

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química

Obtención de películas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
impurificadas con Mg para aplicaciones en
conductividad eléctrica sin pérdidas energéticas.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado
de Maestro en

Ciencias de la Energía

Presenta:

Ing. Fernando Rivera Rodríguez

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Santiago de Querétaro, septiembre 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias de la Energía

OBTENCIÓN PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ IMPURIFICADAS CON
Mg PARA APLICACIONES EN CONDUCCIÓN ELÉCTRICA SIN PERDIDAS
ENERGÉTICAS

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

Fernando Rivera Rodríguez

Dirigido por:

Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario

Firma

Dra. Claudia Elena Pérez García
Sinodal

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Firma

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad

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

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Septiembre 2021

Resumen

La superconductividad es una rama de la ciencia de materiales que estudia las propiedades físicas, eléctricas y magnéticas de una propiedad de la materia que presentan algunos compuestos a una temperatura llamada "Temperatura crítica" (T_c). El superconductor convencional presenta propiedades eléctricas de interés para la comunidad científica, dado que, por debajo de su temperatura crítica existe una resistencia nula, así como propiedades diamagnéticas. Sin embargo, este fenómeno, al presentarse a temperaturas muy bajas, requiere de cantidades de energía muy grandes para poder llevarse a cabo. El material $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es un superconductor, pero se ha descubierto que la impurificación del compuesto con algunos elementos alcalinotérreos puede aumentar la temperatura crítica.

En este trabajo, se obtuvo el material superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante la técnica de reacción en estado sólido y se impurificó con magnesio con un contenido de Mg al 1,3 y 5% a tres temperaturas, 910°C, 940°C y 960°C en 5 sinterizaciones con tiempos de 50, 60 y 70 horas. A partir de este producto, se obtuvieron películas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante la técnica de depósito por láser pulsado. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante microscopia Raman, microscopia electrónica de barrido y eléctricamente mediante mediciones de resistencia en función de la temperatura; los resultados obtenidos se discuten en términos de los parámetros de obtención.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en este documento.

Abstract

Superconductivity is a branch of materials science that studies the physical, electrical and magnetic properties of a property of matter that some compounds present at a temperature called “Critical temperature” (T_c). The conventional superconductor has electrical properties of interest to the scientific community, since, below its critical temperature, there is zero resistance, as well as diamagnetic properties. However, this phenomenon, when it occurs at very low temperatures, requires very large amounts of energy to be carried out. The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ material is a superconductor, but it has been found that doping the compound with some alkaline earth elements can increase the critical temperature.

In this work, the superconducting material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ was obtained through the solid-state reaction technique and it was doped with magnesium with a content of Mg at 1.3 and 5% at three temperatures, 910 °C, 940 °C and 960 °C in 5 sinters with times of 50, 60 and 70 hours. From this product, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films were obtained by the pulsed laser deposition technique. The materials obtained were characterized by Raman microscopy, scanning electron microscopy and electrically by means of resistance measurements as a function of the temperature; the results obtained are discussed in terms of the obtaining parameters.

Índice

Resumen	i
Abstract	ii
Índice	iii
Introducción	1
<i>Situación problemática</i>	2
<i>Justificación de la investigación</i>	3
<i>Hipótesis</i>	4
<i>Objetivo general</i>	4
<i>Objetivos específicos</i>	4
1. Antecedentes	6
2. Marco teórico	10
2.1 <i>Superconductividad</i>	10
2.2 <i>Superconductores tipo I</i>	14
2.3 <i>Superconductores tipo II</i>	14
2.4 <i>Relación de la temperatura de un superconductor con la banda de energía</i>	15
2.5 <i>Pares de Cooper</i>	18
2.6 <i>Teoría BCS</i>	19
2.7 <i>Interacción electrón-fonón</i>	21
2.8 <i>Corrientes de apantallamiento</i>	21
2.9 <i>Efecto Meissner</i>	22
2.10 <i>Longitud de penetración de London (λ)</i>	24
2.11 <i>Longitud de coherencia (ξ)</i>	25
2.12 <i>Superconductores de alta temperatura crítica</i>	25
2.13 <i>Técnicas de síntesis</i>	27
2.14 <i>Superconductividad en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$</i>	27
3. Metodología	32
3.1 <i>Reacción en estado sólido</i>	32
3.2 <i>Depósito de películas por láser pulsado</i>	38
3.3 <i>Pruebas de efecto Meissner</i>	40
3.4 <i>Caracterización Raman</i>	42

3.5 Difracción de rayos X	45
3.6 Medición de resistencia-temperatura	48
3.7 SEM	48
4. Resultados	50
4.1 Síntesis y caracterización de las muestras	50
4.2 Fabricación y caracterización de las películas delgadas	76
Conclusiones	91
Referencias	92

