



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultades de Ciencias Químicas e Ingeniería  
Maestría en Ciencias de la Energía

"Síntesis de Películas Superconductoras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  de Alta Temperatura mediante Deposito por Láser Pulsado"

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

Ing. Lorena Elizabeth Galvan Flores

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores  
Presidente



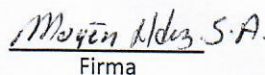
Firma

Dr. José Guadalupe Quinones Galván  
Secretario



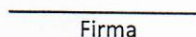
Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández  
Vocal



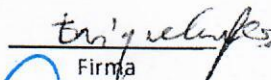
Firma

Dra. Maria Lucero Gomez Herrera  
Suplente




Firma


Dr. Enrique Campos Gonzalez  
Suplente



Firma



M. S. P. Sergio Pacheco Hernández  
Director de la Facultad



Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Diciembre 2017



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Maestría en Ciencias de la Energía**

**“Síntesis de Películas Superconductoras de  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  de Alta Temperatura Mediante  
Depósito por Láser Pulsado”**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias de la Energía**

**Presenta: Ing. Lorena Elizabeth Galván Flores**

**Dirigido por: Dr. Francisco Javier de Moure Flores**

**Co-director: Dr. José Guadalupe Quiñones Galván**

**CU, Santiago de Querétaro, Qro. Diciembre, 2017**



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultades de Ciencias Químicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias de la Energía

“Síntesis de Películas Superconductoras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  de Alta Temperatura mediante Depósito por Láser Pulsado”

### TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

#### Presenta:

Ing. Lorena Elizabeth Galván Flores

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores  
Presidente

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván  
Secretario

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández  
Vocal

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera  
Suplente

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Enrique Campos González  
Suplente

\_\_\_\_\_

Firma

\_\_\_\_\_  
M. S. P. Sergio Pacheco Hernández  
Director de la Facultad

\_\_\_\_\_  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Diciembre 2017

## RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en la obtención de películas del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  (BSCCO) mediante la técnica de ablación Láser. La obtención de películas superconductoras mediante la técnica de ablación láser es un campo poco explorado. El propósito de este trabajo es obtener películas superconductoras del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , estudiando así la posibilidad de que puedan ser usadas en líneas de transmisión de corriente eléctrica sin pérdidas de energía. Con esto también se pretende reducir costos de producción, ya que para obtener películas delgadas se requiere de unos cuantos gramos, permitiendo obtener recubrimientos superficiales, que poseerán un área superficial efectiva mayor que los alambres y superconductores en bulto. Por lo tanto, se ha determinado crecer películas delgadas de BSCCO, mediante la técnica de *Depósito por Laser Pulsado* (PLD por sus siglas en inglés), dichas películas se depositaron sobre sustratos rígidos y flexibles, usando un blanco superconductor del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  (BSCCO). Las películas delgadas se obtuvieron variando parámetros experimentales, tales como la presión del gas introducido a la cámara de reacción, la atmosfera reactiva y la energía del haz láser. Con la finalidad de determinar la estructura cristalina, la composición y morfología, las películas delgadas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS), y microscopía electrónica de barrido, respectivamente.

**(Palabras clave:** películas superconductoras, BSCCO, PLD)

## ABSTRACT

This work is focused on the growth of superconducting thin films of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  (BSCCO) system by means of the pulsed laser deposition (PLD) technique. Deposition of superconducting thin films by PLD has not been extensively studied. The aim of this work is to obtain superconductive thin films of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  compound in order to study the possibility to use them as electric transmission lines without energy losses. It is pretended to reduce production costs using the fact that a few material grams are needed to grow films, allowing the growth of surface coatings with an effective surface area larger than that of superconductive bulk wires. Thus, BSCCO thin films were deposited by *Pulsed Laser Deposition (PLD)* on rigid and flexible substrates using a  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  target. The thin films were deposited varying experimental parameters such as background pressure and laser energy. Structural, morphological and chemical composition of the films were studied by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively.

**(Keywords:** superconducting films, BSCCO, PLD)

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres por brindarme siempre un apoyo en cada una de las decisiones que he elegido.

A mis hermanos por estar siempre a mi lado, por sus consejos y fortaleza durante este proyecto.

Al Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) por su apoyo en las caracterizaciones realizadas a los materiales. A Marcela Guerrero, Alejandra García, Ángel Guillén y Enrique Campos del departamento de Física del CINVESTAV, Unidad Zacatenco, por el soporte técnico.

Por el apoyo financiero al FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA a través de CeMIE-sol, dentro del proyecto estratégico 37 "Desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos y materiales semi-superconductores"

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo concedido durante mis estudios de maestría.

ÍNDICE DE FIGURAS .....	8
ÍNDICE DE TABLAS .....	12
RESUMEN .....	¡Error! Marcador no definido.
ABSTRACT .....	¡Error! Marcador no definido.
AGRADECIMIENTOS .....	¡Error! Marcador no definido.
INTRODUCCIÓN .....	13
Estructura Perovskita .....	13
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	16
1.1. Historia de la superconductividad .....	16
1.2. Superconductividad .....	20
1.3. Propiedades básicas de la superconductividad .....	22
a) Corrientes persistentes .....	23
b) Cuantización de flujo .....	24
c) Teoría BCS .....	25
d) Tunelaje (efecto túnel) de una sola partícula .....	28
e) Tunelaje (efecto túnel de Josephson) .....	30
f) Efecto de Josephson de CD .....	30
g) Efecto Josephson de CA .....	31
1.4. El sistema BSCCO .....	32
1.5. Antecedentes .....	33
1.5.1. Superconductor BSCCO .....	34
2. JUSTIFICACIÓN .....	35
2.1. Descripción del problema .....	35
2.2. Hipótesis .....	36
3. OBJETIVOS .....	36
3.1. Objetivo general .....	36
3.2. Objetivos particulares .....	36
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	37
4.1. Preparación del sólido superconductor de base $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ mediante la técnica de reacción en estado sólido .....	37
4.1.1. Fundamento de la técnica de Reacción en Estado Sólido .....	37
4.1.2. Preparación del sólido superconductor .....	38
4.2. Preparación de películas superconductoras de base Bi por la técnica de láser pulsado .....	40

4.2.1	Fundamento de la técnica Ablación Láser o Depósito por Láser Pulsado	40
4.2.2	Láseres para Ablación Láser	44
4.2.3	Depósito de películas precursoras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ por la técnica de ablación laser	45
4.3.	Caracterización de sólidos (blancos) y películas	46
4.3.1.	Rayos X	46
4.4.	Caracterización de pastillas superconductoras (blancos para el depósito) y películas precursoras.	48
4.4.1	Espectroscopia de dispersión de rayos x	48
4.4.2	Espectroscopia Raman	49
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1.	Identificación de fases cristalinas	51
5.1.2	Espectroscopia Raman	55
5.2.	Morfología superficial y microanálisis de área y puntual	60
5.2.1.	Morfología Superficial del Sólido (blancos)	60
5.2.2.	Morfología Superficial de las Películas	60
5.2.3.	Espectroscopia de dispersión de rayos X de los blancos	62
5.2.4.	Espectroscopia de Dispersión de rayos X de las películas superconductoras	64
6	CONCLUSIONES	71
7.	REFERENCIAS	73



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Perovskita $ABX_3$ (Saxena, 2012). .....	14
Figura 2. Estructura de YBCO (a) estructura ortorrómbica ( $a_0 = 3.823 \text{ \AA}$ , $b_0 = 3.885 \text{ \AA}$ , $c_0 = 11.7 \text{ \AA}$ ), (b) estructura tetragonal ( $a_0 = b_0 = 3.86 \text{ \AA}$ , $c_0 = 11.7 \text{ \AA}$ ) (Saxena, 2012).....	15
Figura 3. Comportamiento de un conductor perfecto o ideal bajo un campo magnético (Perren, 2003 y Sigrist, 2008). .....	21
Figura 4. Comportamiento de un superconductor sometido a un campo magnético externo: Efecto Meissner-Ochsenfeld (Perren, 2003 y Sigrist, 2008).....	22
Figura 5. Un superconductor tipo 1 en forma de cilindro en presencia de un campo magnético externo. a) Temperatura arriba de la crítica $T_c$ las líneas de campo penetran la muestra debido a que están en su estado normal. b) Cuando el cilindro se enfría a $T < T_c$ , se vuelve superconductor y el flujo magnético es excluido de su interior por la inducción de corrientes superficiales (Perren, 2003 y Sigrist, 2008). .....	23
Figura 6. a) Cuando un lazo superconductor a $T > T_c$ , se pone en un campo magnético externo y la temperatura se reduce después hasta $T < T_c$ , el flujo pasa por el hoyo en el lazo aun cuando no penetra el interior del material que lo forma. b) Después que se elimina el campo externo, el flujo a través del hoyo permanece atrapado y una corriente inducida aparece en el material que forma el lazo Perren, 2003 y Sigrist, 2008). .....	24
Figura 7. Anillo superconductor en presencia de un campo magnético externo. ..	25
Figura 8. Bases para la interacción atractiva entre dos electrones por medio de la deformación de la red. El electrón 1 atrae a los iones positivos, los cuales se mueven hacia adentro desde sus posiciones de equilibrio (círculos punteados). Esta región perturbada de la película tiene carga positiva y en consecuencia, el electrón 2 es atraído a ella.....	26

Figura 9. a) Estructura de bandas de energía simplificada para un superconductor. Observe la brecha de energía entre los estados llenos inferiores y los estados vacíos superiores. b) La estructura de bandas de energía para un conductor normal no tiene brecha de energía. En  $T = 0$  K, todos los estados debajo de la energía de Fermi  $E_F$ , están llenos y todos los estados de arriba están de ella están vacíos. . 28

Figura 10. a) Relaciones de corriente-voltaje para el tunelaje de electrones a través de un aislante entre dos metales normales. La relación es lineal para corrientes y voltajes pequeños. b) Relación de corriente-voltaje para el tunelaje de electrones a través de un delgado aislador entre un superconductor y un metal normal. La relación es no lineal y fuertemente dependiente de la temperatura. .... 29

Figura 11. Una unión Josephson está compuesta por dos superconductores separados por un aislante muy delgado. Los pares de Cooper pueden efectuar tunelaje a través de esta barrera aislante en ausencia de un voltaje aplicado, estableciendo una corriente directa..... 31

Figura 12. Estructura cristalina de la fase Bi-2201,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$  (Melhem, 2012). .... 32

Figura 13. Estructura cristalina de la fase Bi-2212,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  (Melhem, 2012). .... 33

Figura 14. Estructura cristalina de la fase Bi-2223,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Ca}_3\text{O}_{10+y}$  (Melhem, 2012). .... 33

Figura 15. Diagrama de los pasos más importantes en la síntesis de compuestos por reacción en estado sólido..... 38

Figura 16. Sólidos superconductores sinterizados a diferentes tiempos, para el depósito de las películas delgadas superconductoras. .... 40

Figura 17. Ilustración esquemática del proceso de ablación laser. .... 42

Figura 18. Esquema de la técnica de depósito por láser pulsado (Zandalazini, 2012). .... 43

Figura 19. Difracción de rayos X por los planos de átomos A-A' y B-B', (Barceinas, Juárez, 2015). .....	47
Figura 20. Proceso de generación de rayos X característicos (Ríos, 2011).....	49
Figura 21. Difractogramas de los blancos sólidos del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ sinterizados a diferentes tiempos: 110H, 120H, 130H y 140H. ....	53
Figura 22. Difractograma de las películas del compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ en sustrato de cobre.....	54
Figura 23. Espectros Raman de los blancos superconductores sinterizados a diferentes tiempos: 110H, 120H, 130H y 140H. ....	55
Figura 24. Espectros Raman de las películas superconductoras obtenidas por ablación láser en una atmosfera de oxígeno sobre sustratos de cobre. ....	57
Figura 25. Espectros Raman de las películas superconductoras obtenidas por ablación láser en una atmósfera de argón sobre sustratos de cobre. ....	58
Figura 26. Espectros Raman de las películas superconductoras depositadas por ablación láser en una atmosfera de argón sobre sustratos de cobre. ....	59
Figura 27. Micrografía obtenida por SEM correspondiente al blanco 140H, sinterizado a 140 horas. ....	61
Figura 28. Micrografía obtenida por SEM con una magnificación de 10 kx correspondiente al blanco 140H sinterizado por 140 horas. ....	61
Figura 29. Micrografía obtenida por SEM para las películas obtenidas por ablación láser en una atmosfera de oxígeno. ....	63
Figura 30. Espectro de EDS del solido de sinterizado por 140 h. ....	64
Figura 31. Micrografía de la película 140H-11O de la zona estudiada con los puntos donde se hizo el microanálisis.....	65

Figura 32. Porcentaje atómico de las películas obtenidas por ablación láser (140H-nnO) en atmósfera de oxígeno.....	66
Figura 33. Porcentaje atómico de las películas superconductoras (140H-nnA), atmosfera de argón. ....	68
Figura 34. Micrografías de las películas obtenidas por ablación láser en una atmósfera de argón puro. ....	69
Figura 35. Comparación del porcentaje atómico de las películas precursoras y las películas superconductoras.....	70

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de depósito para los sólidos.	39
Tabla 2. Condiciones de Deposito de las películas superconductoras $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ .	45
Tabla 3. Condiciones de Deposito de las películas superconductoras.	46
Tabla 4. Estequiometria correspondiente a la película 140H-11O.	64
Tabla 5. Composiciones de las películas obtenidas por ablación láser.	67

## INTRODUCCIÓN

Los materiales superconductores como son los compuestos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{TlBaCaCuO}$ ,  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{BiSrCaCuO}$  (Saxena, 2012), entre otros, no presentan en determinadas condiciones ninguna resistencia al paso de la corriente eléctrica, lo que hace que no se calienten por Efecto Joule, por lo que no existen pérdidas de energía. Este fenómeno se produce al enfriarlo por debajo de su Temperatura Crítica ( $T_c$ ) en la que los electrones agrupados en parejas se desplazan por el conductor sin chocar con los átomos del material (pares de Cooper). Esta temperatura como es sabido, es característica de cada material superconductor (Sánchez, 2012).

Se ha demostrado por varios grupos de científicos, incluyendo al equipo de Hazen (Hazen et al., 1987), que los nuevos superconductores de alta temperatura son estructuralmente miembros de una familia conocida como “perovskitas”.

### Estructura Perovskita

Esta familia estructural de perovskitas, son cerámicos (materiales sólidos que combinan elementos metálicos con los no metales, generalmente oxígeno) que tienen una disposición atómica en particular. Su forma ideal, se describe por la fórmula general:



Consiste en cubos hechos de tres elementos químicos distintos (A, B y X) que están presentes en una relación de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (positivo) y los átomos X, son aniones no metálicos (negativos). Un catión A, el más grande de los dos tipos de metales, se encuentra al centro de cada cubo, los cationes B ocupan las ocho esquinas y los aniones X se encuentran en los puntos medios de las doce aristas del cubo (Figura 1).

Un ejemplo de estructura perovskita, es el compuesto superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , presenta simetría ortorrómbica y la estructura tiene dos láminas de Cu-O en el plano a-b y cadenas de Cu-O a lo largo del eje b. En la Figura 1, B es el catión metálico de Cu (radio pequeño), rodeado por seis iones de oxígeno que ocupan el sitio X. El sitio del catión metálico A, está ocupado por itrio (radio grande). Mediante la eliminación de átomos de oxígeno, para la red ideal de perovskita, obtenemos  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Figura 2). Esta celda unitaria contiene:

- Una capa de Cu-O dotados de cobre ( $\text{Cu}_1$ ) rodeado por cuatro iones de oxígeno.
- Una capa de BaO.
- Una capa de Cu-O, donde ( $\text{Cu}_2$ ) está rodeado por cinco iones de oxígeno que forman un poliedro.
- Una capa de itrio, a falta de cuatro oxígenos.

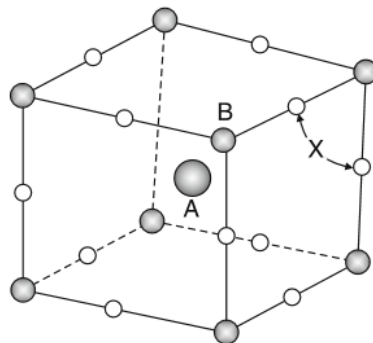


Figura 1. Estructura Perovskita  $\text{ABX}_3$  (Saxena, 2012).

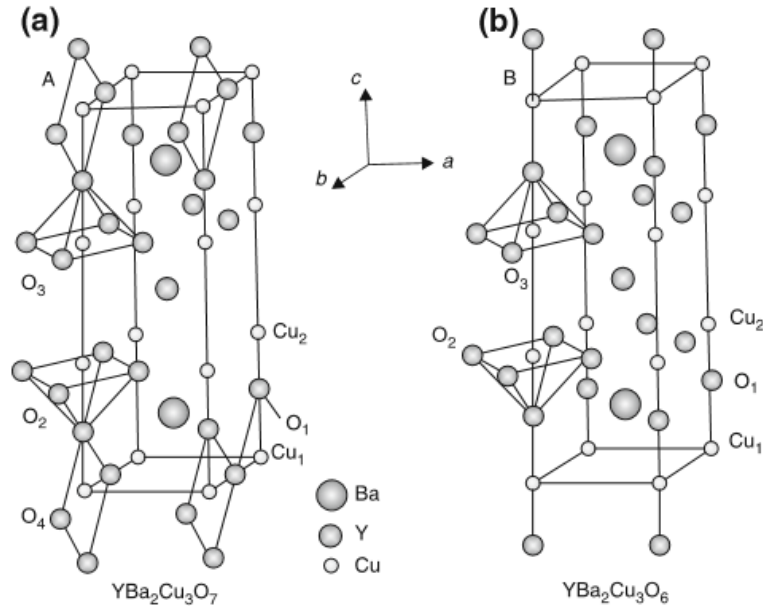


Figura 2. Estructura de YBCO (a) estructura ortorrómbica ( $a_0 = 3.823 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 3.885 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 11.7 \text{ \AA}$ ), (b) estructura tetragonal ( $a_0 = b_0 = 3.86 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 11.7 \text{ \AA}$ ) (Saxena, 2012).

Por lo tanto, la secuencia de apilamiento de los planos (ab) es Y–CuO–BaO–CuO<sub>2</sub>–BaO– CuO<sub>2</sub>–Y. Es importante notar que hay cadenas de Cu–O a lo largo del eje b. La presencia de átomos de oxígeno en estas cadenas es esencial para la superconductividad (Saxena, 2012). Los superconductores trabajan a temperaturas muy bajas (< 73 K). Por ejemplo, superconductores de niobio y titanio necesitan una temperatura de 263°C bajo cero para mantenerse en estado superconductor. Otros superconductores como lo son el itrio, bario, cobre y oxígeno, llamados superconductores de “Alta Temperatura” porque funcionan a los 60 K, pueden enfriarse con aire líquido que es viable de producir, helio líquido (costo elevado) y nitrógeno líquido.



# 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1. Historia de la superconductividad

En el estudio de la criofísica, los científicos tenían el interés de condensar gases a temperaturas muy bajas, esto marcó la pauta para desarrollar y descubrir el fenómeno o principio de superconductividad.

