 1987.

30. West, Anthony R. "Solid State Chemistry and its Application". John Wiley & Sons, New York 1990.
31. Zhao Z., Chen L., Yang Q., Huang Y., Chen G., Tang R., Liu G., Curi C., Chen L., Wang I., Guo S., Li S, and Chu C. W., *Phis. Rev. Lett.* **58**, 908, 1987.
32. Ziman, J.M. "Principles of the Theory of Solids" 2a ed. Cambridge University, Press, Inglaterra, 1972.