Índice de figuras

Figura 1: Algunos elementos y compuestos con características superconductoras definidas por su T_c y su año de descubrimiento. (Jensen, 2015)	9
Figura 2: Relación temperatura-resistividad dada la superconductividad. (Smith & Hashemi, 2006)	11
Figura 3: a) Límites de campo crítico y temperatura crítica b) Campo crítico y temperatura crítica de algunos elementos puros. (Smith et al., 2006)	13
Figura 4: Transición del estado de superconductividad de un superconductor tipo 1. (Mendoza, 2017)	14
Figura 5: Niveles de superconductividad para un material superconductor tipo 2. (Mendoza, 2017)	15
Figura 6: Cambio de la brecha de energía con respecto a la temperatura crítica de un superconductor de neodimio. (Dougherty & Kimel, 2012)	17
Figura 7: interacción entre la carga de los electrones y su interacción fonónica. (Baquero & Navarro, 2007)	21
Figura 8: Efecto Meissner sobre un imán de neodimio. (Enríquez & Moreno, 2011)	22
Figura 9: Estructura cristalina de material superconductor de cupratos basada en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. (Kittel, 2003)	26
Figura 10: a) Orden de apilamiento de las capas que forman parte de la estructura de YBCO b) Apilamiento de las capas en vista de bloques. (Hott & Wolf, 2015)	28
Figura 11: Cambio en la temperatura crítica de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ impurificado con Lutecio. (Eck, 2019)	29
Figura 12: Cambio en la temperatura crítica de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ impurificado con Tulio. (Eck, 2019)	30
Figura 13: Diagrama que muestra la metodología usada para crear la síntesis de material superconductor basado en el trabajo de Tabares Muñoz.	37
Figura 14: Diagrama esquemático de un aparato de deposición láser pulsado. (Duque, 2015)	40
Figura 15: Efecto Meissner sobre un imán de neodimio.	41
Figura 16: Termómetro digital que muestra la temperatura a la que se realizaron las pruebas de efecto Meissner.	42
Figura 17: Microscopio perteneciente a un equipo de medición Raman. (Centro de Investigación en Materiales Avanzados [CIMAV], s.f.)	44
Figura 18: Longitudes de onda pertenecientes al espectro de luz visible. (Becerra, 2019)	45
Figura 19: Difractómetro de rayos X para el análisis de muestras. Véase que el detector corresponde al doble del ángulo de la fuente de rayos X. (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica [IPICYT]. s.f.)	47

Figura 20: Efecto Meissner sobre un imán de neodimio. El superconductor fu enfriado con nitrógeno líquido a -273 °C, lo cual es por debajo de su temperatura critica. el superconductor pudo, incluso soportar su propio peso sobre un magneto de 1Tesla.	52
Figura 21: Espectroscopía Raman del Material superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sin impurificar.	53
Figura 22: Espectroscopía Raman de la primera tanda de superconductores impurificados en diferentes mecánicas.	56
Figura 23: Superconductores que dieron positivo a las pruebas de efecto Meissner.	60
Figura 24: Muestra que presenta una textura blanquecina en su superficie como resultado de la sinterización.	61
Figura 25: Muestra que presenta una textura homogénea ya que no presenta magnesio en su composición.	62
Figura 26: Espectroscopía Raman de la segunda tanda de superconductores con diferentes mecánicas de impurificación.	63
Figura 27: Comparativa de resultados entre la primer y segunda tanda de superconductores.	64
Figura 28: Representación gráfica de la distribución no geométrica de las características superconductoras.	65
Figura 29: Comparativa del resultado de la espectroscopía Raman del superconductor YBCO impurificado con Mg al 0.25% de los átomos de itrio.	66
Figura 30: Comparativa de la espectroscopía Raman de la síntesis de material superconductor de YBCO impurificado con magnesio al 0.5% de la masa total contra la síntesis de material superconductor sin impurificar.	67
Figura 31: Comparativa de la espectroscopía Raman de la síntesis superconductor de YBCO impurificada con magnesio al 0.5% de los átomos de itrio contra la sintesis de YBCO sin impurificar.	68
Figura 32: Visualización de las señales obtenidas en la espectroscopía Raman comparadas con el espectro obtenido de la muestra de YBCO sin impurificar.	69
Figura 33: Grafico que muestra el momento donde la temperatura critica del superconductor de YBCO sin impurificar provoca la pérdida de toda su resistencia eléctrica instantáneamente.	70
Figura 34: Gráfico que muestra la reacción de la resistencia en el material YBCO impurificado con magnesio al 1% de los átomos de Itrio al alcanzar la temperatura critica.	71
Figura 35: a) Derivada de la gráfica 34 que muestra el punto de inflexión de la curva a 92 K. b) Derivada de la gráfica 35 que muestra una disminución de la Tc en el punto de inflexión de la curva a 90 K.	72
Figura 36: Brecha que muestra el decaimiento no instantáneo de la resistencia eléctrica provocado por haber alcanzado a temperatura critica.	73
Figura 37: Resultados del análisis SEM que muestra diferencias en la morfología del material de cada una de las muestras superconductoras que dieron positivo a las pruebas de efecto Meissner.	74
Figura 38: Películas obtenidas de las muestras de material superconductor impurificado. La séptima muestra corresponde a la síntesis de YBCO sin impurificar.	76
Figura 39: Resultados de la espectroscopía Raman de las películas delgadas obtenidas.	78
Figura 40: Comparativa de los resultados Raman de la misma muestra antes y después de haberse fabricado la película.	79
Figura 41: Configuración utilizada para las mediciones de perfilometría.	80
Figura 42: Punto desde el cual se toma como referencia para la medición de perfilometría.	81
Figura 43: Puntos donde se realizó el análisis SEM de la película "1% atom".	82
Figura 44: Resultado de cada uno de los análisis realizados a la película "1% atom". Así como las condiciones de adquisición del instrumento.	83
Figura 45: Análisis SEM de la película 1% atom.	83
Figura 46: Puntos seleccionados para el análisis de la película 2% atom.	85
Figura 47: Análisis SEM de la película 2% atom.	86
Figura 48: Resultado de las mediciones a la muestra 2% atom.	87