Durante el siglo XIX los científicos habían logrado enfriar casi todos los gases hasta condensarlos (convertirlos en líquido), es decir, habían conseguido la *licuefacción* de los gases. Para que este estado de licuefacción se presentara era necesario tener otro elemento o algo aún más frío que el anterior para obtener el estado líquido, pero ¿si no hay nada más frío?. En aquel siglo comenzaba a nacer la Termodinámica (algunos principios) y con ello la respuesta: *si no hay nada más frío, lo creamos nosotros*. Para ese tiempo James Prescott y Lord Kelvin ya habían demostrado que es posible calentar un gas comprimiéndolo y para enfriarlo solo habría que expandirlo. La solución se presentaba: primero se enfriaba un gas hasta la temperatura más baja posible, la cual le pertenecía al hielo, que puede alcanzar unos  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , posteriormente se comprimía el gas a la máxima presión posible que los aparatos de aquel siglo les permitían llegar. Al desarrollarlo, el gas se calentaba y se hacía el uso de hielo para volverlo a enfriar, después de enfriarlo se tenía de nuevo el gas a la misma temperatura anterior, los  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  que eran posibles pero ahora con una presión mucho mayor que la de antes.

Posteriormente se expandía el gas de nuevo y se enfriaba, pero aún más que el hielo. Con esto, los físicos de mediados del siglo XIX habían conseguido licuar varios gases. Para el año de 1845, existían tres gases puros que nadie había conseguido licuar: nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, a los cuales se les denominaba *gases permanentes*. Se tenía la teoría que eran permanentes porque nadie había podido convertirlos en líquido, ya obtener las condiciones de presión y la temperatura necesarias no era posible en la práctica en aquella época.

Sin embargo, en 1883 en la Universidad de Cracovia dos científicos, Zygmunt Wróblewski y Karol Olszewsky consiguieron condensar hidrógeno y oxígeno del aire, los polacos tuvieron que construir aparatos capaces de llegar a temperaturas

de  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el oxígeno y  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el nitrógeno. Ya solo faltaba por condensar al hidrógeno, lo cual era teóricamente posible. En 1910 el holandés Johannes Diderik Van der Waals, estableció un método para estimar el punto de ebullición de otros gases, donde, seguramente el hidrógeno se condensaría a unos  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Todo marchaba bien pero el hidrógeno requería temperaturas de unos 60 grados más bajas que las más bajas alcanzadas nunca antes y con ello venía algo más, el hidrógeno ya no era el único gas permanente, se le unió otro gas. Para el año de 1894 Sir William Ramsay consiguió aislar argón junto con Lord Rayleigh. El argón no resultó más difícil de licuar que el oxígeno porque solo bastaron de  $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$  para condensarlo; un año más tarde el mismo Ramsay también consiguió aislar *helio* y esto lo hizo acreedor del Premio Nobel de Química en 1904, donde el helio se convirtió en otro de los gases permanentes junto con el hidrógeno.

Los científicos siguieron trabajando, nuevamente se apoyaron del modelo de Van der Waals para resolver la licuefacción del helio pero el resultado fue algo inesperado: si el hidrógeno tenía que enfriarse a  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  para condensarse, el helio necesitaría probablemente unos quince grados menos, es decir, unos  $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esta temperatura estaba muy cerca del cero absoluto ( $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). El hidrógeno no fue ningún reto para el escocés Sir James Dewar, el cual logró condensar al hidrógeno y ocho años más tarde de que los polacos licuasen oxígeno, Dewar había perfeccionado el proceso, también había conseguido enfriar oxígeno líquido hasta congelarlo. En 1892, Dewar fabricó unos vasos que llevan por nombre su apellido, vasos Dewar, estos vasos permitían mantener sustancias a temperatura muy altas o muy bajas. Por medio de estos vasos era posible licuar un gas a muy baja temperatura en un lugar y transportarlo a otro sitio, o utilizar el vaso como contenedor y después utilizar el líquido más tarde. Dos años después Ramsay obtuvo por primera vez argón de la atmósfera y también logró aislar helio, donde lo primero que hizo fue enviárselo a uno de los científicos que intentaban condensar helio, se lo envió al polaco Karol Olszewski.

Olszewski puso la muestra de helio que le había mandado Ramsay en contacto con oxígeno/nitrógeno líquido, lo comprimió todo cuanto le fue posible, volvió a enfriarlo con el oxígeno/nitrógeno líquido, expandió el helio lo más posible

para disminuir aún más su temperatura, pero no consiguió alcanzar un valor suficientemente bajo para licuar el gas. Algunos laboratorios europeos también estaban trabajando en la licuefacción de ambos gases y sólo tres de ellos tenían las mejores posibilidades. El primero corresponde al laboratorio de investigación criogénica de la Universidad Jagielloniana de Cracovia, donde el físico Olszewski seguía realizando experimentación, el segundo se encontraba en Londres a cargo de Dewar y el tercero estaba en la ciudad de Lieden, en los Países Bajos siendo instalado por el holandés Heike Kamerling Onnes. Este holandés presentó algunos problemas para la apertura de su laboratorio en Leiden, se debía a que en la ciudad corrió el rumor de que su laboratorio tenía aparatos que podían producir una peligrosa explosión, esto impidió que por casi tres años Onnes no desarrollara experimentación sobre la licuefacción del hidrógeno y helio. Para 1899, el ayuntamiento de su ciudad le otorgó el permiso para la apertura del laboratorio y justo cuando Onnes se disponía a trabajar en la licuefacción, James Dewar ya había obtenido hidrógeno líquido a menos de 20 K.

Como ya se había obtenido hidrógeno líquido, solo restaba obtener la licuefacción del helio. En aquellos días era muy difícil conseguir helio para realizar experimentación, Heike Onnes se dio a la tarea de escribirle a Sir William Ramsay para pedirle un poco de helio, y este le proporcionó una cantidad razonable. El holandés pasó los primeros años perfeccionando la licuefacción del hidrógeno, esto por la sencilla razón de: hacía falta oxígeno para el hidrógeno e hidrógeno para el helio. Entonces, con una producción considerable de oxígeno líquido es posible enfriar hidrógeno, comprimirlo y enfriarlo nuevamente, luego expandirlo de modo que el efecto Joule-Thomson lo enfrié aún más y la solución posterior era disponer de hidrógeno líquido a 20 K, para después comprimir, enfriar y expandir el helio, por ello, Onnes no solo necesitaba condensar hidrógeno, necesitaba ser capaz de condensar una cantidad grande y constante de hidrógeno para pretender obtener helio líquido.

Tras seis años de arduo trabajo en el laboratorio de Leiden, Onnes y su equipo de investigadores habían logrado producir cuatro litros por hora de hidrógeno líquido a unos 20 K, con esto, ya era posible iniciar con la condensación del helio.

Los primeros intentos fueron infructuosos, además Onnes necesitaba realizar múltiples expansiones, lo que suponía la pérdida de helio y la cantidad proporcionada por Sir Ramsay, no era suficiente. Heike pidió apoyo a su hermano, Onno Kamerling, él le consiguió un cargamento de roca proveniente de California, esta roca llamada monacita, presenta isótopos inestables, como el torio, al desintegrarse originan núcleos de helio. Con la monacita, el laboratorio de Leiden consiguió extraer casi cuatrocientos litros de helio de gran pureza, con ellos, el equipo de Onnes el 9 de julio de 1908 condensaron 75 litros de nitrógeno y oxígeno del aire, a mediodía del 10 de julio, disponían de 20 litros de hidrógeno líquido a 20 K. Posteriormente hicieron lo mismo con el hidrógeno para condensar helio. A las 18:30 la temperatura bajo hasta 6 K (la temperatura más baja alcanzada en la tierra) y seguía bajando, entonces, el termómetro marcaba una temperatura de 5.5 K, luego bajo a 5 K, después a 4.5 K, y finalmente a 4.2 K y se detuvo. La temperatura se mantuvo constante en 4.2 K. Cuando Onnes y su equipo de investigadores miraron el termómetro vieron que estaba sumergido una pequeña cantidad de líquido transparente, *habían condensado helio a 4.2 K.*

Entre finales del XIX y principios del XX, se tenía conocimiento de las teorías sobre la naturaleza eléctrica de la materia, los científicos ya sabían que los responsables de la conducción eléctrica en los metales eran los electrones libres, pero ¿qué sucedería si el metal se enfriaba? Para enfriar un metal bastaba hidrógeno a 20 K. Dewar, Wróblewski y Olszewski ya habían realizado experimentos enfriando oro y platino, donde la resistencia eléctrica de los metales disminuía con la temperatura. Dewar pensaba que a 0 K, la resistencia se hacía cero. La obtención de helio condensado dio a Onnes la posibilidad de enfriar platino y oro por debajo de los 4 K. Heike tenía la duda de: ¿si la resistencia no sigue bajando, era el comportamiento del oro y el platino, o los metales no estaban puros? Entonces decidió emplear un metal aún más fácil de purificar que los dos anteriores: el mercurio. Una vez aislado el mercurio a una pureza extrema, el holandés lo enfrió más y más en su baño de helio líquido, la resistencia disminuyó con la temperatura hasta que, a los 4.2 K algo sucedió, al medir la resistencia del material observo que

esta desaparecía, por lo tanto, *el mercurio a 4.2 K ha entrado en un nuevo estado que, por sus peculiares propiedades eléctricas, puede llamarse **estado de superconductividad***.

## 1.2. Superconductividad

La superconductividad es una propiedad que presentan algunos materiales y se fundamenta en dos principios: *conductividad perfecta y diamagnetismo perfecto*. Un conductor perfecto, en el criterio de resistividad, ofrece una resistencia nula al paso de la corriente. Ello implica que el campo en el interior no puede variar. La primera manifestación observable del estado superconductor fue la caída de la resistencia cuando la temperatura del material baja a temperatura crítica ( $T_c$ ). En la Figura 3, se muestran los efectos del campo magnético sobre un conductor ideal. En la parte superior de la Figura 3, se observa cuatro momentos del conductor. En los primeros dos se indica que el conductor ideal (conductor), es enfriado manteniendo el campo magnético externo en cero ( $B = 0$ ), posteriormente, manteniendo enfriado el conductor se enciende un campo externo representado por las líneas que suben; debido a su perfecta conductividad el campo no puede penetrar y rodea al conductor. En la última parte, se suspende el campo magnético y el conductor no sufre cambios (Perren, 2003 y Sigríst, 2008).

En la parte inferior de la Figura 3, se observa cómo el conductor al ser sometido a un campo magnético externo y luego enfriado por debajo de la temperatura crítica ( $T_c$ ), atrapa al campo y no se aprecia cambio. A continuación, se apaga el campo externo y lo que se observa es que persiste un campo residual. Este estado residual permanecerá mientras la temperatura esté por debajo de  $T_c$ . A diferencia de este comportamiento, en un superconductor se presenta, además de la resistencia cero, el efecto Meissner.

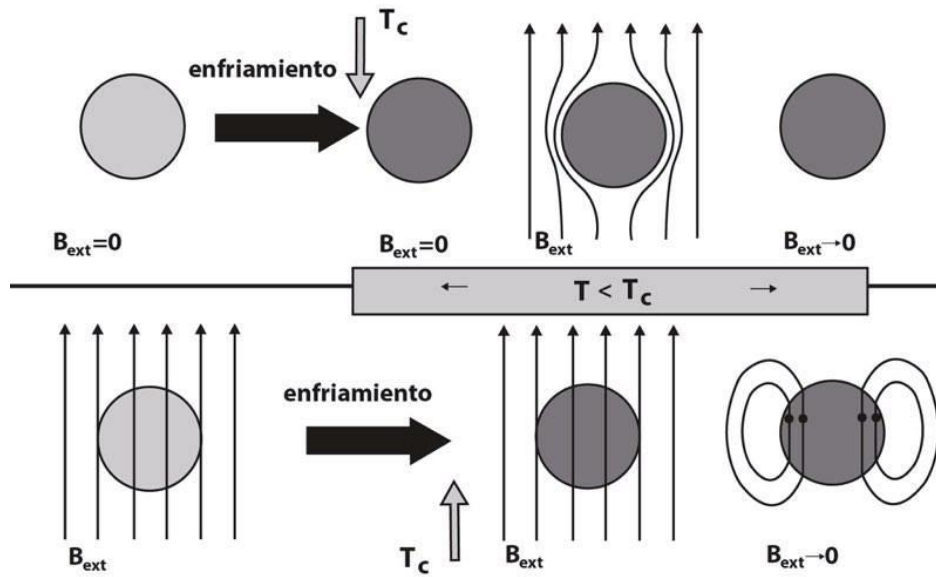


Figura 3. Comportamiento de un conductor perfecto o ideal bajo un campo magnético (Perren, 2003 y Sigrist, 2008).

Este efecto, también conocido como *diamagnetismo perfecto*, es observado y es radicalmente diferente al que acabamos de describir. Para explicarlo usaremos la Figura 4. En ella, en la parte superior, se ve un proceso similar al del conductor perfecto. El material enfriado a temperatura menor que  $T_c$ , expulsa el campo magnético (Perren, 2003 y Sigrist, 2008).

Pero la diferencia se puede ver al aplicar el campo magnético externo antes del enfriamiento. En este caso, el campo penetra en el material, pero apenas alcanza la temperatura crítica y se hace superconductor, el campo es expelido de la muestra. Al retirar el campo no queda ningún vestigio o residuo de él, pues éste ya había sido eliminado del interior del superconductor.

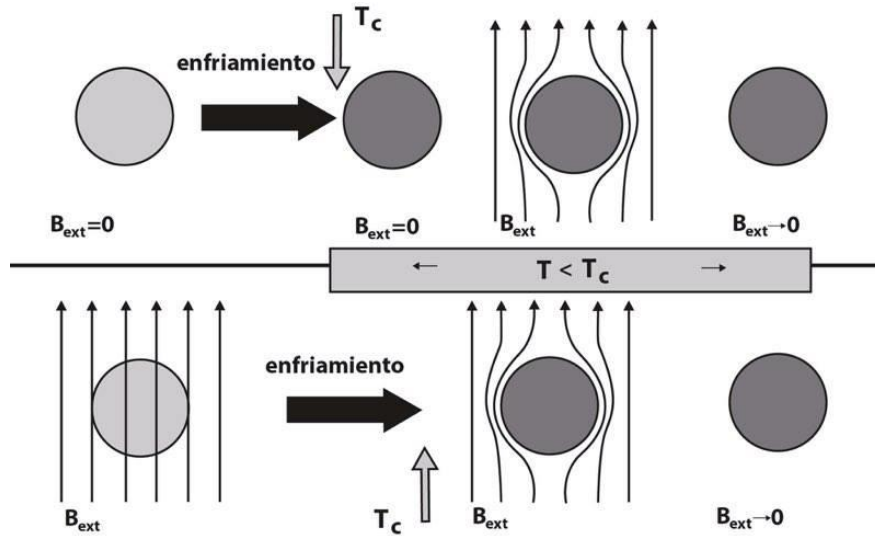


Figura 4. Comportamiento de un superconductor sometido a un campo magnético externo: Efecto Meissner-Ochsenfeld (Perren, 2003 y Sigrist, 2008).

### 1.3. Propiedades básicas de la superconductividad

En 1933, Meissner y Oschsenfeld, descubrieron que un metal se vuelve superconductor en presencia de un campo magnético débil, el campo es expulsado,  $B = 0$  en todas partes del superconductor. El mismo estado final  $B = 0$  se alcanzó sin que el campo fuera aplicado antes o después de que el material fuera enfriado por debajo de su temperatura crítica. Se ilustra este efecto en la Figura 5 para un material en forma de un cilindro largo. El campo penetra en el cilindro cuando su temperatura es mayor que  $T_c$  (Figura 5a), sin embargo, cuando la temperatura se reduce por debajo de la  $T_c$  las líneas se expulsan del interior del superconductor (Figura 5b). Así, un superconductor tipo I, es más que un conductor perfecto (resistividad  $\rho = 0$ ), también es un diamagneto perfecto ( $B = 0$ ). El fenómeno de la expulsión de los campos magnéticos del interior de un superconductor se conoce como el **efecto Meissner**. Un superconductor expulsa campos magnéticos formando corrientes superficiales. Para ilustrar este fenómeno supongamos que el cilindro está inicialmente a una temperatura  $T > T_c$  (Figura 5a), por lo que el campo penetra el cilindro. Cuando el cilindro se enfría hasta una temperatura  $T < T_c$  el campo es expulsado (Figura 5b). En este caso, las corrientes superficiales son

inducidas en el superconductor, produciendo un campo magnético que cancela exactamente al campo aplicado de manera externa dentro del superconductor. Las corrientes superficiales desaparecen cuando el campo magnético externo se elimina.

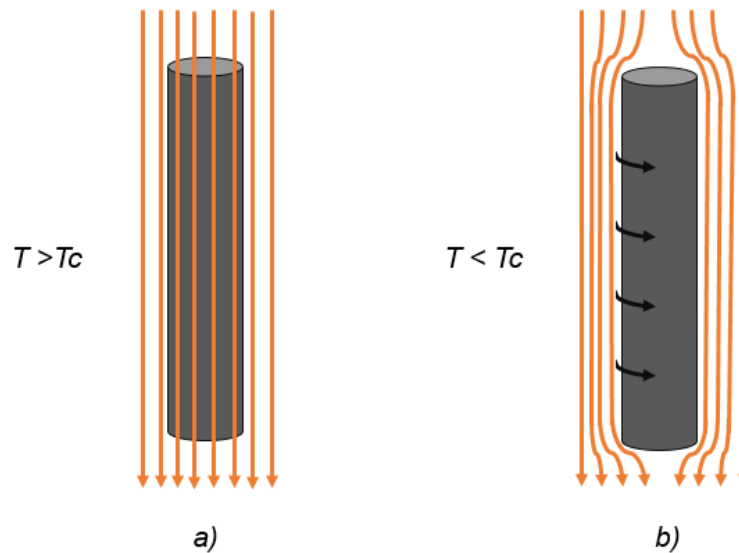


Figura 5. Un superconductor tipo 1 en forma de cilindro en presencia de un campo magnético externo. a) Temperatura arriba de la crítica  $T_c$  las líneas de campo penetran la muestra debido a que están en su estado normal. b) Cuando el cilindro se enfría a  $T < T_c$ , se vuelve superconductor y el flujo magnético es excluido de su interior por la inducción de corrientes superficiales (Perren, 2003 y Sigrist, 2008).

### a) Corrientes persistentes

Debido a que la resistencia de cd de un superconductor es cero por debajo de la temperatura crítica, una vez que la corriente se establece en el material, persiste *sin ningún voltaje aplicado*. Para entender mejor el origen de las corrientes persistentes, consideremos un lazo de alambre hecho de material superconductor. El lazo se coloca en un estado normal ( $T > T_c$ ), en un campo magnético externo, luego la temperatura se reduce por debajo de  $T_c$ , de modo que el alambre se vuelve superconductor (Figura 6a). El flujo se extrae del interior del alambre debido a las corrientes superficiales inducidas, sin embargo, las líneas de flujo siguen pasando



a través del hoyo en el lazo. Cuando el campo externo se desactiva (Figura 6b), el flujo a través de este hoyo queda atrapado debido a que el flujo magnético a través del lazo no puede cambiar. El alambre superconductor evita que el flujo vaya a cero a través de la aparición de una gran corriente espontánea inducida por el campo magnético externo que se está colapsando. Si la resistencia de cd del alambre superconductor es verdaderamente cero, esta corriente debe persistir por siempre. Por otro lado, si el lazo se enfría hasta una temperatura  $T < T_c$  antes de que se active el campo externo. Cuando el campo se activa mientras el lazo se mantiene a esa temperatura, *el flujo debe excluirse de todo el lazo, incluso del hoyo*, debido a que el lazo está en el estado superconductor, también se induce una corriente en el lazo para mantener flujo cero a través del mismo y del interior del alambre. La corriente desaparece cuando el campo externo se desactiva.

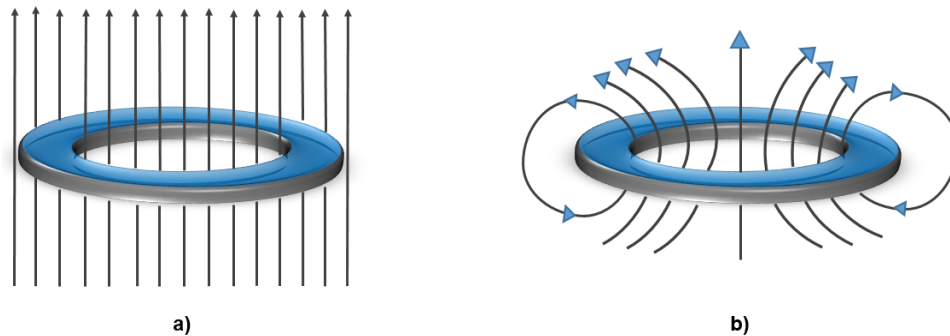


Figura 6. a) Cuando un lazo superconductor a  $T > T_c$ , se pone en un campo magnético externo y la temperatura se reduce después hasta  $T < T_c$ , el flujo pasa por el hoyo en el lazo aun cuando no penetra el interior del material que lo forma. b) Después que se elimina el campo externo, el flujo a través del hoyo permanece atrapado y una corriente inducida aparece en el material que forma el lazo Perren, 2003 y Sigrist, 2008).

### b) Cuantización de flujo

Cuando un anillo superconductor se pone en un campo magnético y el campo se elimina, las líneas de flujo quedan atrapadas y se mantienen por medio de una corriente circulante persistente, como se muestra en la Figura 7. Fritz London sugirió

que el flujo magnético atrapado debe cuantizarse en unidades de  $\frac{h}{e}$  (la carga electrónica  $e$  en el denominador surge debido a que London supuso que la corriente persistente es conducida por los electrones individuales). Mediciones precisas en pequeños cilindros huecos superconductores mostraron que el cuanto de flujo es la mitad del valor postulado por London. Entonces, el flujo magnético  $\Phi$  esta cuantizado en unidades de  $\frac{h}{2e}$ .

$$\Phi = \frac{nh}{2e} = n\Phi_0 \quad 2$$

donde  $n$  es un entero y

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0679 \times 10^{-15} T \cdot m^2 \quad 3$$

Es el cuanto de flujo magnético.

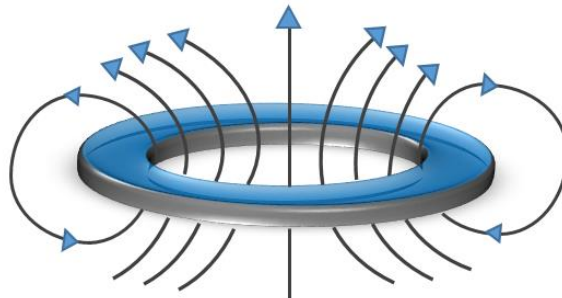


Figura 7. Anillo superconductor en presencia de un campo magnético externo.

### c) Teoría BCS

Parte de la resistividad de un metal se debe a los choques entre los electrones libres e iones vibrantes de la red de la red del metal y parte al encuentro entre electrones e impurezas/defectos en el metal. La teoría microscópica de la superconductividad presentada en 1957 por Barden, Cooper y Schrieffer dice, que

dos electrones en el superconductor son capaces de formar un par de Cooper enlazado si es que experimentan una interacción atractiva. Puede lograrse una atracción neta si los electrones interactúan unos con otros mediante el movimiento de la red cristalina conforme la estructura de la misma se deforma momentáneamente por el paso de un electrón. En la Figura 8 se observan dos electrones que se mueven a través de la red. El paso del electrón 1 es la causa de que los iones cercanos se muevan hacia dentro en dirección al electrón, lo que produce un ligero aumento de la concentración de carga positiva en esta región. El electrón 2, acercándose antes de que los iones hayan tenido oportunidad de regresar a sus posiciones de equilibrio, es atraído hacia la región perturbada (cargada positivamente).

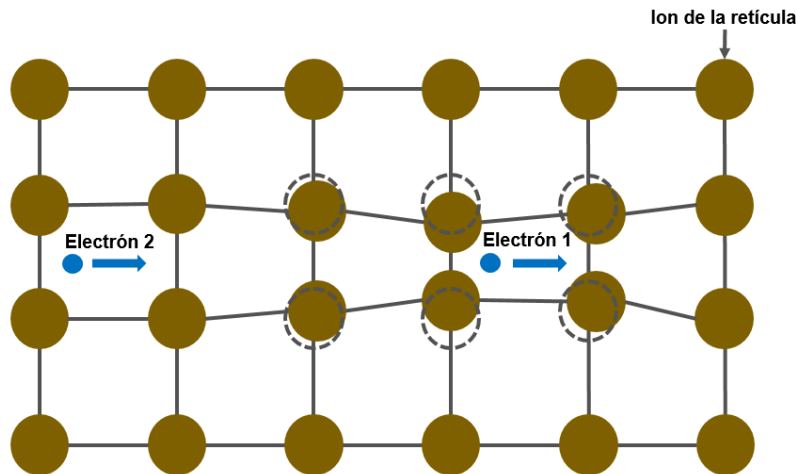


Figura 8. Bases para la interacción atractiva entre dos electrones por medio de la deformación de la red. El electrón 1 atrae a los iones positivos, los cuales se mueven hacia adentro desde sus posiciones de equilibrio (círculos punteados). Esta región perturbada de la película tiene carga positiva y en consecuencia, el electrón 2 es atraído a ella.

El efecto débil es una fuerza atractiva retrasada entre los dos electrones producto del movimiento de los iones positivos. Es decir, que la fuerza atractiva entre dos electrones de Cooper es una *interacción electrón-retícula-electrón*, donde la red cristalina sirve como mediador de la fuerza atractiva. Un par de Cooper en un superconductor, son dos electrones que tienen momento y espín iguales y opuestos. Por lo tanto, en el estado superconductor y en la ausencia de

supercorrientes, el par de Cooper forma un sistema que tiene momento total cero y espín cero. En la teoría BCS, un estado base es el que se construye con todos los electrones formando pares ligados. Todos los pares de Cooper están “ligados” dentro del mismo estado cuántico de momento cero. Este estado puede considerarse una condensación de todos los electrones dentro del mismo estado, debido a que los pares de Cooper tienen espín cero, sus funciones de onda son simétricas esféricamente. En un sentido semiclásico los electrones siempre están sujetos a choques frontales y por tal motivo, cada uno de ellos siempre se mueve en la estela del otro. Para reducir el momento de cualquier par de Cooper aislado por medio de dispersión (en ausencia de dispersión, la resistividad es cero y la corriente persiste por siempre), es necesario reducir de manera simultánea el momento de todos los demás pares, en otras palabras, no puede cambiar la velocidad de un par de Cooper sin cambiar la de todos ellos. La condensación de todos los pares en el mismo estado cuántico hace que el sistema se comporte como un sistema mecanocuántico gigante que esta cuantizado al nivel macroscópico. El estado condensado de los pares de Cooper se representa por medio de una sola función de onda coherente  $\psi$  que se extiende por todo el volumen del superconductor. La teoría BCS, explica el comportamiento superconductor en niveles de energía y una brecha de energía  $E_b$  entre los estados base y excitado del sistema, como se muestra en la Figura 9. La brecha de energía representa la que se necesita para romper un par de Cooper. La teoría BCS predice que a  $T = 0$  K,

$$E_b = 3.53 k_B T_c \quad 4$$

Los superconductores con grandes brechas de energía tienen temperaturas críticas relativamente altas. A temperaturas finitas, los electrones individuales excitados térmicamente interactúan con los pares de Cooper y reducen la brecha de energía, la cual disminuye desde un valor pico a 0 K hasta cero a la temperatura crítica.

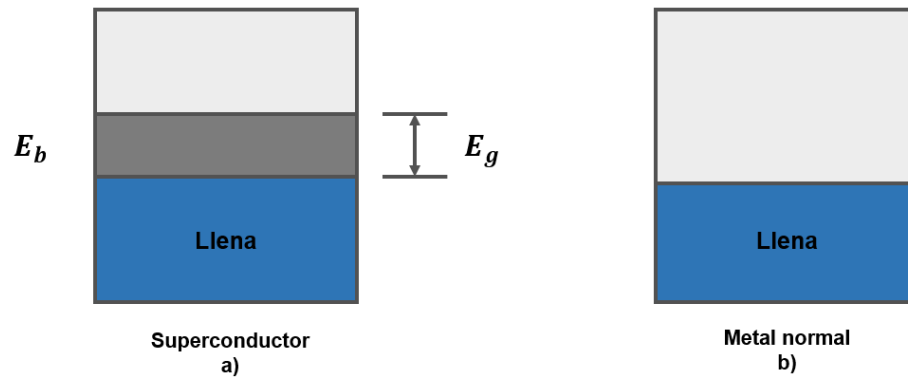


Figura 9. a) Estructura de bandas de energía simplificada para un superconductor. Observe la brecha de energía entre los estados llenos inferiores y los estados vacíos superiores. b) La estructura de bandas de energía para un conductor normal no tiene brecha de energía. En  $T = 0$  K, todos los estados debajo de la energía de Fermi  $E_F$ , están llenos y todos los estados de arriba están de ella están vacíos.

La teoría BCS (Bardeen et *al.*, 1957), describe un estado condensado de electrones, donde los electrones a bajas temperaturas interactúan con vibraciones en la red atómica (llamado fonón) a la temperatura crítica  $T_c$ , este efecto crea un nuevo estado condensado de electrones llamado estado de fase superconductividad que permite la cero resistencia al paso de la corriente directa (Michael, 2004).

Robert Schrieffer: "Estoy de acuerdo que en la actualidad ninguna teoría puede dar cuenta de todos los datos de fase normal, incluido el enfoque marginal del líquido-Fermi (Varma et *al.*, 1996) y el giro de fluctuación, grupo Pines (Millis et *al.*, 1990). Deduciendo un enfoque coherente de las propiedades de estado normales de una teoría microscópica de principios seguirá siendo necesario hacer mucho trabajo, aunque creo que se está haciendo un excelente progreso en esta dirección " (Anderson et *al.*, 1991).

#### **d) Tunelaje (efecto túnel) de una sola partícula**

El tunelaje es un fenómeno que permite a una partícula penetrar a través de una barrera cuya energía es mayor que la energía de la partícula. Si dos metales están separados por un aislante, éste actúa normalmente como una barrera para el

movimiento de los electrones entre los dos metales. Sin embargo, el aislante se hace suficientemente delgado (menor de 2 nm) hay una pequeña probabilidad de que los electrones efectúen tunelaje de un metal a otro.

Considere dos metales normales separados por una delgada barrera aislante como en la Figura 10a. Si una diferencia de potencial  $V$  se aplica entre los dos metales, los electrones pasan de un metal al otro y se establece una corriente. Sin embargo, si uno de los metales se sustituye por un superconductor a una temperatura menor a  $T_c$  como en la Figura 10b, ocurre algo inusual. A medida que  $V$  se incrementa, no se observa ninguna corriente hasta que  $V$  alcanza un valor umbral, que satisface la relación  $V_1 = \frac{E_b}{2e} = \frac{\Delta}{e}$ , donde  $\Delta$  es la mitad de la brecha de energía. Esto es, si  $eV \geq 0.5 E_b$ , entonces puede ocurrir tunelaje entre el metal normal y el superconductor.

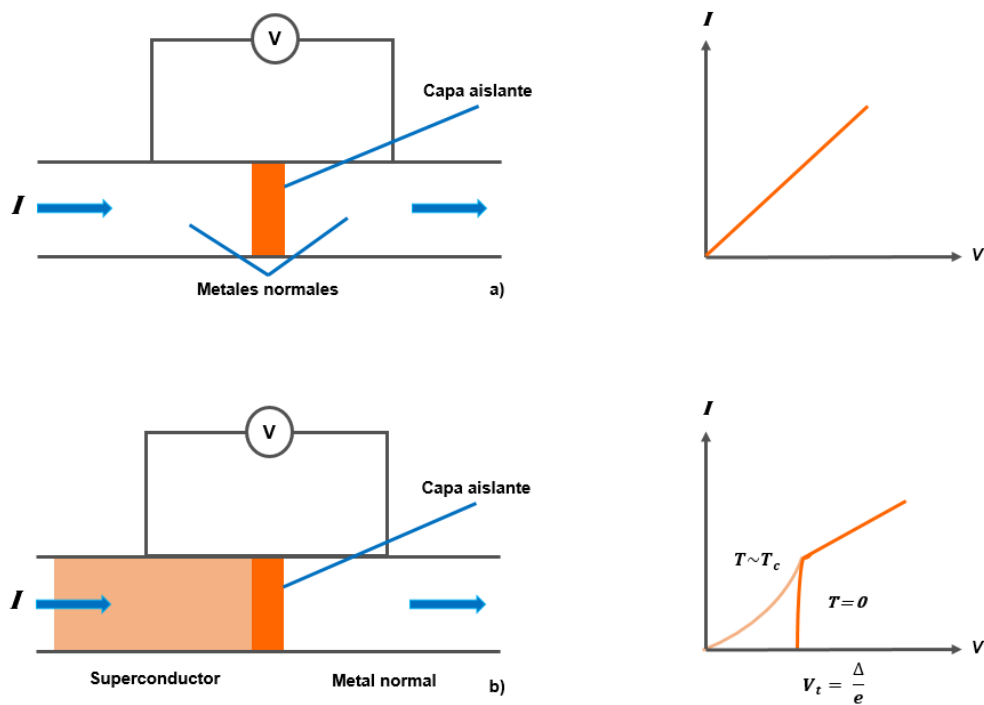


Figura 10. a) Relaciones de corriente-voltaje para el tunelaje de electrones a través de un aislante entre dos metales normales. La relación es lineal para corrientes y voltajes pequeños. b) Relación de corriente-voltaje para el tunelaje de electrones a través de un delgado aislador entre un superconductor y un metal normal. La relación es no lineal y fuertemente dependiente de la temperatura.

Otro experimento para medir la brecha de energía de superconductores es la absorción electromagnética. Los superconductores absorben fotones si la energía del fotón excede a la energía de la brecha  $2\Delta$ . Si la energía del fotón es menor que  $2\Delta$  no ocurre absorción. Cuando los fotones son absorbidos por el superconductor, los pares de Cooper se rompen.

### e) Tunelaje (efecto túnel de Josephson)

Considere el tunelaje en dos superconductores separados por un aislante delgado. En 1962, Brian Josephson propuso que puede haber tunelaje en los pares de Cooper a través de una de dichas uniones. Josephson predijo que el tunelaje del par puede ocurrir sin ninguna resistencia, produciendo una corriente directa cuando el voltaje aplicado es cero, y una corriente alterna cuando un voltaje de cd se aplica a través de la unión.

### f) Efecto de Josephson de CD

Considere dos superconductores separados por una delgada capa de óxido (1 a 2 nm, aproximadamente) como en la Figura 11 una configuración de este tipo se conoce como unión Josephson. En un superconductor, los pares deben representarse por medio de funciones de onda  $\Psi = \Psi_0 e^{i\phi}$ , donde  $\phi$  es la fase y es la misma para cualquier par. Si uno de los superconductores tiene una fase  $\phi_1$  y el otro una fase  $\phi_2$ , Josephson demostró que a voltaje cero aparece a través de la unión una supercorriente que satisface la unión

$$I_s = I_{m\acute{a}x} \text{sen}(\phi_1 - \phi_2) = I_{m\acute{a}x} \text{sen}\delta \quad 5$$

donde  $I_{m\acute{a}x}$  es la corriente máxima a través de la unión bajo condiciones de voltaje cero. El valor de  $I_{m\acute{a}x}$  depende del área de la superficie de cada

superconductor/interfase de óxido y disminuye en forma exponencial con el espesor de la capa de óxido.

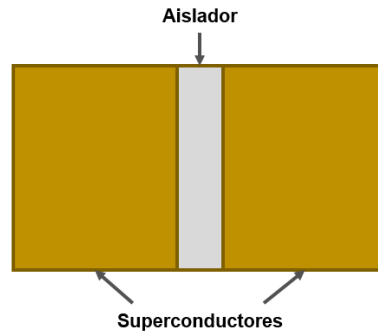


Figura 11. Una unión Josephson está compuesta por dos superconductores separados por un aislante muy delgado. Los pares de Cooper pueden efectuar tunelaje a través de esta barrera aislante en ausencia de un voltaje aplicado, estableciendo una corriente directa.

### g) Efecto Josephson de CA

Cuando un voltaje de cd se aplica a través de la unión de Josephson, ocurre un efecto notable: *el voltaje de cd genera una corriente alterna* dada por

$$I = I_{m\acute{a}x} \text{sen} (\delta - 2\pi ft) \quad 6$$

Donde  $\delta$  es una constante igual a la fase en  $t = 0$  y  $f$  es la frecuencia de la corriente de Josephson, dada por

$$f = \frac{2eV}{h} \quad 7$$

Un voltaje de  $1 \mu\text{V}$  produce una frecuencia de corriente de 483.6 MHz. Mediciones precisas de la frecuencia y el voltaje han permitido a los físicos obtener el valor de  $e/h$  hasta una precisión sin precedentes.



#### 1.4. El sistema BSCCO

El superconductor de base bismuto,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  (BSCCO), donde  $n$  es un número entero que puede tomar valores de 1, 2 o 3. Las fases superconductoras del material y sus propiedades dependen de la sustitución de  $n$ . La fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  (Bi-2201) con sustitución  $n = 1$  (Figura 12) tiene una temperatura crítica  $T_c = 20 \text{ K}$  que se considera como una fase parasitaria (Vanderah, 1992); la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Bi-2212) para  $n=2$  (Figura 13) y una  $T_c = 85 \text{ K}$  y la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Bi-2223)  $n=3$  (Figura 14) y  $T_c = 110 \text{ K}$  (Abbas et al., 2012) son las fases más utilizadas para el desarrollo de aplicaciones (Yildirim et al., 2014), la textura requerida para el transporte de corriente de este material es uniaxial, un factor que permite que estos materiales sean usados como conductores en forma de tubos y cables (Melhem, 2012). Se considera el material más adecuado para aplicaciones energéticas debido a su estabilidad química y su flexibilidad de manufactura y procesamiento (Blanca et al., 2013).

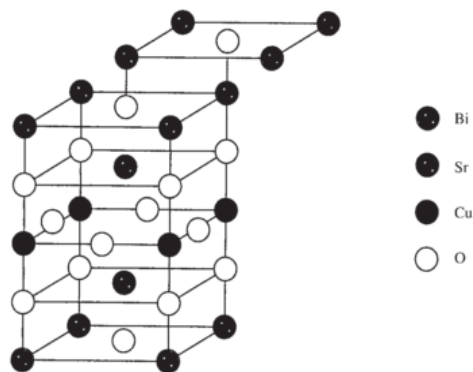


Figura 12. Estructura cristalina de la fase Bi-2201,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$  (Melhem, 2012).