Figura 49: Puntos seleccionados para el análisis SEM de la película YBCO sin impurificar.	89
Figura 50: Resultado del análisis SEM de la película YBCO sin impurificar.....	89

Índice de tablas

Tabla 1: Algunos elementos y compuestos superconductores con su respectiva temperatura crítica y campo crítico. (Smith et al., 2006)	11
Tabla 2 Lista de elementos para la fabricación del superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	32
Tabla 3: Contenedores para muestras de materiales con sus respectivas temperaturas máximas de trabajo. (Dann, 2000).....	33
Tabla 4: Temperatura critica de $Bi_2Sr_2CaCu_{20x}$ fabricado con diferentes cantidades de oxigeno. (Braunisch et al., 1993).....	35
Tabla 5: sinterización S3 de Tabares Muñoz (Mendoza & Tabares, 2000).....	36
Tabla 6: Tiempos de sinterización del material superconductor basados en la metodología de Tabares Muñoz.....	51
Tabla 7: Resultados de las pruebas de efecto Meissner a la primera tanda de síntesis de material superconductor basados en YBCO.	55
Tabla 8: Primera propuesta de síntesis de superconductores incluyendo mecánicas de impurificación.	58
Tabla 9: Resultados de las pruebas Meissner sobre la segunda tanda de superconductores con diferentes mecánicas de impurificación.	61
Tabla 10: Resultados de la medición de perfilometría a las diferentes películas fabricadas.	80
Tabla 11: Análisis realizados a la muestra 1% atom que muestra la composición elemental de forma porcentual en los puntos marcados de la Figura 43.....	84
Tabla 12: Resultados del segundo análisis de la muestra 1% atom.....	85
Tabla 13: Resultado de los cuatro análisis que muestra en forma porcentual la concentración de cada elemento en los puntos medidos.	87
Tabla 14: Resultados del segundo análisis a la película "2% atom".	88
Tabla 15: Resultado del análisis SEM en siete diferentes puntos de la película de YBCO sin impurificar.	90

Índice de ecuaciones

Ecuación 1 Campo critico de un superconductor en relación con su temperatura critica	12
Ecuación 2 Intensidad de campo magnético	24
Ecuación 3 Longitud de penetración de London.....	24
Ecuación 4 Resultado de la reacción de los polvos iniciales a través de la técnica de reacción en estado sólido.	34
Ecuación 5 Reacción de la figura 4 en estado balanceado.....	34
Ecuación 6 Incremento de la energía.....	42

Introducción

Hoy en día vivimos en un mundo que ha encontrado un uso para la tecnología casi en todas las actividades cotidianas. Sin embargo, la tecnología actual está muy lejos de ser eficiente ya que gran parte de la energía eléctrica se pierde por calor (efecto Joule). Esta dependencia a la tecnología ocasiona un mayor consumo de energía, lo que provoca mayores pérdidas por generación transmisión y distribución de energía eléctrica para hacer funcionar cada uno de los dispositivos.

Una solución al alza en esta demanda energética son las energías renovables, ya que, al obtener sus recursos de fuentes naturales, estas son ideales para solventar la demanda y combatir el cambio climático. Las energías renovables, actualmente representan el 13% de la demanda mundial de energía primaria y tiene el potencial para satisfacer la creciente demanda de servicios energéticos en el mundo en desarrollo. En 2050, la cuota de las energías renovables en el suministro mundial de energía primaria podría aumentar a un 30-50%. (Johansson, 2011)

Sin embargo, las pérdidas de energía eléctrica por generación, transformación y distribución son una amenaza a la eficiencia de estas nuevas tecnologías ya que estas se encuentran en una etapa temprana de desarrollo y no proporcionan en igual magnitud y coste la misma cantidad de energía eléctrica que una planta termoeléctrica convencional o de carbón.

Tan solo en México, en 2019, de los 313,945 GWh a distribuir en la población (44.7 millones de usuarios finales regularizados) por parte de la CFE, se perdieron 34,467 GWh, el 10.97% de la energía total distribuida.

Las pérdidas técnicas de la energía eléctrica, aquellas que son parte del propio proceso de distribución como el sobrecalentamiento de transformadores y líneas de transmisión, fueron de 17,260 GWh (22,285 MDP). (Chávez, 2019)

Esto indica que existe una pérdida constante de energía la cual podría ser eliminada si se crearan sistemas con pérdidas nulas, lo que conlleva a que se desarrollen materiales que provoquen menos pérdidas al paso de corriente, como lo son los

superconductores, los cuales presentan una resistencia nula al igual que pérdidas eléctricas.

Un superconductor es un elemento, aleación inter metálica o compuesto que conduce la electricidad sin resistencia a una cierta temperatura. La resistencia es indeseable porque produce pérdidas en la energía a través del material. (Eck, 1999)

Una alternativa a mejorar este tipo de materiales son los superconductores basados en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) los cuales, dentro de un gran número de compuestos ya analizados, han creado altas expectativas en el campo de la superconductividad. (Palmer, 2018)

Este desarrollo de nuevas tecnologías es esencial para Incrementar la eficiencia energética de las nuevas y mejores energías renovables, de las cuales se podría consumir casi en su totalidad la energía generada.

A partir de la creación de un superconductor, se pueden obtener varios productos, por ejemplo, las cintas superconductoras, las cuales permitirían la fabricación de cables y componentes electrónicos para aplicaciones en sistemas de distribución de energía eléctrica sin pérdidas y circuitos electrónicos que no presenten calentamiento, entre otros.

Las cintas superconductoras basadas en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tienen las características superconductoras ya conocidas y el trabajo se enfocó en que la impurificación con Mg modificara la temperatura crítica de forma positiva, permitiendo la caracterización del mismo.

Situación problemática

La situación medioambiental en la que nos encontramos actualmente, más allá de considerarse irreversible, se encuentra en una situación crítica, donde la concientización del mismo es un tema que está siendo tomado actualmente con mayor importancia. El consumo de combustibles fósiles y el alza en la demanda

energética combinados causan la destrucción del medio ambiente y de ecosistemas enteros.

Uno de los principales inconvenientes que se presentan para la distribución de energía eléctrica son las pérdidas causadas por efecto joule. Las cuales, son causantes de aproximadamente el 5% de las pérdidas causadas por transmisión. Esto, en términos monetarios; en 2019 representaron un total de \$22.285.000,00 para la CFE.

En términos generales, las pérdidas energéticas se suman a las pérdidas por generación y transformación que, en cuyos casos también se presentan por medio del efecto joule.

Los generadores, al producir electricidad y esta, al pasar a través de los devanados, produce calentamiento por efecto joule por efecto del cobre.

Los transformadores eléctricos son considerados como máquinas de alta eficiencia energética que, sin embargo, al igual que los motores y generadores, también presenta pérdidas por efecto Joule debido a que cuenta con devanados de cobre, los cuales al tener una mínima resistencia eléctrica producen calentamiento, desembocando en pérdidas.

Justificación de la investigación

Esta investigación tiene como objetivo la creación de un nuevo material que tenga propiedades superconductoras basados en el material base de óxido de cobre YBCO. Cuya investigación ha dado hincapié a una gran familia de superconductores de alta temperatura crítica.

La impurificación, que se hizo con magnesio. Se espera que eleve la temperatura crítica del mismo, lo que permitirá que las aplicaciones sean mucho mayores.

El YBCO tiene propiedades superconductoras y propiedades magnéticas muy interesantes. Superconductores con la estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tienen una mayor profundidad de penetración de London. Lo que le permite soportar campos magnéticos de mayor intensidad antes de perder el efecto de superconductividad en comparación con otros materiales basados en otros compuestos con base de cupratos.

Hipótesis

La impurificación con Mg al compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, debe presentar fenómenos de superconductividad y aumentará la temperatura crítica ($T_c > 90\text{K}$), permitiendo su aplicación en cintas superconductoras, con disminución de pérdidas energéticas.

Objetivo general

Obtener el material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ impurificado con Mg en la tecnología de película delgada para aplicaciones en cintas superconductoras.

Objetivos específicos

- Obtener los blancos del material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ impurificado con Mg por medio de técnica de reacción en estado sólido.
- Determinar mediante pruebas de efecto Meissner si los blancos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presentan propiedades diamagnéticas.
- Realizar una caracterización estructural de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- Determinar la temperatura crítica de las diferentes muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

- Obtener películas de material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor a través de la técnica de depósito por láser pulsado.
- Determinar las propiedades estructurales y eléctricas de las películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenidas.

1. Antecedentes

La investigación de López (2011) menciona que el rastro más antiguo registrado de licuefacción de un gas se sitúa a finales del siglo XIX y fue realizado por Michael Faraday. Otro avance se da en 1870 a cargo del Frances Louis Paul Cailletet licua el acetileno (C_2H_2) utilizando presiones de hasta 60 atmósferas. En 1877 un químico Suizo Raoul Pierre Pictet, que alcanza los mismos resultados, pero utilizando un método de “cascada”.