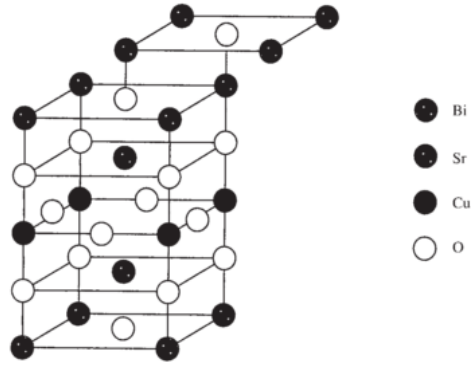


Figura 13. Estructura cristalina de la fase Bi-2212,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  (Melhem, 2012).

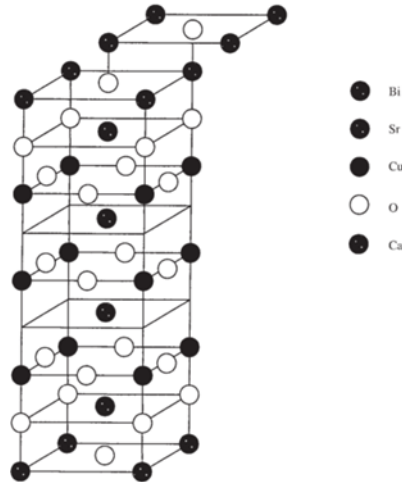


Figura 14. Estructura cristalina de la fase Bi-2223,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Ca}_3\text{O}_{10+y}$  (Melhem, 2012).

### 1.5. Antecedentes

El primer superconductor fue descubierto por el holandés Heike Kamerlingh Onnes, el cual observó una pérdida total de la resistencia eléctrica al sumergir mercurio en un recipiente con helio líquido a 4 K, esta propiedad es conocida como

la conductividad perfecta. Walter Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron en 1933 que al aplicar un campo magnético sobre un material en su estado superconductor, este era capaz de repeler y conservar el valor del campo magnético nulo en su interior. El superconductor se convierte en un material diamagnético cancelando todo flujo magnético en su interior. Este fenómeno de exclusión del campo magnético se denomina efecto *Meissner-Ochsenfeld* o diamagnetismo perfecto, y es otra propiedad de los superconductores.

Fue hasta el año de 1986 cuando el compuesto de cuprato de lantano dopado con bario revolucionó el mundo de la superconductividad. En 1987 científicos encabezados por C.W. Paul Chu de la Universidad de Alabama, sustituyeron el lantano por itrio consiguiendo un compuesto de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  con una  $T_C$  de 93 K, superando así el umbral de temperatura del nitrógeno líquido de 77 K. A este descubrimiento le surgieron compuestos con bismuto y talio como el  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  con una  $T_C$  de 110 K.

### 1.5.1. Superconductor BSCCO

Desde el anuncio de la existencia de compuestos superconductores en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, se han identificado tres fases diferentes de composición  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  con  $n = 1, 2$  y  $3$ , y temperaturas críticas de unos 20, 80 y 110 K respectivamente. Entre estos óxidos, han suscitado mayor interés las fases con temperaturas de transición más altas, comúnmente llamadas fase 2212 ( $n = 2$ ) y fase 2223 ( $n = 3$ ) (Castro et al., 1991).

En años recientes se han sintetizado alambres del superconductor BSCCO, en algunos trabajos se sintetizó este superconductor de alta temperatura crítica con composición nominal  $(\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$  (BSCCO - 2223) mediante reacción de estado sólido. Con este compuesto se prepararon cintas superconductoras por el método OPIT (Oxide Powder-in-Tube) utilizando tubos de plata de 3,5 mm de diámetro externo y 2,5 mm de diámetro interno.

## **2. JUSTIFICACIÓN**

La síntesis de películas delgadas de alta  $T_c$  implica el problema del depósito de un gran número (de tres a cinco, para los diferentes compuestos) de los componentes metálicos de manera controlada, así como la cristalización en la estructura correcta y de la oxigenación para el dopaje deseado. Por lo tanto, debido a la complejidad de los superconductores de alta temperatura (HTSCs) con respecto al número de componentes y la estequiometría de oxígeno, su preparación como películas epitaxiales era un reto para los científicos en varias disciplinas. Eran apenas unos meses después del descubrimiento de la superconductividad por encima de 77 K que se prepararon las primeras películas de estos materiales complejos multi-elemento. Esto se logró mediante técnicas de depósito de elementos múltiples. Más tarde, otras técnicas, tales como la evaporación por haz de electrones, MBE (epitaxia de haces moleculares), pulverización catódica (sputtering), Ablación láser (PLD), el depósito por vapores químicos y el depósito por espray pirolisis, etcétera, fueron utilizados eficientemente para la síntesis de películas de alta calidad en una variedad de sustratos.

### **2.1. Descripción del problema**

El reto que se presenta en la actualidad para los superconductores no es nada sencillo, se han empleado distintas técnicas físicas y químicas para el crecimiento de estos. El principal objetivo es desarrollar películas superconductoras a altas temperaturas, donde se pretende obtener mayor área superficial y menor volumen del material.

Ahora con ello viene otro reto, el cual es llevar las películas superconductoras a ciertas temperaturas por encima de los 100 K, donde este no tenga que estar en un sistema de refrigeración constante como se hace con otros sistemas donde son enfriados con nitrógeno y/o helio líquido.

## **2.2. Hipótesis**

Las películas delgadas obtenidas por ablación láser a partir del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , presentan el fenómeno de superconductividad a altas temperaturas ( $> 100 \text{ K}$ ), característica que permitirá que puedan ser usadas como conductores eléctricos sin pérdidas de energía.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. Objetivo general**

Obtener películas superconductoras del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  mediante la técnica de depósito por láser pulsado sobre sustratos rígidos y flexibles.

### **3.2. Objetivos particulares**

1. Obtener blancos del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , mediante reacción de estado sólido.
2. Caracterizar los blancos del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  para determinar su estructura y composición.
3. Obtener películas superconductoras del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , a diferentes condiciones de crecimiento, por la técnica de depósito por láser pulsado, sobre sustratos rígidos y flexibles.
4. Identificar la estructura cristalina de las películas obtenidas, a partir de difracción de rayos X y espectroscopia Raman.
5. Determinar la composición de las películas mediante mediciones de EDS.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la preparación de los sólidos superconductores y como se realizó el depósito de las películas superconductoras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , con su caracterización estructural, morfológica y eléctrica.

Como primer paso se desarrolló la fabricación de los sólidos (blancos) superconductores de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  para el depósito de las películas superconductoras. En la fabricación de los sólidos se hizo el uso de la técnica de reacción en estado sólido. Para el depósito de las películas se utilizaron sustratos de cobre y silicio.

Posteriormente, se presenta la caracterización por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y mediciones eléctricas por cuatro puntas para los sólidos y para las películas. Se presentan los fundamentos de cada una de las técnicas de caracterización.

### 4.1. Preparación del sólido superconductor de base $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ mediante la técnica de reacción en estado sólido

#### 4.1.1. Fundamento de la técnica de Reacción en Estado Sólido

El método más recurrido para preparar sólidos policristalinos (polvos) es la reacción directa en estado sólido o ruta cerámica de una mezcla homogénea de materia prima. El proceso de reacción en estado sólido se divide en dos etapas: la nucleación del producto y el crecimiento (Elliot, 1998 y Schamalzried, 2009). La reacción química y el proceso de nucleación no se pueden realizar a temperatura ambiente, en esta etapa se presentan estructuras cristalinas diferentes, se deben emplear altas temperatura de reacción por arriba de los 1000 °C (Buchanan, 2001 y West, 2014). El esquema inferior muestra las etapas a seguir por reacción en estado sólido destacando: el peso de la materia prima, la mezcla de los óxidos, la molienda (puede ser en seco o húmedo). Este paso involucra varias repeticiones de molienda y de varios ciclos de calentamiento para homogeneizar el tamaño de partícula.

Otra etapa consiste en un modelado y consolidado de los polvos a formas geométricas en particular, en forma de pastillas, cilindros o toroides, dependiendo de las características y de sus propiedades. Se fija una temperatura y tiempo de síntesis para que se lleve a cabo la reacción completa y densificación de material. Pueden realizarse tratamientos térmicos posteriores para crecer el grano, a estos se les conoce como un sinterizado (Burke, 1961 y Kuczynski, 1961).



Figura 15. Diagrama de los pasos más importantes en la síntesis de compuestos por reacción en estado sólido.

#### 4.1.2. Preparación del sólido superconductor.

Se prepararon cuatro sólidos del compuesto  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_8$ , para lo cual se utilizaron polvos de trióxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ), carbonato de estroncio ( $SrCO_3$ ), carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) y óxido de cobre ( $CuO$ ) con una impurificación de Pb

y Sb, en composiciones de  $PbO_{0.4}$  y  $SbO_{0.03}$ . Los polvos son mezclados con un proceso de molienda (seco-húmedo) de 3 horas y 20 minutos para homogeneizar la mezcla y disminuir el tamaño de grano de los polvos, seguido de un ciclo de sinterizado a 600 °C por 12 horas, donde este tratamiento térmico descompone a los carbonatos en óxidos. Posteriormente se realiza una molienda de 1 hora (3 ciclos) en un mortero de ágata para homogeneizar. Entonces, los polvos son compactados durante 1 hora a una presión de 4 toneladas en un dado de acero inoxidable con un diámetro de una pulgada, para obtener un sólido (pastilla). El horno se calienta a una temperatura de 680 °C y el sólido se mantiene a dicha temperatura durante un tiempo de sinterizado entre 110 a 140 horas (ver Tabla 1). Se obtuvieron cuatro sólidos (pastillas) a diferentes tiempos de sinterizado, los cuales se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de depósito para los sólidos.

<i>Temperatura sinterizado</i>	Tiempo sinterizado	Sólido
860°C	110 horas	1
	140 horas	2
	120 horas	3
	130 horas	4

Se estableció un tiempo de temperatura entre las 110 y 140 horas, con la finalidad de obtener una aleación adecuada y evitar la degradación del compuesto  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_8$ , a partir de este rango de horas, se determinó, que el mejor tiempo de sinterizado para el compuesto es el de 130 horas. En la Figura 9 se muestra una fotografía de los sólidos (pastillas) obtenidos, el sólido a) tuvo un tiempo de sinterizado de 110 horas, el sólido b), un tiempo de 130 horas y el c) con un tiempo de 140 horas, todos presentan una superficie lisa. El sólido b) tuvo una dilatación en su volumen.



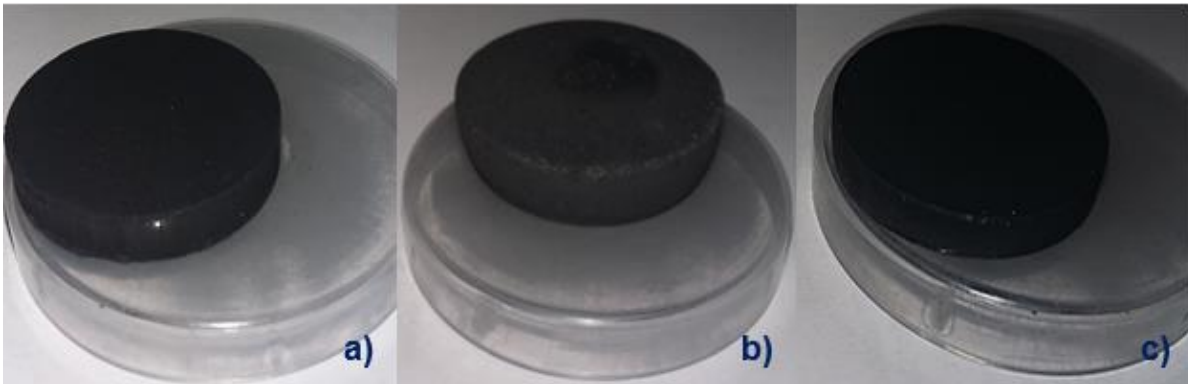


Figura 16. Sólidos superconductores sinterizados a diferentes tiempos, para el depósito de las películas delgadas superconductoras.

## 4.2. Preparación de películas superconductoras de base Bi por la técnica de láser pulsado

### 4.2.1 Fundamento de la técnica Ablación Láser o Depósito por Láser Pulsado

A mediados de los años sesenta se reportó por primera vez el depósito de capas delgadas por la técnica de ablación láser. En la década de los ochenta se produce un resurgimiento de la técnica con el crecimiento de capas semiconductoras, siendo la obtención de superconductores de alta temperatura crítica lo que dio un impulso significativo. Esta técnica de depósito resulta en determinados aspectos ventajosa respecto a otros procesos como *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *Molecular Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) y *Sputtering* (Ponce et al, 1994).

La técnica se describe como una evaporación rápida de material en un volumen localizado de interacción y cerca de la superficie del blanco, por la profundidad de absorción de la luz del láser y las propiedades térmicas del blanco. La vaporización del material por debajo de la superficie del blanco, conduce a la fragmentación y la proyección hacia fuera de un pequeño volumen de material de la superficie. El material del blanco es vaporizado en una amplia distribución espacial y no en un punto de evaporación similar.

El uso de radiación láser pulsada de alta intensidad, en frente de la superficie del objetivo, genera un plasma y el material vaporizado se expulsa en una corriente directa. La física y la química de todo el proceso se dividen a grandes rasgos en el régimen de la interacción de fotón/blanco en el sitio de destino, el régimen en el que la formación de plasma y la expansión adiabática isotérmica inicial se lleva a cabo, el régimen de la expansión adiabática, el transporte, la relajación y la interacción con gases en la fase de plasma y finalmente, la condensación sobre el sustrato. Es una de las más versátiles y poderosas técnicas para el crecimiento de películas, ya que brinda la posibilidad de trabajar con altas presiones de gases reactivos y con una capacidad de producir un crecimiento epitaxial muy superior al de otras técnicas físicas en fase de vapor. La técnica de ablación láser también es conocida como láser epitaxial en el caso de aplicar un láser de baja potencia para vaporizar materiales (Ma et al., 2007). En la Figura 17 se representan los siguientes procesos:

- a) Absorción inicial de la radiación del láser, comienzan fusión y evaporación (el área sombreada indica material fundido, las flechas pequeñas indican el movimiento de la interfaz sólido-líquido).
- b) El frente del material fundido se propaga hacia el sólido, la evaporación continúa y las interacciones del láser con la pluma empiezan a ser importantes.
- c) Absorción de la radiación incidente por la pluma, y formación de plasma.
- d) Fusión de residuos llevando eventualmente a una re-solidificación.

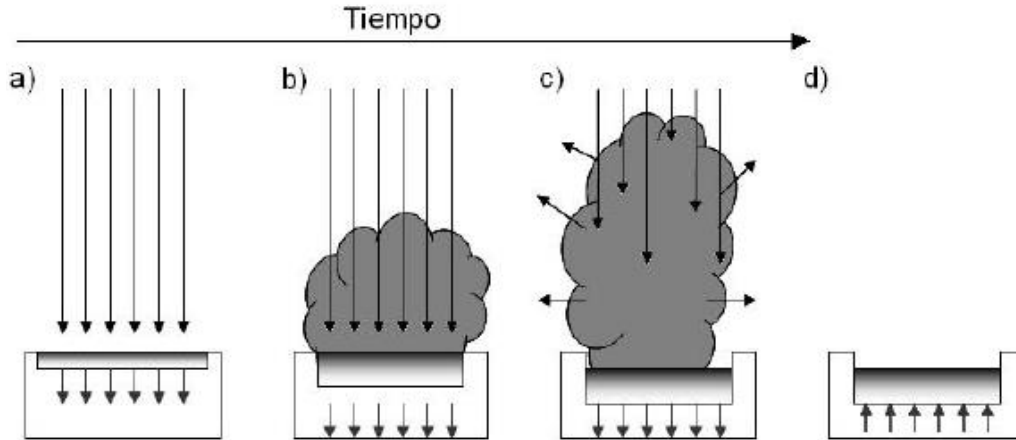


Figura 17. Ilustración esquemática del proceso de ablación láser.

En la Figura 18 se muestra un esquema de un sistema de depósito por láser pulsado; se puede observar al haz láser pulsado focalizado sobre el blanco, el haz produce rápidamente temperaturas muy altas ( $>10^{11} \text{ Ks}^{-1}$ ) para conseguir su evaporación o ablación. El material es eyectado en dirección perpendicular a la superficie del blanco interactuando a su vez con el pulso láser, formando así un plasma (denominado pluma). De esta manera, pulso a pulso, el material es depositado en el sustrato, que comúnmente se encuentra enfrente del blanco y paralelo a él, consiguiendo así el crecimiento de la película (Eason, 2007).

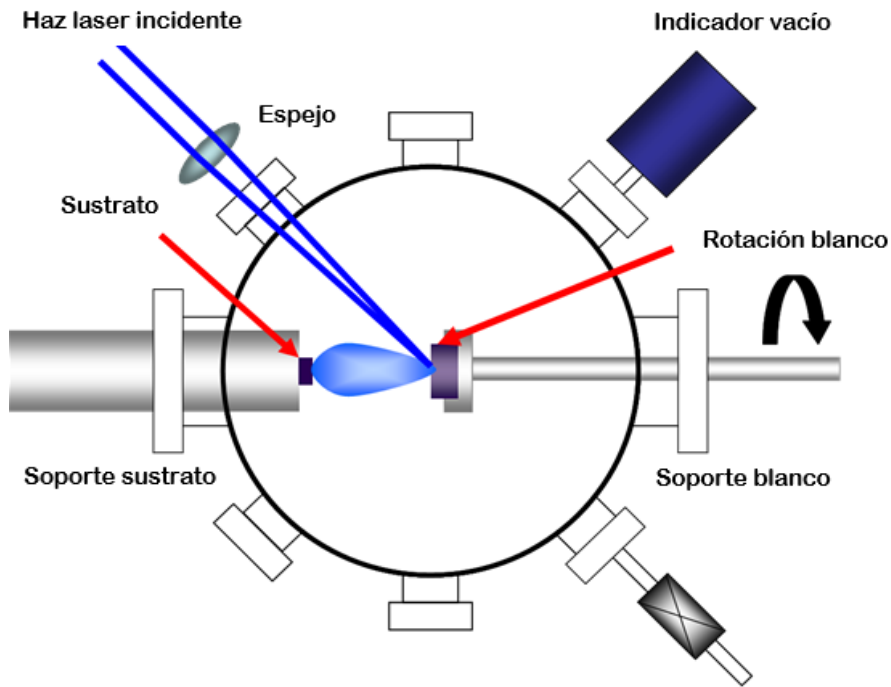


Figura 18. Esquema de la técnica de depósito por láser pulsado (Zandalazini, 2012).

Tanto el blanco como el sustrato se sitúan en una atmósfera controlada, lo que se consigue realizando la síntesis en una cámara que se evacua con un equipo de bombeo a presiones de  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  mbar. En sentido estricto, la única limitación de la técnica es que el haz láser no debe de impactar siempre en el mismo punto, ya que perforaría el blanco y se terminaría el proceso. Para evitarlo es necesario mover el blanco o el haz, de forma que la ablación ocurra sucesivamente en puntos distintos del blanco y éste se vaya consumiendo de forma homogénea.

Los láseres utilizados en estudios de depósito por ablación láser tienen rangos de longitud de onda de salida desde el infrarrojo mediano (por ejemplo, un láser de  $\text{CO}_2$ ,  $10.6 \mu\text{m}$ ), infrarrojo cercano y visible (por ejemplo: láser de Nd-YAG con salidas de armónico fundamental y segundo armónico a  $1064 \text{ nm}$  y  $532 \text{ nm}$ , respectivamente) bajando hasta el ultravioleta (UV).