En 1880 un científico Polaco Zygmunt Florenty Wróblewsky encargado del laboratorio de la facultad de Física de la Universidad Jagiellonian en Cracovia, inicia una relación de trabajo con un colega suyo de la facultad de Química Karol Olsewsky, entre los dos le hacen modificaciones al equipo de Cailletet con lo cual ellos pudieron obtener gotas de oxígeno líquido y en marzo de 1883 lograron producir el suficiente oxígeno líquido como para observarlo en una probeta de vidrio, dos semanas después logran licuar nitrógeno, con esto Cracovia se convierte en el líder de las bajas temperaturas del mundo. (López, 2011)

Heike Kamerlingh Onnes logró extender el rango de experimentos a temperaturas mucho más bajas mediante la licuefacción del helio gaseoso noble, en 1911. Esto dio el primer paso al descubrimiento de la superconductividad, donde la corriente eléctrica fluye sin resistencia detectable. La superconductividad requiere que no se excedan los valores críticos distintos de la temperatura y el campo magnético.

Eventualmente, se descubrió que se expulsa un campo magnético del interior de un superconductor, denominado efecto Meissner y que representa una propiedad fundamental de los superconductores.

En el estado mixto, un superconductor de tipo II se cruza con la red de Abrikosov de cuantos de flujo magnético. Se discute la cuantificación del flujo magnético y el efecto Josephson.

La primera teoría microscópica, la teoría BCS, explica la superconductividad en términos de un estado cuántico macroscópico formado por pares de electrones

(pares de Cooper) atraídos entre sí debido a su interacción con los fonones. El movimiento de los cuantos de flujo magnético, causado por la fuerza de Lorentz, representa el mecanismo que limita la corriente que fluye sin resistencia.

Heike Kamerlingh Onnes había logrado licuar el helio gaseoso noble en Leiden y de esta manera pudo alcanzar el récord de baja temperatura de 4 K (-269°C). Durante el enfriamiento a bajas temperaturas, en el año 1911, hizo un descubrimiento sorprendente: por debajo de una temperatura distinta, la resistencia eléctrica de los metales puede desaparecer por completo y no puede detectarse experimentalmente. Por primera vez se había observado el fenómeno de la "superconductividad", como se llamó después. (Aburto, 2006)

Después de que Kamerlingh Onnes extendió sus experimentos al rango accesible de temperaturas claramente más bajas de lo que era posible antes, también se interesó entre otras cosas en la cuestión de cómo la resistencia eléctrica de estos era súbitamente reducida a cero.

Los metales cambian a estas bajas temperaturas. En ese momento existían tres predicciones diferentes sobre el comportamiento de la resistencia eléctrica a bajas temperaturas con temperatura decreciente:

- La resistencia disminuye hasta el valor cero,
- Permanece constante,
- Aumenta nuevamente.

El mercurio como metal parecía ser muy favorable para tales mediciones, ya que se puede preparar razonablemente bien con alta pureza, debido a su bajo punto de fusión (a temperatura ambiente ya es un líquido). El estudio pionero tuvo que llevarse a cabo con un material que contenga la menor cantidad posible de impurezas perturbadoras. Por lo tanto, para una de las mediciones iniciales se usó un capilar de vidrio delgado lleno de mercurio.

El 8 de abril de 1911, Heike Kamerlingh Onnes, junto con sus asistentes Cornelis Dorsman, Gerrit Jan Flim y el estudiante Gilles Holst, durante el enfriamiento del capilar lleno de mercurio, observaron cómo la resistencia eléctrica de la muestra

disminuía al disminuir la temperatura. Sin embargo, cuando la temperatura finalmente alcanzó 4 K, la curva mostró una ruptura brusca y la resistencia cayó abruptamente a un valor pequeño que permaneció indetectable. Al principio, hubo algunas irritaciones, ya que se presumió que el circuito eléctrico de la disposición de medición era defectuoso y que un cortocircuito posiblemente causó la caída brusca de la resistencia eléctrica. (Acherman, 2011)

Sin embargo, después de que todo había sido revisado cuidadosamente, finalmente quedó claro que la técnica de medición estaba en orden y que se había descubierto un nuevo fenómeno. Más tarde, el estudiante Gilles Holst fue empleado por el N.V. Philips Gloeilampenfabrieken en Eindhoven, y finalmente se convirtió en el primer director de Philips Research Laboratories. (Solis, De Llano, & Ramirez, 2007)

En 1996 K.A. Müller y J.G. Bednorz descubrieron una nueva familia de compuestos cuya temperatura crítica era notablemente superior a todas las anteriores. A partir de este hecho, numerosos investigadores en todo el mundo se han lanzado a descubrir compuestos con temperaturas críticas más altas. En pocos años se han descubierto compuestos con T_c cerca de los 140 K. a este nuevo tipo de materiales se les conoce como superconductores de alta temperatura crítica. (Eck, 2019)

Hay ciertas cerámicas basadas en óxido de cobre que se convierten en superconductoras sobre los 100 K. Por ejemplo, el óxido mixto $YBa_2Cu_3O_2$ es superconductor a los 92 K. Se puede por lo tanto mantener este compuesto en estado superconductor a la temperatura de ebullición del nitrógeno (77 K). Otros compuestos basados en el sistema Bismuto-Estroncio-Calcio-Óxido de Cobre (BSCCO) o Mercurio-Calcio-Óxido de cobre tienen un comportamiento similar. Una fase de este último es superconductor a 133 K. Este incremento de la temperatura crítica es fundamental en el desarrollo de los superconductores, puesto que el gas natural es líquido hacia los 120 K y el nitrógeno a 77 K y licuar nitrógeno es 1000 veces más barato que licuar helio a esta temperatura como el ahorro de energía puede ser superior al coste de refrigerar el material superconductor y por lo tanto

los diseños de dispositivos con superconductor pueden ser competitivos a nivel industrial. (Ríos, 2011)

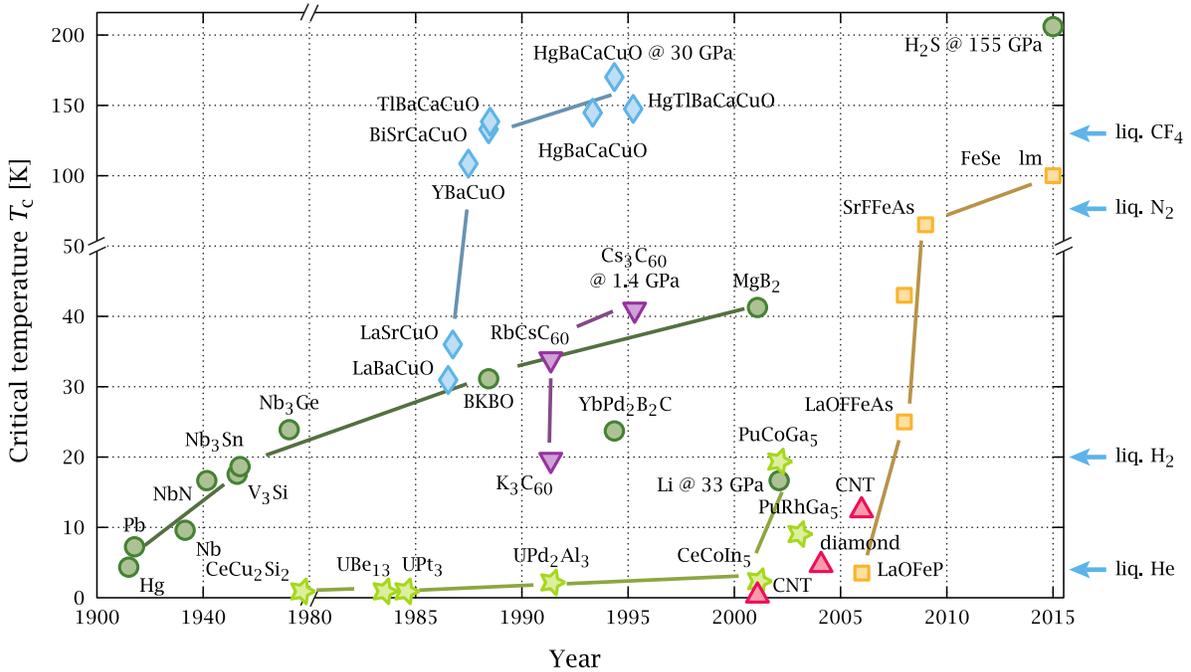


Figura 1: Algunos elementos y compuestos con características superconductoras definidas por su T_c y su año de descubrimiento. (Jensen, 2015)

En la *Figura 1* muestran algunos superconductores donde se muestra la temperatura crítica y el año en el que fueron descubiertos, empezando por el mercurio con una T_c equivalente a la temperatura del helio líquido. Algunos cerámicos (incluyendo el YBCO) se encuentra por encima de la temperatura del nitrógeno líquido, lo que lo hace apto para la experimentación.

2. Marco teórico

2.1 Superconductividad

La superconductividad es uno de los descubrimientos más sorprendentes del siglo XX. Es un estado en el que algunos materiales presentan una resistencia eléctrica nula y excluyen totalmente el campo magnético (son diamagnéticos perfectos). Esta combinación de efectos eléctricos y magnéticos recibe el nombre de estado superconductor. Esta propiedad no puede ser explicada mediante la teoría clásica de la resistencia eléctrica, por lo cual se han tenido que desarrollar nuevas teorías que expliquen la existencia del estado superconductor; sin embargo, aún no existe una teoría que explique totalmente el fenómeno. La transición del estado normal al superconductor, en ausencia de campo magnético, es una transición de fase de segundo orden⁴. El estado superconductor se mantiene estable mientras la temperatura, el campo magnético o la densidad de corriente no superen determinados valores críticos (T_C , H_C y J_C) característicos del material.

La resistividad eléctrica de un metal normal como el cobre disminuye de manera uniforme cuando se reduce la temperatura y se alcanza un valor residual bajo cercano a 0 K. En contraste, cuando la temperatura disminuye la resistividad eléctrica de mercurio puro decrece repentinamente a 4.2 K hasta un valor inmensurablemente pequeño. Este fenómeno recibe el nombre de superconductividad, y el material que muestra este comportamiento se denomina material superconductor.