#### 4.2.2 Láseres para Ablación Láser

Existen láseres de distintos tipos, *los excimeros y los de estado sólido*. El primer láser excímero ("dímero excitado", se refiere a una molécula de dos partes idénticas o similares), fue inventado por Basov usando un dímero de xenón ( $\text{Xe}_2$ ), excitado por un haz de electrones con una longitud de onda de 172 nm (Basov et al., 1970). Una mejora posterior fue el uso de haluros de gases nobles como el NaCl, LiF, KI, CuCl, originalmente XeBr, también XeCl que estaba excitado mediante una descarga de microondas (Christensen et al., 1985).

Los láseres de estado sólido, que proporcionan pulsos muy cortos (hasta cientos y decenas de fs) son: láseres de titanio-zafiro. Este láser, también conocido como láser Ti- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , emite luz infrarroja cercana en un rango entre 650 y 1100 nm y generan pulsos ultracortos (Moulton, 1986). El medio emisor del láser de Ti-zafiro es un cristal de zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que está impurificado con iones de titanio. Por lo general, el láser de Ti-zafiro se bombea con otro láser con una longitud de onda de 514 entre los 532 nm como el láser de iones de Ar (514.5 nm) y de doble frecuencia Nd-YAG, Nd-YLF, y el láser Nd-YVO (527 entre 532 nm). Láseres de Ti-zafiro operan eficientemente en longitudes de onda cercanas a 800 nm.

En realidad, la mayoría de los grupos de investigación a nivel internacional que trabajan en el campo de ablación láser utilizan láseres de nanosegundos y picosegundos, son más económicos (Stafe et al., 2008 y Chichkov et al., 1996), tales como Nd-YAG. El láser  $\text{CO}_2$ , fue el primer láser infrarrojo de alta potencia que se desarrolló (Patel C., 1964). Es una mezcla de gas principalmente  $\text{CO}_2$ , helio (He), y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) en proporciones  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:6$ . Aunque desde hace aproximadamente una década el uso de láseres con duración de femtosegundos ha tenido un incremento exponencial debido a la relativa reducción de costo y las propiedades físicas que se pueden estudiar a partir de su uso.

### 4.2.3 Depósito de películas precursoras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ por la técnica de ablación laser

El depósito de las películas precursoras se realizó sobre laminas flexibles de cobre y sustratos de silicio de  $2.54 \text{ cm}^2$ , previamente lavados por 24 horas a temperatura ambiente en mezcla crómica para eliminar impurezas adheridas a ellos. Para el depósito de las películas se utilizó un láser Nd-YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), operando a 10 Hz, y con una distancia de 5 cm entre el blanco y el sustrato. El tiempo de depósito de las películas fue de 30 minutos a temperatura ambiente. En la Tabla 2, se muestran las condiciones de depósito para las películas del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ .

Tabla 2. Condiciones de Depósito de las películas superconductoras  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ .

Presión base (Torr)	Presión $\text{O}_2$ (Torr)	Energía pulso (mJ)	Posición lente (cm)	Muestra
$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	100mJ	140	140H-11O
	$1 \times 10^{-3}$	100mJ	138	140H-21O
	$1 \times 10^{-2}$	100mJ	140	140H-31O
	$2 \times 10^{-2}$	100mJ	138	140H-41O
	$2 \times 10^{-2}$	200mJ	138	140H-52O

Posteriormente se realizaron depósitos en atmosfera de argón, para esta serie de depósitos se utilizó una energía de salida del láser de entre 100 y 200 mJ, una presión base de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. El tiempo de depósito de las películas fue de 30 minutos a temperatura ambiente, también se hizo uso del mismo láser con una longitud de onda ( $\lambda$ ) en los 532 nm, con 5 cm de distancia entre el blanco y el sustrato. En la Tabla 3 se muestran las condiciones de crecimiento de la segunda serie de las películas superconductoras.

Tabla 3. Condiciones de Deposito de las películas superconductoras.

<i>Presión vacío (Torr)</i>	<i>Presión A<sub>2</sub> (Torr)</i>	<i>Energía pulso (mJ)</i>	<i>Posición lente (cm)</i>	<i>Muestra</i>
2x10 <sup>-6</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	130	135	140H-13A
	1x10 <sup>-2</sup>	150	135	140H-15A
	2x10 <sup>-2</sup>	120	135	140H-12A
	2x10 <sup>-2</sup>	200	130	140H-20A
	2x10 <sup>-2</sup>	160	130	140H-16A

### 4.3. Caracterización de sólidos (blancos) y películas

Es necesario realizar un seguimiento y registro de las características de los sólidos y películas que se obtuvieron. Se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), para la caracterización estructural; microscopia electrónica de barrido (SEM), para la caracterización morfológica superficial; microscopia por dispersión de rayos X (EDS), para el análisis químico y el método de las 4 puntas, para la determinación del comportamiento eléctrico de las películas superconductoras. Se presenta el fundamento de cada una de las técnicas y posteriormente se presentan las condiciones de medición.

#### 4.3.1. Rayos X

Los rayos X, son un tipo de radiación electromagnética que presenta una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos.

En la interacción de un haz de rayos X con los átomos de una muestra, cuando el haz de rayos X incide sobre el material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que está dentro del camino del haz.

La difracción de rayos X por un arreglo periódico de átomos, donde se tienen dos planos de átomos A-A' y B-B', como se muestra en la Figura 19, poseen los mismos índices de Miller h, k y l, y están separados por la distancia interplanar  $d_{hkl}$ .

El haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo  $\theta$ , dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q. Aquí, ocurre una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo  $\theta$  de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2', es igual a un número n, de longitudes de onda (Barceinas, Juárez, 2015).

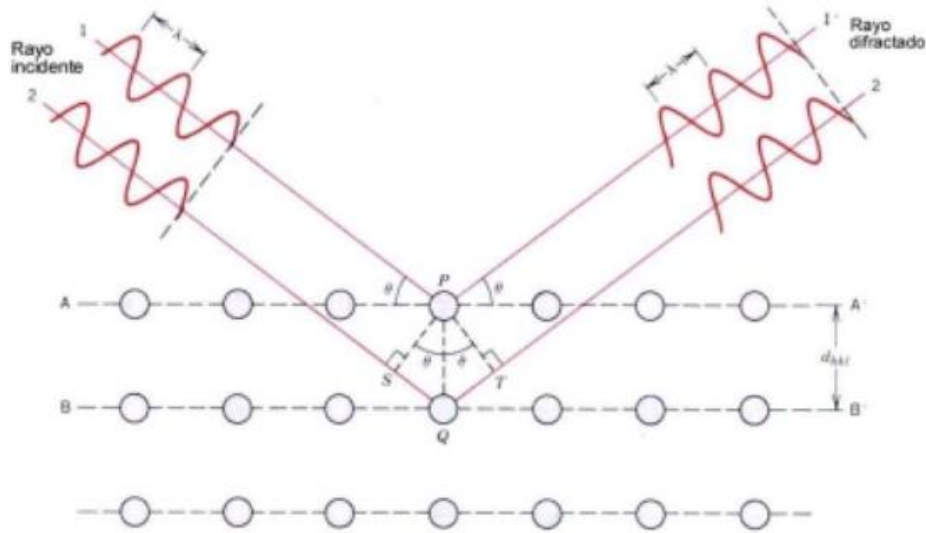


Figura 19. Difracción de rayos X por los planos de átomos A-A' y B-B', (Barceinas, Juárez, 2015).

Este fenómeno se puede escribir con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos x dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

8



donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  el ángulo de incidencia de los planos del cristal y  $d$  corresponde al espaciado entre los planos del cristal (Arritoria et al, 2006).

#### **4.4. Caracterización de pastillas superconductoras (blancos para el depósito) y películas precursoras.**

El análisis de difracción de rayos x se llevó a cabo en el difractómetro Smartlab Rigaku D-5000 con una radiación de Cu  $k_{\alpha}$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ), en el rango de  $20^{\circ} \geq 2\theta \leq 80^{\circ}$ .

##### **4.4.1 Espectroscopia de dispersión de rayos x**

El análisis químico con el microscopio electrónico de barrido se lleva a cabo a través de la medición de la energía y la distribución de la intensidad de las señales de los rayos X característicos generados por un haz de electrones enfocado sobre la muestra. Un haz de electrones puede interactuar con los enlaces fuertes dentro de una capa de electrones de un átomo. Cuando un electrón incide en un átomo y choca con otro electrón, puede provocar que este salga del átomo (ionización) y el átomo queda excitado. Al regresar, el átomo, a su estado original, un segundo electrón ocupa la capa vacía y emite un fotón de radiación X característica, (Figura 20). La energía característica está definida por las diferencias de energías de los orbitales que participan en las transiciones electrónicas. Para cada elemento químico existe un conjunto definido y propio de radiaciones (energía o longitudes de onda) características.

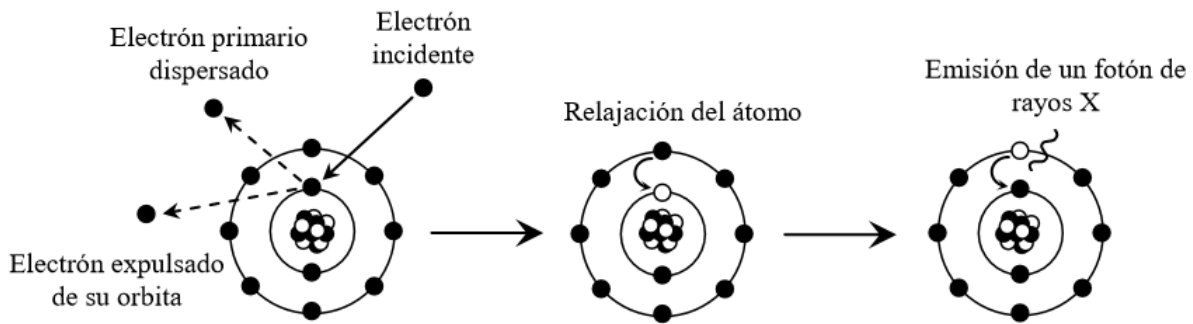


Figura 20. Proceso de generación de rayos X característicos (Ríos, 2011).

Típicamente se agrupan en familias: K, L, M, N, O, P y Q. Cuando, por ejemplo, un electrón del nivel K es expulsado, se producen todas las radiaciones de la familia K ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ ...). Al quedarse desocupados orbitales de los niveles L, M, N..., se producen también las radiaciones de todas estas familias que requieren menor energía de ionización que la familia K. Las intensidades generadas de las líneas características en un material dado son aproximadamente proporcionales a las fracciones en peso/masa de cada elemento presente. El volumen donde se generan rayos X característicos en un material irradiado por un haz de electrones puede variar sustancialmente con el número atómico promedio correspondiente a la zona irradiada. La forma cuantitativa en que varía la producción de rayos X a diferentes profundidades en el material se representa mediante la intensidad generada normalizada  $\Phi(\rho z)$  (normalización con respecto a la intensidad generada por una lámina suficientemente delgada para no producir dispersión elástica;  $\sim \leq 10$  nm). La profundidad a la que se producen los rayos, dentro de la muestra, disminuye conforme: aumenta el número atómico ( $Z$ ), aumenta la densidad del material y aumenta la energía crítica de ionización de la radiación producida. La Energía crítica de Ionización, es la energía mínima requerida para la expulsión de un electrón de un orbital dado (Ríos, 2011).

#### 4.4.2 Espectroscopia Raman

El término espectroscopia Raman puede ser considerado en tres partes: teoría, experimental y aplicación. La dispersión es un fenómeno común en la

naturaleza. Cuando una partícula incidente choca en el blanco a lo largo de una dirección determinada, la dirección e incluso la energía de la partícula incidente puede ser modificada debido a la interacción entre la partícula y el blanco, así causando la dispersión. Sobre la base de los diferentes tipos de partículas incidentes, la dispersión puede ser categorizada como: dispersión de neutrón, dispersión de electrón y dispersión de fotón (ondas electromagnéticas).

El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de luz: el fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material, de forma que el fotón dispersado presentará energía inferior o superior a la energía del fotón incidente. Las diferencias de energía entre la luz incidente y dispersada están relacionadas con las diversas propiedades vibracionales presentes en el material. A diferencia del IR, cuyas medidas se realizan por absorción de radiación en la región del infrarrojo, en la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por haces intensos de láser en la región UV-visible, y se observa la luz dispersada. La luz dispersada puede ser de dos tipos: la dispersión de Rayleigh, fuerte y de igual frecuencia que el haz incidente, y la dispersión Raman, muy débil. Raman calcula las frecuencias por diferencia entre luz incidente y dispersada.

La mayoría de los materiales presenta un espectro Raman único constituido por bandas estrechas y bien definidas, asociadas a vibraciones locales o de red. La técnica permite la identificación de oxianiones (especie química o grupo de partículas representada por la fórmula general:  $XO_m$ , donde X, es un metal o no metal y está enlazado a cierto número de átomos de oxígeno), ya que son buenos dispersantes de la luz (Larkin, 2011).

Las mediciones en espectroscopia Raman se realizaron en el equipo Jobin Yvon M3000 con microscopio Olympus BX-40 y línea de láser en 632 nm.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones, estructurales, morfológicas y eléctricas de las muestras para los sólidos y películas (precursoras, superconductoras) con su discusión.

### 5.1. Identificación de fases cristalinas

En la Figura 22 se presentan los difractogramas de las pastillas (sólidos) superconductoras de base bismuto, preparadas con dopaje de Pb y Sb, se aprecian las reflexiones características del compuesto cerámico  $\text{Bi}_2\text{S}_{2r}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , con una mezcla de fases, todas de diferente composición nominal:  $\text{Bi}_3(\text{Sb}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_4\text{Ca}_4\text{CuO}_x$ ,  $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Sr}_2\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{O}_x$ ,  $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$  y  $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Sr}_2\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{O}_x$ , reportadas en las cartas cristalográficas: 46-0537, 46-0724 y 47-0752. Las pastillas sirvieron como blancos para el depósito por ablación láser con una composición nominal de  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ . Se observa en el difractograma 110H, que algunas reflexiones son una mezcla de dos fases superconductoras y otras sólo pertenecen a un compuesto cerámico superconductor, como es el caso de los planos (127) y (1 1 20). Los planos (1 1 20) y (600) son las dos únicas reflexiones que existen en el difractograma 110H. Haciendo una comparación entre el difractograma 110H y el difractograma 140H, nos muestra que los planos (105), (521), (109), (0 0 14), (1 0 10), (115) y (113) presentan mayor intensidad en el difractograma 140H, es decir, que el crecimiento es preferencial para la estructura cristalina tetragonal y monoclinica, indicativo de una orientación preferencial más marcada del compuesto superconductor que se observa en las reflexiones de estos planos. También se aprecia que existe menor presencia de combinación de las fases superconductoras, respecto al difractograma 140H. En el difractograma 140H, respecto al difractograma 120H, se observa que la intensidad del plano (021) disminuye notablemente, la estructura cristalina de esta reflexión no se ve favorecida por el incremento en el tiempo de sinterizado del sólido. En el plano (202), se ve, que el crecimiento es favorable, también lo es para la

reflexión del plano (109), donde la intensidad de su reflexión se incrementó al doble de la obtenida en el difractograma 140H. Para el plano (0014), su intensidad disminuyó muy poco. Un dato particular en los difractogramas 110H y 140H, donde se observa que no existe presencia de reflexiones en el rango determinado entre los planos (115) y (113), esto respecto al difractograma 120H, en el cual existe una reflexión justamente donde se encuentra la ausencia de reflexiones en los difractogramas 110H y 140H, esta reflexión está ubicada en el plano (-409), aquí se unen dos fases superconductoras, una es monoclinica y la otra es ortorrómbica, para este caso el tiempo de sinterizado favorece el crecimiento de estas estructuras cristalinas. Ahora observando el difractograma 120H y realizando una comparación respecto al 130H, se ve un dato atípico, el plano (044) que aparece en los difractogramas 110H, 140H y 120H, no está presente en el difractograma 130H, es decir, no existe crecimiento de ninguna fase superconductora y que el tiempo de 140 horas de sinterizado para el sólido 130H nos es favorable para esta estructura cristalina. En el difractograma 130H, se muestra un crecimiento constante de reflexiones; el crecimiento preferencial se da del lado izquierdo del difractograma, donde se observa mayor intensidad en las reflexiones; esta característica se repite para el resto de los difractogramas. Por otra parte, se ve una disminución de intensidad para las reflexiones (028) y (202), en comparación a lo observado en el difractograma 120H, y se aprecia que una fase ubicada en el plano (1 0 10) no se ve afectada por el tiempo de sinterizado, esta comparación es entre el difractograma 140H y el 130H.

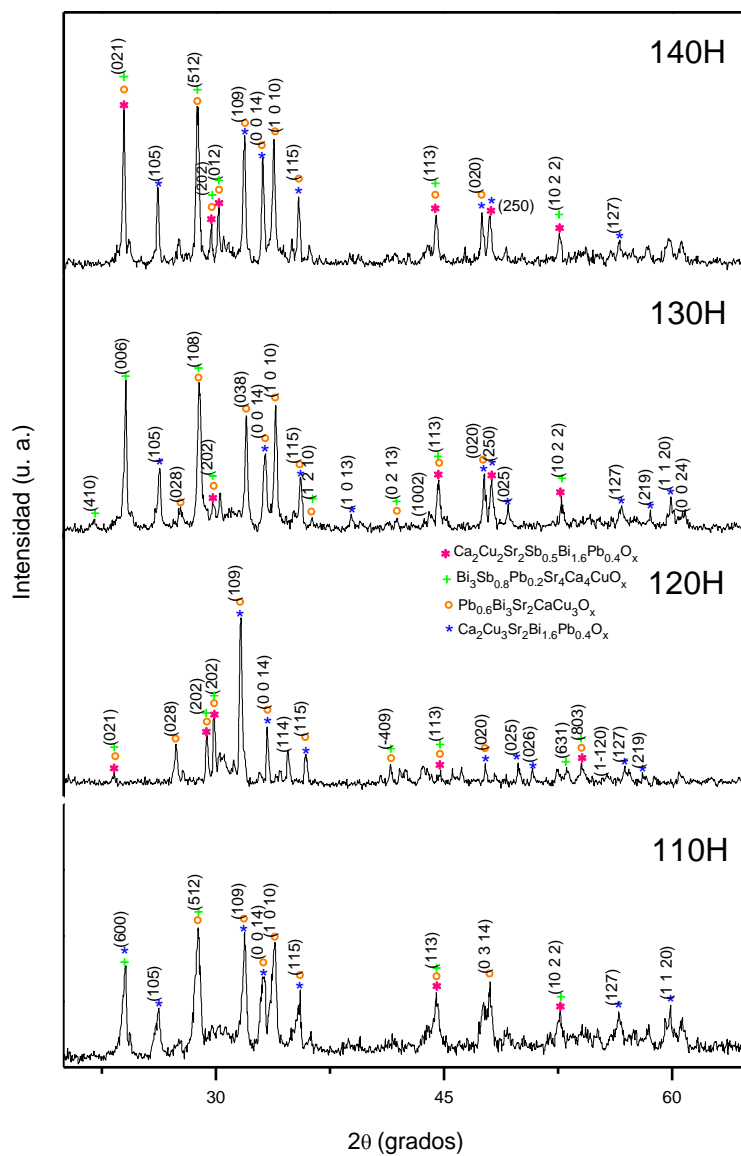


Figura 21. Difractogramas de los blancos sólidos del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  sinterizados a diferentes tiempos: 110H, 120H, 130H y 140H.

En la Figura 22 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  depositadas por ablación láser en una atmósfera de oxígeno. Se observa que presentan tres picos de difracción los cuales pertenecen a los planos (111), (200) y (220), los tres planos son característicos de Cu. Es importante mencionar que no fue posible detectar picos de difracción correspondientes al compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$ , aun cuando las mediciones fueron realizadas a ángulo rasante.

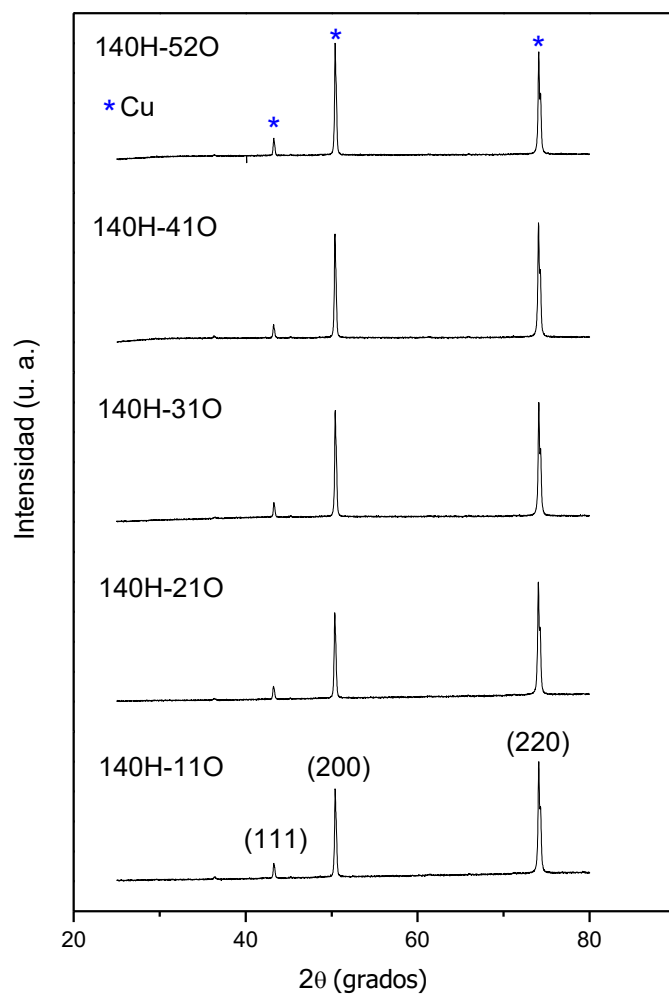


Figura 22. Difractograma de las películas del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}$  en sustrato de cobre.

### 5.1.2 Espectroscopia Raman

Con la finalidad de confirmar la estructura cristalina se realizaron mediciones de espectroscopia Raman. En la Figura 23 se muestran los espectros Raman obtenidos para los blancos. Se puede confirmar la presencia de fases superconductoras, tal como se observó en las mediciones de difracción de rayos X realizadas para los cuatro blancos sólidos. En los espectros se presentan tres picos Raman, los cuales pertenecen a las fases con composición nominal:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ ,  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_3\text{Cu}_2\text{O}_8$  y BSCCO (2212-2223), respectivamente.

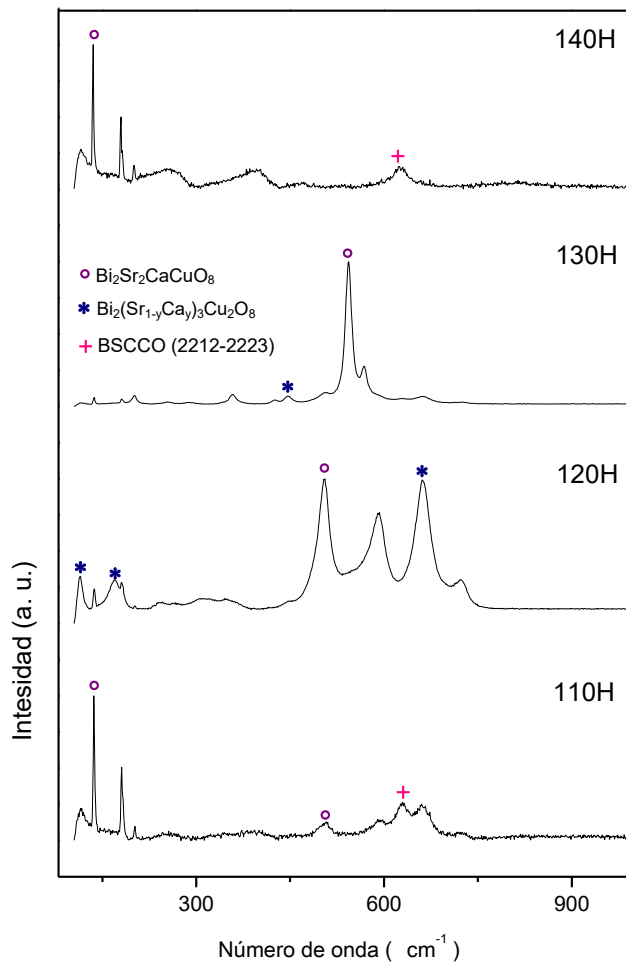


Figura 23. Espectros Raman de los blancos superconductores sinterizados a diferentes tiempos: 110H, 120H, 130H y 140H.



El espectro Raman del blanco sinterizado a un tiempo de 130 horas (muestra 130H), muestra una mejor definición de los picos, lo que indica una mayor calidad cristalina. Para esta muestra (130H) el pico de mayor intensidad corresponde a la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ . Los picos Raman del espectro correspondiente a la muestra 140H presentan una baja intensidad, lo que indica una disminución de la calidad cristalina. En los espectros correspondientes a las muestras sinterizadas por 110 h y 140 h (110H y 140H, respectivamente), se observa un incremento en la intensidad para los picos existentes en el lado izquierdo del espectro, estos picos corresponden al compuesto superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ .

La Figura 24 muestra los espectros Raman de las películas superconductoras depositadas en una atmósfera de oxígeno. En todas las películas se observan tres frecuencias: las dos que se observan al centro del espectro le corresponden al  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  y a átomos de oxígeno que se encuentran en capas de  $\text{Sr-O}_2$ , también se aprecia un pico de mayor prominencia, el cual corresponde al  $\text{BiO}_3$ .

En la Figura 25 se muestran los espectros Raman de las películas superconductoras depositadas con atmósfera de argón. Para todos los espectros de las películas se observa que están presentes dos fases que corresponden a  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  y a átomos de oxígeno de  $\text{Sr-O}_2$ . En las películas 140H-16A, 140H-12A y 140H-15A se aprecia otro modo que corresponde al  $\text{CuO}_2$ . Los modos ubicados en  $133$ ,  $144$  y  $176 \text{ cm}^{-1}$  no han sido identificados para los diferentes espectros. En la película 140H-20A, la intensidad del modo  $176 \text{ cm}^{-1}$  disminuye en un 40 por ciento. Además el modo registrado en  $144 \text{ cm}^{-1}$  tiene variación en intensidad para las cuatro películas 140-(20, 12, 15 y 13)A, siendo la 13A la de menor porcentaje. Estos picos tienen una característica similar, se ve un desplazamiento hacia la izquierda. Nuevamente en la película 140H-16A, se ve un ensanchamiento de los picos y un incremento en la intensidad.

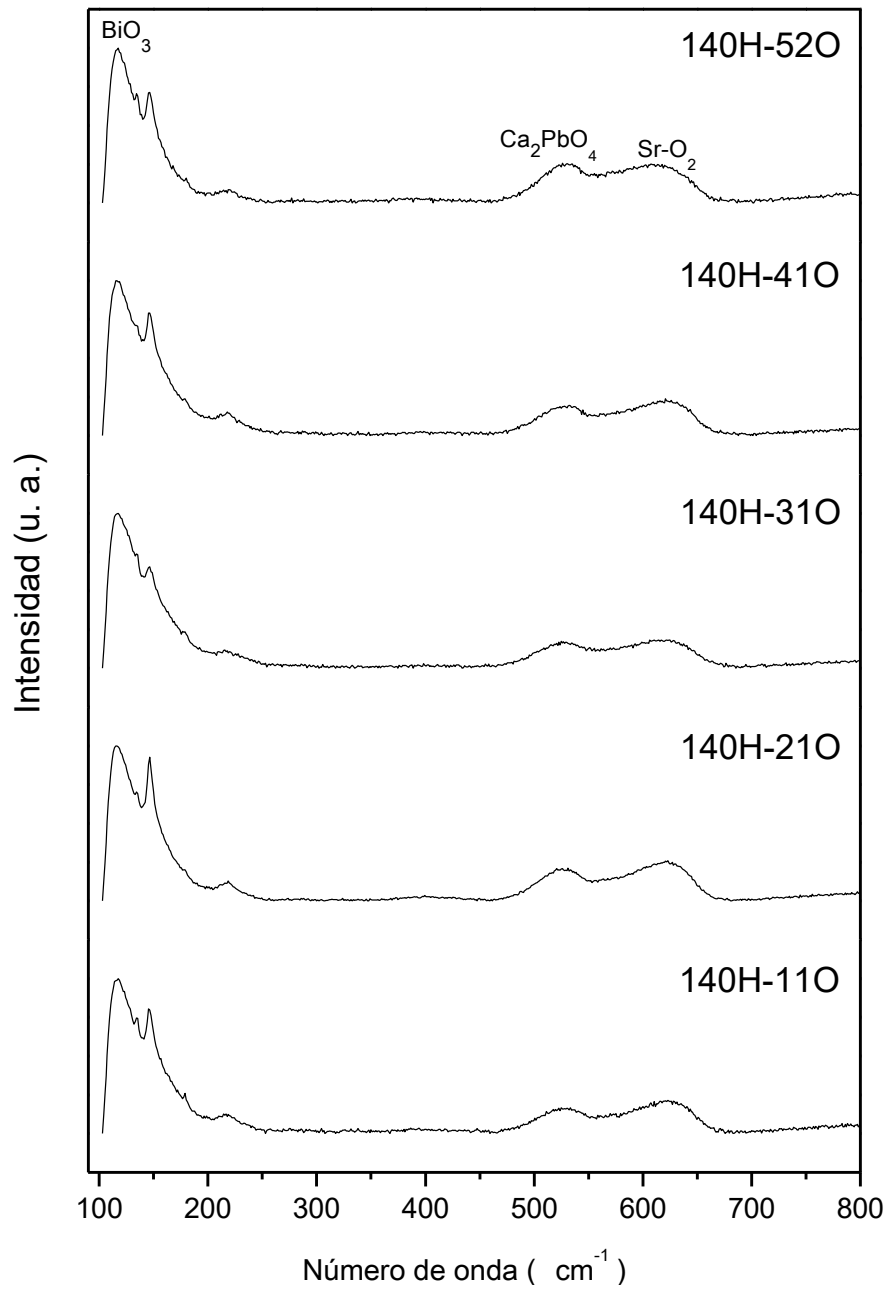


Figura 24. Espectros Raman de las películas superconductoras obtenidas por ablación láser en una atmosfera de oxígeno sobre sustratos de cobre.

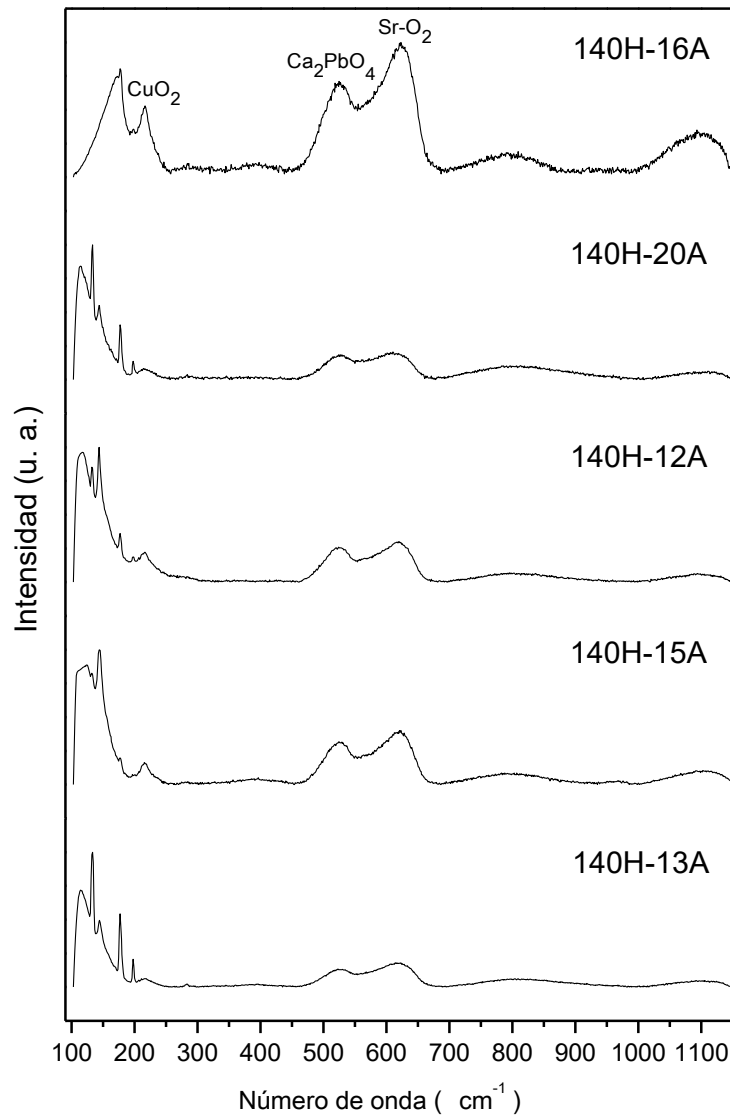


Figura 25. Espectros Raman de las películas superconductoras obtenidas por ablación láser en una atmósfera de argón sobre sustratos de cobre.

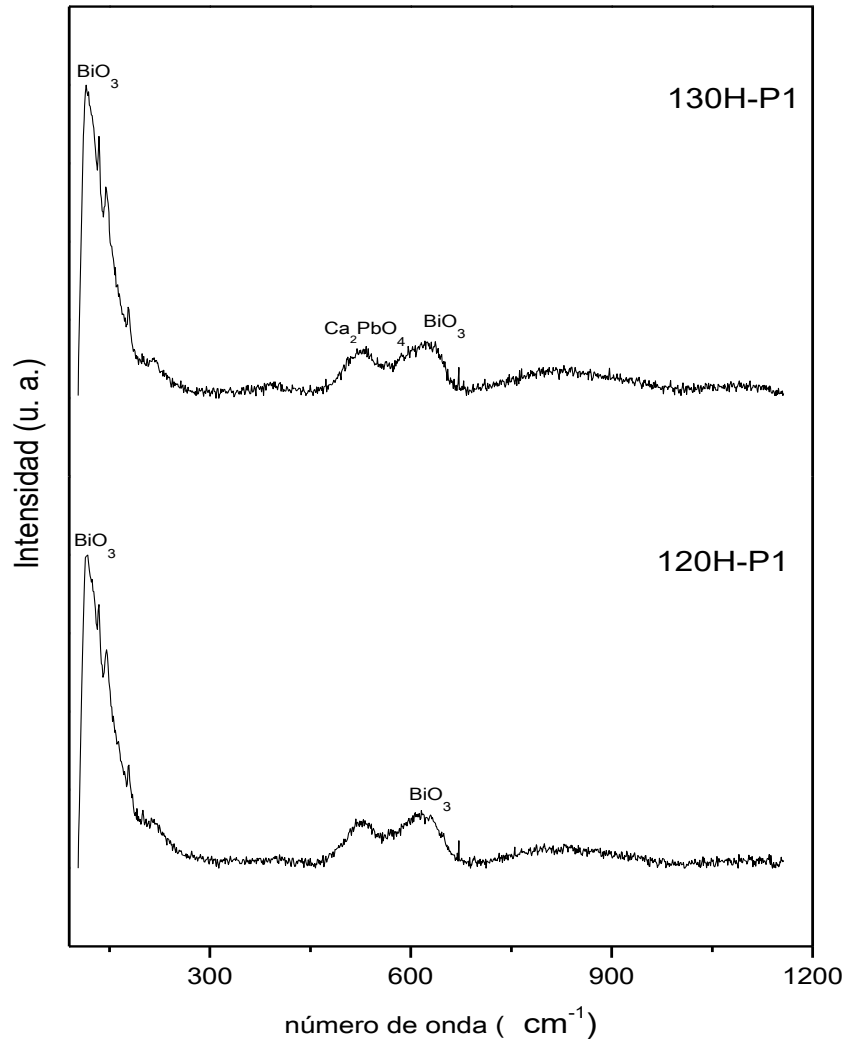


Figura 26. Espectros Raman de las películas superconductoras depositadas por ablación láser en una atmosfera de argón sobre sustratos de cobre.

En la Figura 26 se muestran los espectros Raman de las películas superconductoras 130H-P1 y 120H-P1 depositadas con una atmósfera de argón y una presión de  $1 \times 10^{-3}$  torr, las cuales tienen presencia de modos vibracionales correspondientes a compuestos superconductoras:  $\text{BiO}_3$  y  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Del lado izquierdo del espectro se observa un desplazamiento de mayor intensidad, debido a una alta vibración del cristal  $\text{BiO}_3$  en ambas películas.

Se realizó el depósito a estas condiciones debido a que los resultados obtenidos en la película 140H-13A, son favorables para reproducir la estequiometría del sólido en

la película. La película 130H-P1 corresponde al depósito del sólido 4 y la película 120H-P1, al depósito del sólido 3. También se observa que ambas películas presentan misma simetría en las frecuencias. Para la película 120H-P1, se presentan las dos frecuencias al centro con intensidades de 15 por ciento y 17 por ciento para el  $\text{BiO}_3$ , mientras, en la película 130H-P1, estas frecuencias están con intensidades de 14 por ciento para  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  y 15 por ciento para  $\text{BiO}_3$ , respectivamente.

## **5.2. Morfología superficial y microanálisis de área y puntual**

### **5.2.1. Morfología Superficial del Sólido (blancos)**

En la Figura 27, se muestra la micrografía del blanco sólido sinterizado durante 140 horas (muestra 140H), que se tomó a un aumento de 1000X, esta es una imagen de la superficie del sólido, en la que se observa que la superficie es rugosa y presenta algunas protuberancias e incluso lo que podría ser porosidades. La Figura 29 corresponde al mismo blanco, 140H, pero en esta micrografía se observa un mayor acercamiento, en la cual se puede apreciar con mayor claridad la superficie del sólido, observando cúmulos de diferentes tamaños y un crecimiento plano-laminar en ciertas regiones de la superficie.

### **5.2.2. Morfología Superficial de las Películas**

Se obtuvieron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido para las películas superconductoras depositadas con una atmósfera de oxígeno: 140H-11O, 140H-21O, 140H-31O, 140H-41O y 140H-52O, las cuales se muestran en la Figura 29.