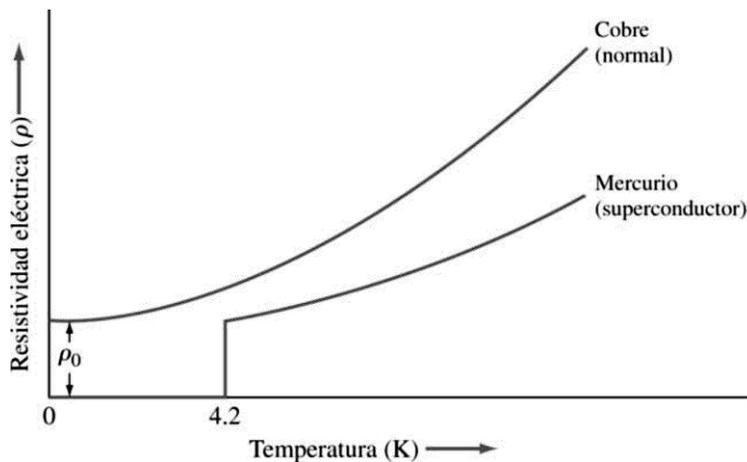


Figura 2: Relación temperatura-resistividad dada la superconductividad. (Smith & Hashemi, 2006)

En la *Figura 2* es posible apreciar como la resistencia del mercurio cae súbitamente al llegar a cierta temperatura, mientras que el cobre mantiene resistencia incluso llegando al 0K. Esto representa la diferencia entre un material superconductor de uno convencional

Tabla 1: Algunos elementos y compuestos superconductores con su respectiva temperatura crítica y campo crítico. (Smith et al., 2006)

Metales	T_c (K)	H_0^* (T)	Compuestos intermetálicos	T_c (K)	Compuestos cerámicos	T_c (K)
Niobio, Nb	9.15	0.1960	Nb ₃ Ge	23.2	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	122
Vanadio, V	5.30	0.1020	Nb ₃ Sn	21	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	90
Tantalio, Ta	4.48	0.0830	Nb ₃ Al	17.5	Ba _{1-x} K _x BiO _{3-y}	30
Titanio, Ti	0.39	0.0100	NbTi	9.5		
Estaño	3.72	0.0306				

* H_0 = temperatura críticas en teslas (T) a 0 K.

Alrededor de 25 metales presentan esta propiedad. Algunos de ellos son mostrados en la *Tabla 1*. El sistema periódico de los elementos no aporta ninguna clave para explicar el fenómeno de la superconductividad. Así, los metales sencillos de electrones casi-libres (metales nobles, metales alcalinos) no se vuelven

superconductores mientras que elementos de casi todas las estructuras cristalinas pueden ser superconductores.

La temperatura por debajo de la cual la resistividad eléctrica de un material tiende a cero recibe el nombre de temperatura crítica T_c . Arriba de esta temperatura el material se denomina normal, y debajo de T_c se dice que es superconductor o superconductor. Además de la temperatura, el estado superconductor depende también de muchas otras variables, de las cuales las más importantes son el campo magnético B y la densidad de corriente J . De este modo, para que un material sea superconductor, la temperatura crítica del material, el campo magnético y la densidad de corriente no deben excederse, y para cada material superconductor existe una superficie crítica en el espacio T, B, J .

Los valores extremadamente altos de T_c (90-122 K) de los recientemente descubiertos (1987) compuestos cerámicos, sobresalen y fueron una sorpresa para la comunidad científica. (Smith & Hashemi, 2006)

En 1933, W. Meissner y R. Oschenfeld encontraron experimentalmente que un superconductor se comporta de manera tal que nunca permite que exista un campo de inducción magnética en su interior. En otras palabras, no permite que un campo magnético penetre en su interior. El campo magnético en el interior de un superconductor no sólo está congelado, sino que vale siempre cero.

Una consecuencia inmediata de lo anterior es que el estado de magnetización del material que pasa por la transición superconductor no depende de los pasos que se hayan seguido al establecer el campo magnético. Esta consecuencia marca también la diferencia fundamental entre lo que es un conductor perfecto y lo que es un superconductor (Magaña, 2013)

Si un campo magnético suficientemente intenso se aplica a un superconductor a cualquier temperatura por debajo de su temperatura crítica T_c , el superconductor regresará a su estado normal. El campo magnético aplicado necesario para restaurar la conductividad eléctrica normal en el superconductor se denomina campo crítico H_c . Debe señalarse que a una densidad de corriente (crítica) J_c

eléctrica suficientemente alta también se destruiría la superconductividad en materiales. La curva de H_c en función de T (K) puede aproximarse por medio de la ecuación:

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Donde H_0 es el campo crítico a $T = 0$ K. La ecuación representa la frontera entre los estados superconductor y normal del superconductor.