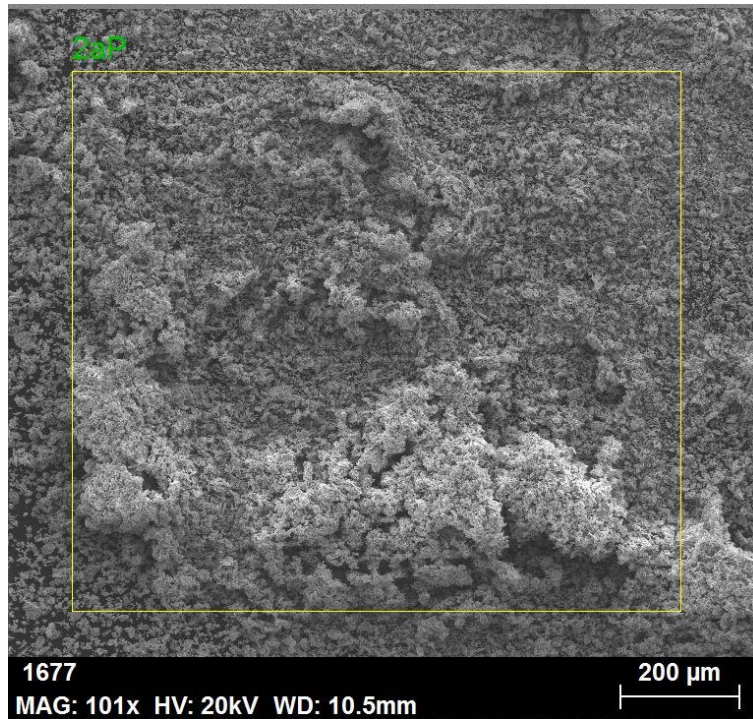


Figura 27. Micrografía obtenida por SEM correspondiente al blanco 140H, sinterizado a 140 horas.

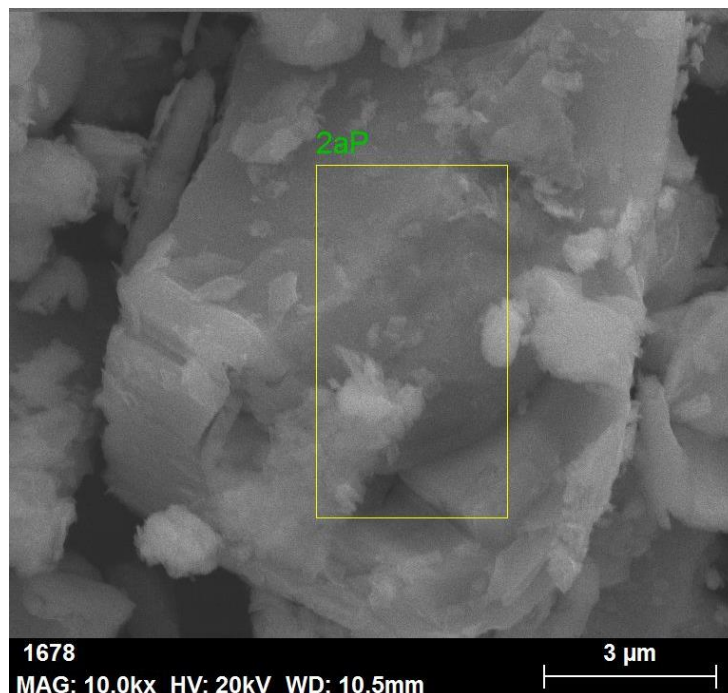
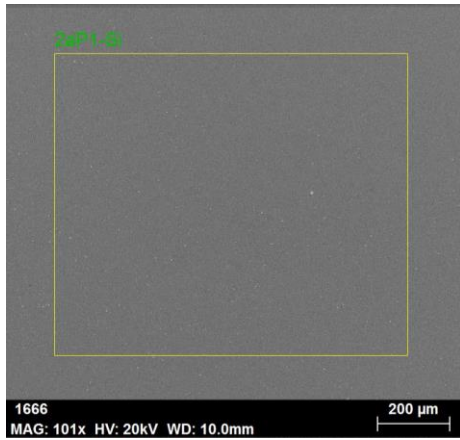


Figura 28. Micrografía obtenida por SEM con una magnificación de 10 kx correspondiente al blanco 140H sinterizado por 140 horas.

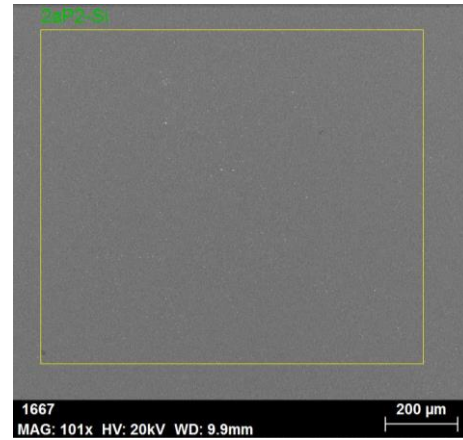
Las películas se crecieron a temperatura ambiente, con presiones entre  $1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2}$  Torr. En la Figura 30 se observa una superficie lisa con presencia de algunos cúmulos esféricos de diferentes tamaños dispersos sobre toda la superficie. Sin embargo, en la película 140H-41O, se aprecia en la superficie un fragmento pequeño de material que se desprendió del blanco. Se observa la presencia de precipitados de mayor tamaño, resultado de partículas en el plasma obtenidos de la ablación láser, este fenómeno se conoce como salpicado.

### **5.2.3. Espectroscopia de dispersión de rayos X de los blancos**

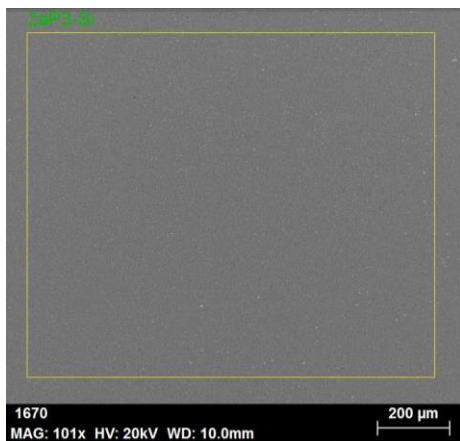
Con la finalidad de conocer la composición de los blancos superconductores sintetizados en este trabajo, se realizaron mediciones de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). En la Figura 40 se muestra un espectro característico obtenido mediante esta técnica, correspondiente al blanco sinterizado por 140 horas. En la Figura 30 se pueden observar los picos característicos para los diferentes elementos que conforman el sólido, los elementos detectados fueron: C, Ca, Cu, O, Sr y Bi.



140H-11O



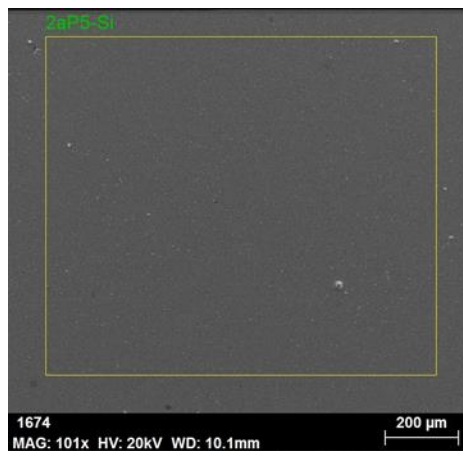
140H-21O



140H-31O



140H-41O



140H-52O

Figura 29. Micrografía obtenida por SEM para las películas obtenidas por ablación láser en una atmosfera de oxígeno.



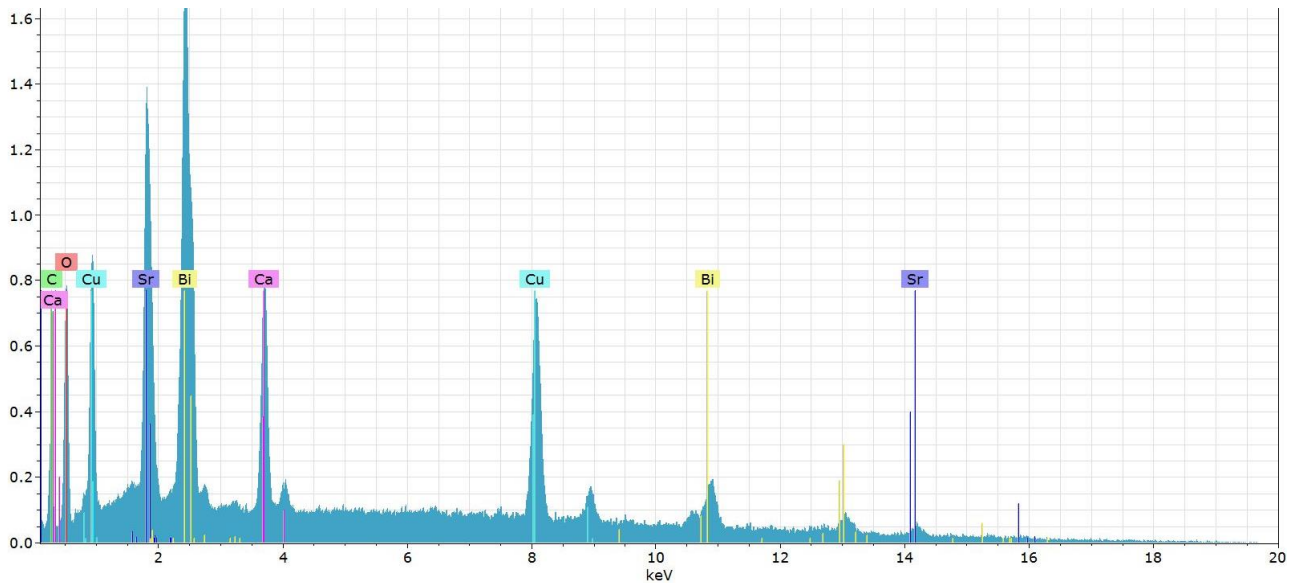


Figura 30. Espectro de EDS del solido de sinterizado por 140 h.

#### 5.2.4. Espectroscopia de Dispersión de rayos X de las películas superconductoras

En la Figura 31, se presenta la micrografía de la película obtenida en una atmósfera de oxígeno a partir del blanco sinterizado por 140 horas, 140H-11O. En la región mostrada en esta micrografía se realizó el microanálisis de EDS puntual y de área. En la Tabla 4, se presentan los resultados del análisis de la estequiometría obtenidos para la película 140H-11O, que se obtuvo por ablación láser en una atmósfera con oxígeno a partir de un blanco sinterizado por 140 horas.

Tabla 4. Estequiometría correspondiente a la película 140H-11O.

	Zona A	$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.60}\text{Sb}_0\text{Sr}_{3.74}\text{Ca}_{1.47}\text{Cu}_{2.63}\text{O}_{16.08}$
<b>Película 140H-11O</b>	Zona B	$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.09}\text{Sb}_0\text{Sr}_{5.56}\text{Ca}_{4.37}\text{Cu}_{6.18}\text{O}_{42.57}$
	Zona C	$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.67}\text{Sb}_0\text{Sr}_3\text{Ca}_{1.46}\text{Cu}_{2.34}\text{O}_{20.94}$

En la región A de la Figura 31 se puede ver una superficie lisa, donde existe menor concentración de plomo y oxígeno, respecto a las zonas B y C. La composición obtenida para la zona A fue:  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.60}\text{Sb}_0\text{Sr}_{3.74}\text{Ca}_{1.47}\text{Cu}_{2.63}\text{O}_{16.08}$ . En la zona B de la micrografía de la Figura 31, se realizó el análisis sobre uno de los precipitados con tonalidad clara de la película. La estequiometría obtenida para la región B se encuentra enlistada en la Tabla 4;  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.09}\text{Sb}_0\text{Sr}_{5.56}\text{Ca}_{4.37}\text{Cu}_{6.18}\text{O}_{42.57}$ . Se observa que las concentraciones nominales de cada elemento aumentan respecto a la región A. En el punto C, también se realizó el análisis sobre un precipitado, pero este es de tonalidad oscuro y de diámetro inferior al de la zona B, aquí se presentan resultados similares a la zona A, obteniendo la siguiente concentración nominal para cada elemento:  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.67}\text{Sb}_0\text{Sr}_3\text{Ca}_{1.46}\text{Cu}_{2.34}\text{O}_{20.94}$ .

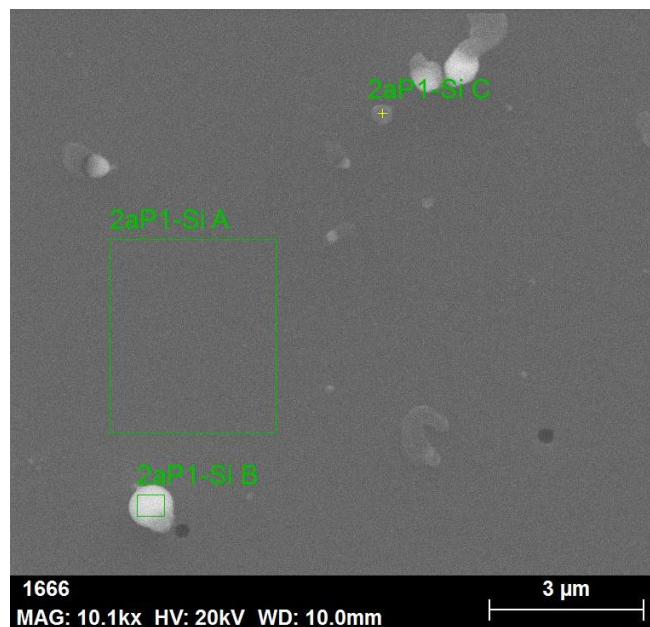


Figura 31. Micrografía de la película 140H-11O de la zona estudiada con los puntos donde se hizo el microanálisis.

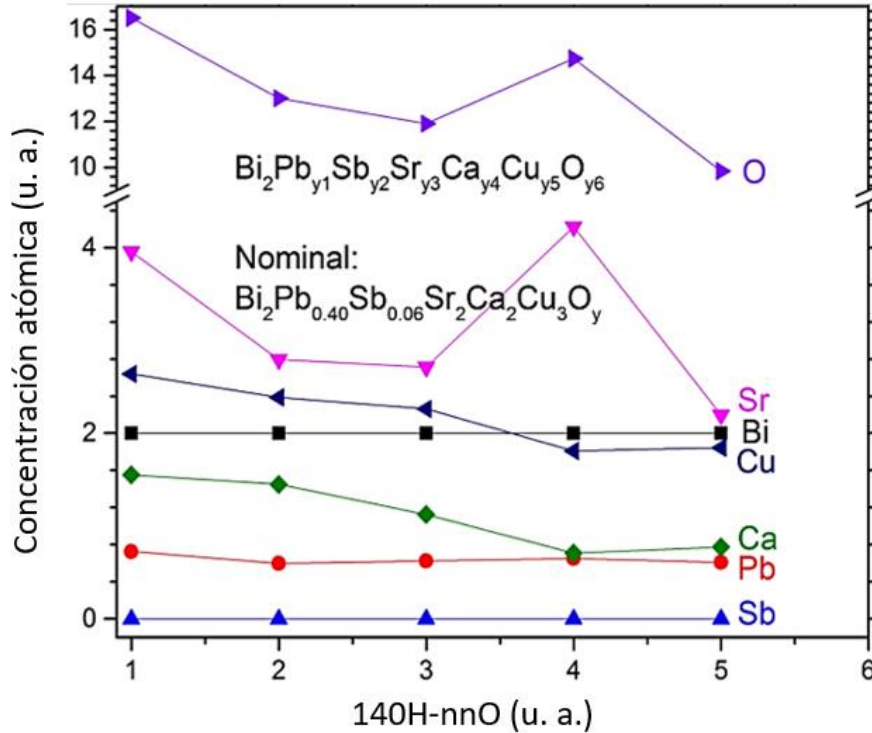


Figura 32. Porcentaje atómico de las películas obtenidas por ablación láser (140H-nnO) en atmósfera de oxígeno.

En la Figura 32 se muestra una gráfica de la concentración atómica para cada una de las películas obtenidas por ablación láser en una atmósfera de oxígeno. Se aprecia que la concentración atómica de bismuto es 2 para todas las películas, es decir, permanece constante para las cinco películas. También, se puede observar que no se detectó presencia de antimonio en las películas, donde la concentración es cero. En el caso del plomo se observa que la concentración permanece casi constante, obteniéndose una concentración de 0.60 a 0.75 por ciento, es decir, que presenta menor variación de concentración. En el caso del cobre y calcio, ambos elementos presentan una disposición descendente, que va desde la película 140H-110 hasta la película 140H-520. La gráfica también muestra que el oxígeno y el estroncio exhiben mayor concentración al bismuto, siendo el oxígeno el de mayor concentración con 16.51, estos dos elementos poseen una trayectoria similar, tienen máximos y mínimos en función de la presión de depósito. Al realizar una comparación entre cada película, se observa que para la película 140H-110 y 140H-

21O, las concentraciones son similares en el caso de bismuto, calcio, cobre y plomo. En la película 140H-52O se observa que es la de menor concentración en la mayoría de los elementos y en la película 140H-41O, se registra la mayor concentración de estroncio.

A continuación, se muestra la Tabla 5, en la cual se presentan las composiciones de las películas superconductoras y también la del sólido (segunda pastilla, 140 horas de sinterizado), del lado izquierdo de la Tabla 5 se encuentra la composición encontrada para el sólido superconductor. La composición de las películas se encuentra en la columna del centro y la columna final de lado derecho le corresponde al número de las películas.

Tabla 5. Composiciones de las películas obtenidas por ablación láser.

		Películas	
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.73}\text{Sb}_0\text{Sr}_{3.96}\text{Ca}_{1.55}\text{Cu}_{2.64}\text{O}_{16.51}$	140H-11O
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.60}\text{Sb}_0\text{Sr}_{2.80}\text{Ca}_{1.45}\text{Cu}_{2.39}\text{O}_{13.01}$	140H-21O
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.63}\text{Sb}_0\text{Sr}_{2.72}\text{Ca}_{1.13}\text{Cu}_{2.26}\text{O}_{11.19}$	140H-31O
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.65}\text{Sb}_0\text{Sr}_{4.23}\text{Ca}_{0.71}\text{Cu}_{1.81}\text{O}_{14.74}$	140H-41O
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.61}\text{Sb}_0\text{Sr}_{2.20}\text{Ca}_{0.77}\text{Cu}_{1.85}\text{O}_{9.85}$	140H-52O
$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.66}\text{Sb}_0\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.98}\text{Cu}_{2.43}\text{O}_{6.19}$		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.39}\text{Sb}_{0.46}\text{Sr}_{0.97}\text{Ca}_{1.35}\text{Cu}_{2.49}\text{O}_{13.93}$	140H-13A
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.64}\text{Sb}_{0.29}\text{Sr}_0\text{Ca}_1\text{Cu}_{2.37}\text{O}_{17.68}$	140H-15A
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.48}\text{Sb}_{0.15}\text{Sr}_0\text{Ca}_{0.43}\text{Cu}_{1.75}\text{O}_{14.15}$	140H-12A
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.49}\text{Sb}_{0.19}\text{Sr}_0\text{Ca}_{0.61}\text{Cu}_{1.81}\text{O}_{12.29}$	140H-20A
		$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.57}\text{Sb}_{0.16}\text{Sr}_0\text{Ca}_{0.55}\text{Cu}_{1.87}\text{O}_{13.77}$	140H-16A
<b>Nominal</b>		<b><math>\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.40}\text{Sb}_{0.06}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y</math></b>	

En la Tabla 5 se pueden observar cada una de las composiciones de las películas; se percibe que la concentración para el bismuto es 2 en todas las películas; también se observa que la concentración del antimonio para las primeras cinco películas es cero; esto se atribuye a que el antimonio se utilizó como elemento impurificante, por lo cual se esperaba que no se detectara dicho elemento. Para las películas depositadas en una atmósfera de argón puro; 140H-15A, 140H-12A, 140H-20A y 140H-16A, se aprecia que no existe estroncio, mientras que en la película 140H-13A existe una concentración mínima de estroncio de 0.97.

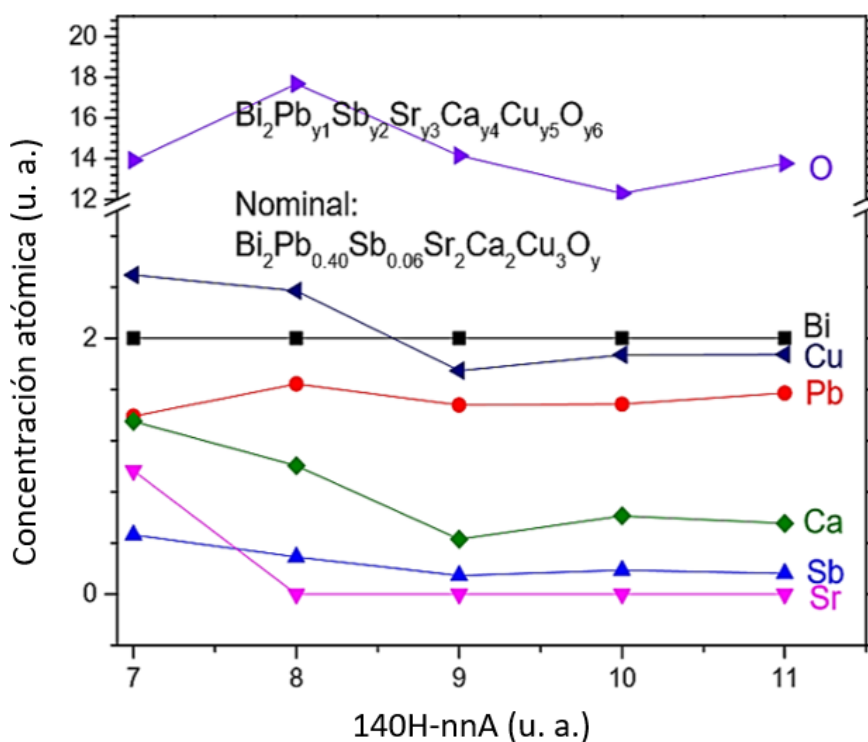
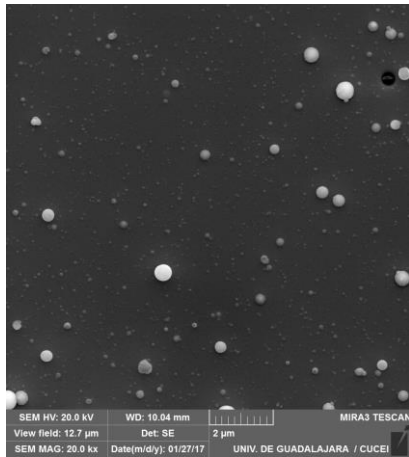
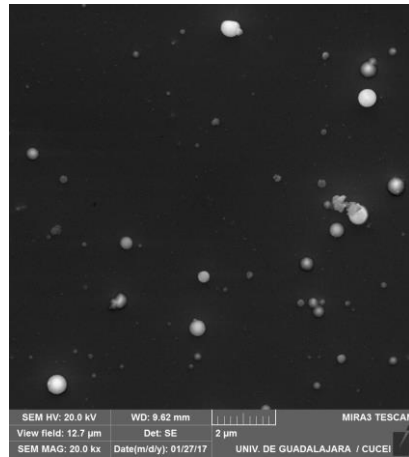


Figura 33. Porcentaje atómico de las películas superconductoras (140H-nnA), atmósfera de argón.

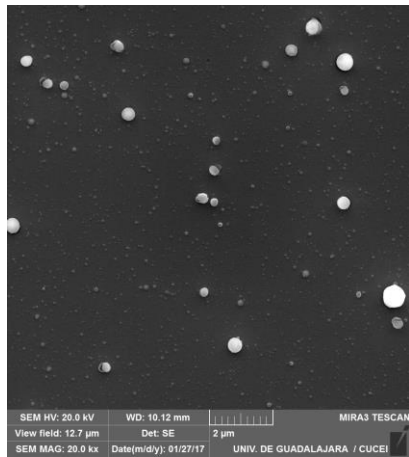
En la Figura 33 se muestra la concentración atómica obtenida mediante EDS para las películas obtenidas en una atmósfera de argón puro. Se observa que el bismuto se mantiene constante en una concentración nominal del 2 por ciento en todas las películas.



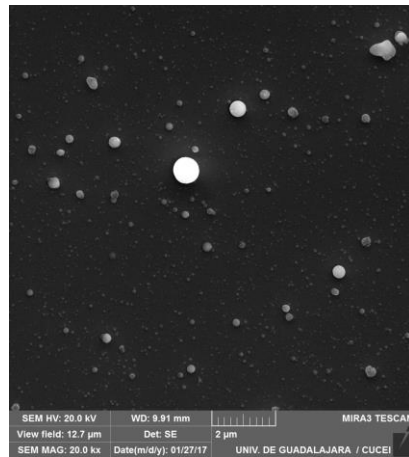
140H-12A



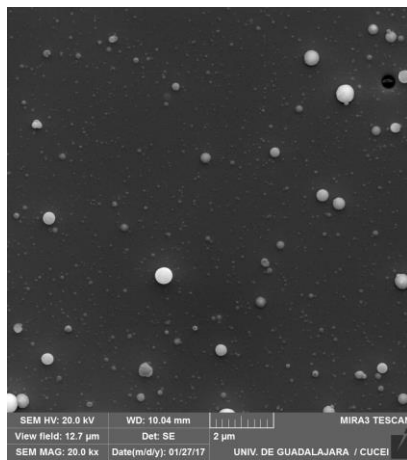
140H-13A



140H-15A



140H-16A



140H-20A

Figura 34. Micrografías de las películas obtenidas por ablación láser en una atmósfera de argón puro.

La línea que corresponde a la concentración atómica de estroncio es cero para las películas 140H-15A, 140H-12A, 140H-20A y 140H-16A, mientras que solo en la película 140H-13A se detectó estroncio, ya que presenta una pequeña concentración de 0.97 por ciento. En el caso del antimonio, en este caso se observa una concentración pequeña, que se registra entre 0.15 y 0.50 de concentración. Con el calcio y el cobre se ve una trayectoria similar de la película 140H-13A a la película 140H-16A. En esta grafica el único elemento que está a mayor concentración del bismuto es el oxígeno. En la Figura 34 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para las películas obtenidas en una atmosfera de argón.

Realizando una comparación entre las películas 140H-12A, 140H-20A y 140H-16A, se observa que para las películas 140H-13A, 140H-15A y 140H-12A la concentración de antimonio, calcio, plomo y cobre exhibe una menor variación. La concentración es descendente en los elementos antimonio, calcio y cobre, de izquierda a derecha de la gráfica. La película 140H-15A, es la que tiene mayor concentración de oxígeno, ya que se ubica hasta los 17.68 por ciento.

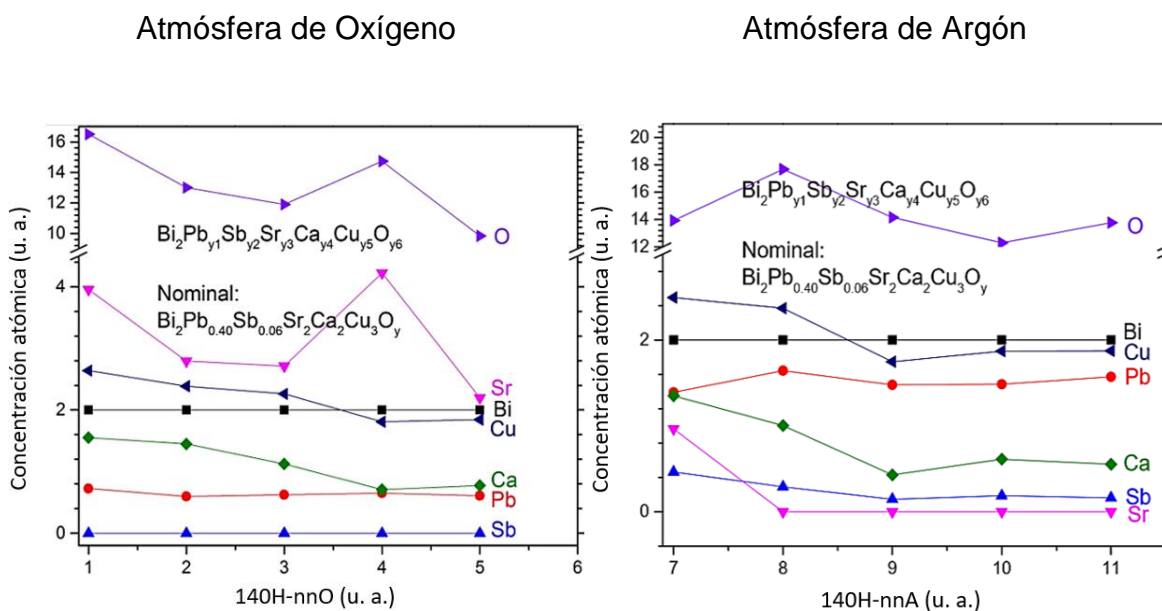


Figura 35. Comparación del porcentaje atómico de las películas precursoras y las películas superconductoras.

En la Figura 35 se presenta una gráfica comparativa de las concentraciones atómicas de las películas obtenidas por ablación láser en una atmósfera de oxígeno y argón. Se puede observar que en las películas depositadas en una atmósfera de oxígeno se favorece la incorporación de estroncio, mientras que en las películas depositadas en argón no se detecta dicho elemento. Para el caso del antimonio, en las películas depositadas en una atmósfera de oxígeno no existe presencia de Sb, pero para las películas depositadas en una atmósfera de argón se tiene la presencia de dicho elemento. También se observa que el plomo tuvo un comportamiento diferente en cada atmósfera de depósito, en atmósfera de oxígeno este se incorporó en pequeñas concentraciones y para la atmósfera de argón la incorporación del Pb aumentó. Un dato peculiar que se muestra en las gráficas, es para el cobre y bismuto, los cuales se incorporan de la misma forma sin importar la atmósfera de crecimiento.

## 6 CONCLUSIONES

Se obtuvieron sólidos cerámicos superconductores del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mediante reacción en estado sólido, para ser usados como blancos para el depósito de las películas por la técnica de ablación láser.

Mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman se verificó la formación de las fases superconductoras, encontrando que el blanco sinterizado por 140 horas muestra una presencia mayoritaria de las fases superconductoras.

Haciendo uso de los blancos obtenidos mediante reacción en estado sólido se obtuvieron películas de  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.66}\text{Sb}_0\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.98}\text{Cu}_{2.43}\text{O}_{6.19}$  por ablación láser variando en atmósferas de oxígeno/argón y argón.

El análisis de composición realizado a partir de las mediciones de EDS mostró que las películas depositadas en una atmósfera de argón presentan una composición



similar a la del blanco utilizado; en estas películas se detectó una concentración de oxígeno menor y la presencia de antimonio

La película 140H-13A, obtenida a partir de un blanco sinterizado por 140 h, procesada en una atmósfera de argón mostró que bajo estas condiciones se pueden obtener películas con una composición cercana a la del blanco empleado. En esta película se encuentran presentes cada uno de los elementos del compuesto.

## 7. REFERENCIAS

- Abbas, M. M., L. K. Abass, and U. Salman. 2012. Influences of Sintering Time on the TC of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  High Temperature Superconductors. *Energy Procedia* 18:215–224.
- Abou-Aly, A. I., R. Awad, S. A. Mahmoud, and M. M. Barakat. 2011. EPR studies of (Bi, Pb)-2223 phase substituted by Ruthenium ions. *J. Alloys Compd.* 509:7381–7388.
- Agnihotry, S. A., R. H. Bhawalkar, and S. Chandra. 1994. Effect of calcination temperature on the Sb-doped Bi-SR-Ca-Cu-O (BSCCO) system. *Mater. Lett.* 13:241–244.
- Altin, S., M. a. Aksan, and M. E. Yakinci. 2011. Fabrication of single crystalline Bi-2212 whisker with addition of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  into the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  system and their thermal, structural and superconducting properties. *Solid State Sci.* 13:879–886.
- Altin, S., M. a. Aksan, and M. E. Yakinci. 2012. Fabrication of single crystalline Bi-2212 whiskers from Ga added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  composition and their thermal, structural, electrical and magnetic properties. *Mater. Chem. Phys.* 133:706–712.
- Amador, J., M. Casais, C. Cascales, A. Castro, I. Rasines, C. Torron, F. Miguelez, J. Maza, J. A. Veira, and F. Vidal. 1991. Influence of preparative conditions on Tc of superconducting  $\text{Bi}_2\text{SrCa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ . *Mater. Chem. Phys.* 27:69–76.
- Amirabadizadeh, A., S. Memarzadeh, N. Tajabor, and H. Arabi. 2012. Effect of Different Calcination Process and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  as Impurities on the Different Phases of Bi-Based Superconductor. *World J. Condens. Matter Phys.* 02:148–152.
- Anis-ur-Rehman, M., and M. Mubeen. 2012. Synthesis and enhancement of current density in cerium doped Bi(Pb)Sr(Ba)-2223 high Tc superconductor. *Synth. Met.* 162:1769–1774.
- Azhan, H., K. Azman, and S. Y. S. Yusainee. 2009. The role of antimony (Sb) addition on bscco superconductor. *Solid State Sci. Technol.* 17:215–221.
- Azhan, H., K. Azman, and S. Y. S. Yusainee. 2009. The role of antimony (Sb) addition on BSCCO superconductor. *Solid State Sci. Technol.* 17:215–221.

Blanca, G. R. S., J. C. De Vero, W. O. Garcia, and R. V. Sarmago. 2013. Enhanced flux pinning in IR PLD grown Y-doped Bi-2212 films. *Phys. C Supercond. Appl.* 484:74–76.

Bouaïcha, F., M.-F. Mosbah, a. Amira, S. Chamekh, and N. Boussouf. 2009. Fe doping effect on structural properties of. *Phys. Procedia* 2:1125–1128.

Boussouf, N., M. F. Mosbah, T. Guerfi, F. Bouaïcha, S. Chamekh, and a. Amira. 2009. The effects of Ag, Mg, and Pr doping on the superconductivity and structure of BSCCO. *Phys. Procedia* 2:1153–1157.

Cai, Z. X., Y. Zhu, and D. O. Welch. 1995. Layer-rigidity model and the mechanism for ion-diffusion-controlled kinetics in the bismuth cuprate 2212-to-2223 transformation. *Phys. Rev. B* 52:13035–13040.

Callister, W. D. 1995. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2da. ed. Editorial Reverté, Utah.

Cardwell, D. a, and D. S. Ginley. 2003. *Handbook of Superconducting Materials* Edited by. 1st ed. Institute of Physics Publishing, London, UK.

Celebi, S., A. I. Malik, and S. A. Halim. 2002. Study of Nd substitution in Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O high-Tc superconductors. *J. Alloys Compd.* 337:237–242.

Colthup, N. B., and S. E. Wiberley. 1990. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd editio. Academic Press Limited, San Diego, CA.

Comisión Federal De Electricidad. 2014. *Press Bulletin*. Available from: <http://saladeprensa.cfe.gob.mx/boletines/show/8147/>

Eckroad, S. 2009. *Program on Technology Innovation: a Superconducting DC Cable*. Palo Alto, California.

Erdem, M., Ö. Öztürk, E. Yucel, S. P. Altintas, a. Varilci, C. Terziolu, and I. Belenli. 2011. Effect of Gd addition on the activation energies of Bi-2223 superconductor. *Phys. B Condens. Matter* 406:705–709.

Ferraro, J. R., K. Nakamoto, and C. W. Brown. 2003. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2nd editio. Academic Press Limited.

Fossheim, K., and A. Sudbo. 2004. *Superconductivity: Physics and Applications*. 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, Trondheim, Norway.

- González, G. G. 2013. Almacenamiento de energía magnética por superconducción. *Prism. tecnológico* 4:29–32.
- Halim, S. A., S. A. Khawaldeh, S. B. Mohamed, and H. Azhan. 1999. Superconducting properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  system derived via sol-gel and solid state routes. *Mater. Chem. Phys.* 61:251–259.
- Hamrita, a., F. Ben Azzouz, a. Madani, and M. Ben Salem. 2012. Magnetoresistivity and microstructure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  prepared using planetary ball milling. *Phys. C Supercond.* 472:34–38.
- Hamrita, A., Y. Slimani, M. Ben Salem, E. Hannachi, L. Bessais, F. Ben Azzouz, and M. Ben Salem. 2014. Superconducting properties of polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  by sintering of ball-milled precursor powder. *Ceram. Int.* 40:1461–1470.
- Hartikainen, T., J. Lehtonen, and R. Mikkonen. 2003. Role of HTS devices in greenhouse gas emission reduction. *Supercond. Sci. Technol.* 16:963–969.
- Hartikainen, T., R. Mikkonen, and J. Lehtonen. 2007. Environmental advantages of superconducting devices in distributed electricity-generation. *Appl. Energy* 84:29–38.
- Hayashi, Y., H. Kogure, and Y. Gondo. 1989. Growth of the High-  $T_c$  Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Oxide System. *Jpn. J. Appl. Phys.* 28:2182–2184.
- Huong, P. V., R. Cavagnat, A. L. Verma, K. Kitahama, T. Kawai, M. Lahaye, and E. Marquestaut. 1993. Microstructure of  $\text{Bi}_2\text{212}$  and  $(\text{Bi}/\text{Pb})_2\text{212}$  single crystals and effect of electron donors and acceptors. *J. Alloys Compd.* 195:133–136.
- Larkin, P. J. 2011. *IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation.* 1st Editio. Elsevier, Oxford, UK.
- Ma Z., Yu K., Liu L., Wang L., Perry D. L, Walukiewicz W. 2007. Copper-doped CdTe films with improved whole mobility, *Appl. Phys. Lett.* 91:092113.
- Millis A. J., Monien H., Pines D. 1990. Phenomenological model of nuclear relaxation in the normal state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* 42:167.
- Moulton P. F. 1986. Spectroscopic and laser characteristics of  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Opt. Soc. B* 3:125.

- Patel C. 1964. Continuous-wave laser action on vibrational rotational transitions of CO<sub>2</sub>. *Phys. Rev.* 136:1187–1193.
- Perren G. 2003. Estudio de las aplicaciones prácticas de la levitación magnética, *Física III*, 4-10.
- Sánchez F. E.-Lafuente Pérez. 2012. Ingeniero Técnico de Telecomunicación. Antena de Telecomunicación, Reportaje: Los Superconductores 18-25.
- Saxena A. K. 2012. High-Temperature Superconductors, Crystal Structure of High Temperature Superconductors, *Mater. Sci.* 125:43-53.
- Schroder, D. K. 2006. Material and Device Semiconductor Material and Device Third Edition. Wiley, Arizona, USA.
- Stafe M., Vladoiu I., Popescu I. M. 2008. Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics: Theory and Applications. *Cent. Eur. J. Phys.* 6:327-331.
- Vanderah, T. A. 1992. Chemistry of Superconductor Materials. Noyes Publications, New Jersey, USA.
- Varma C. M., Littlewood P. B., Schmitt-Rink S., Abrahams E. 1996. Ruckenstein A. E. Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 63:217-22.
- West A. R. 2014. Synthesis, processing and fabrication methods, *Solid State Chem. Appl.* 2:187-195.
- Yildirim, G., M. Dogruer, F. Karaboga, and C. Terzioglu. 2014. Formation of nucleation centers for vortices in Bi-2223 superconducting core by dispersed Sn nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 584:344–351.