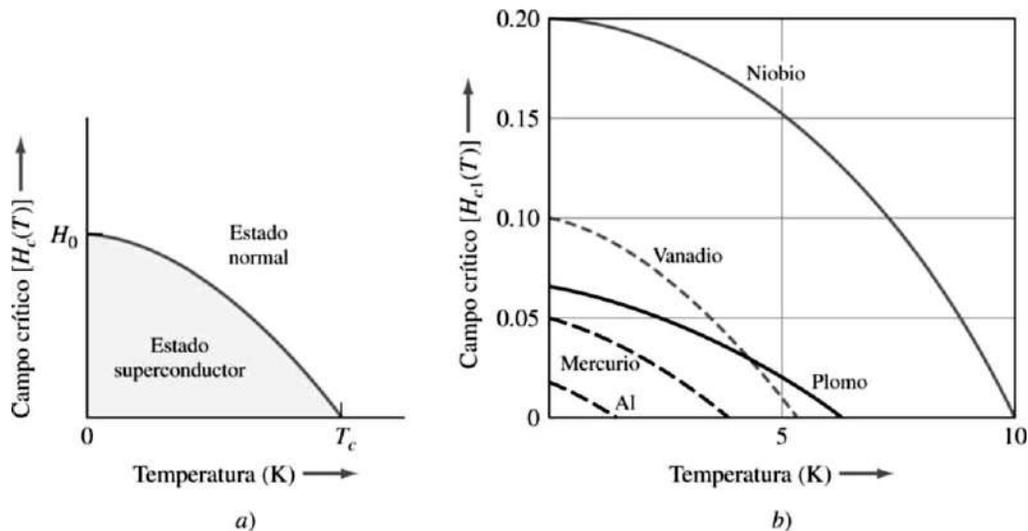


Figura 3: a) Límites de campo crítico y temperatura crítica b) Campo crítico y temperatura crítica de algunos elementos puros. (Smith et al., 2006)

Es posible observar en la *figura 3 a)* que existen dos parámetros, los cuales, si se superan, el estado superconductor se pierde. Por lo tanto, se debe mantener al margen de este nivel la temperatura y el campo magnético. Estos niveles varían entre compuestos y elementos.

De acuerdo con su comportamiento en un campo magnético aplicado, los superconductores metálicos e intermetálicos se clasifican en superconductores tipo I y tipo II. (Ríos, 2011)

2.2 Superconductores tipo I

Existen diferencias importantes entre los superconductores que permiten clasificarlos en dos grandes grupos. Ciertos metales; en particular los que tienen bajas temperaturas de fusión y son mecánicamente suaves y de fácil obtención en

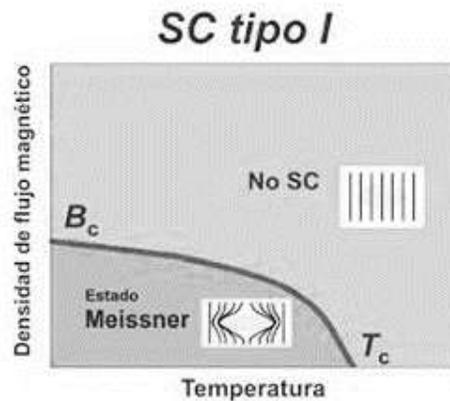


Figura 4: *Transición del estado de superconductividad de un superconductor tipo 1.* (Mendoza, 2017)

un alto grado de pureza y libres de esfuerzos mecánicos internos, exhiben semejanzas en su comportamiento en el estado superconductor. Estos materiales superconductores reciben el nombre de superconductores ideales, superconductores Tipo I, o suaves.

La característica de estos superconductores es que la transición del estado superconductor al no superconductor es instantánea al alcanzar los niveles óptimos de temperatura y densidad de campo magnético como se muestra en la *Figura 4*.

2.3 Superconductores tipo II

Por otro lado, el comportamiento de muchas aleaciones y de algunos de los metales superconductores más refractarios es complejo e individual, particularmente con respecto a la forma cómo resultan afectados en el estado superconductor en presencia de un campo magnético. A estos superconductores se les ha dado el nombre de superconductores Tipo II. (William & Smith, 2006)

El comportamiento de estos superconductores es diferente a los de tipo I, debido a que existen dos campos críticos llamados H_{C1} y H_{C2} que marcan los límites del cambio en el estado de superconductividad. Cuando el campo magnético aplicado es menor a H_{C1} el estado es el Meissner. Cuando el campo magnético se encuentra entre H_{C1} y H_{C2} permiten parcialmente la entrada de flujo magnético y ahora hay una parte normal y una parte superconductora. Se le conoce como estado mixto o estado Shubnikov, como se puede apreciar en la *Figura 5*. Al rebasar la densidad de campo magnético H_{C2} se pierde totalmente el estado de superconductividad. (Smith & Hashemi, 2006)

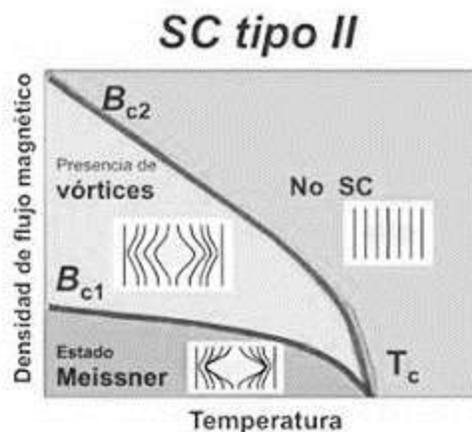


Figura 5: Niveles de superconductividad para un material superconductor tipo 2. (Mendoza, 2017)

2.4 Relación de la temperatura de un superconductor con la banda de energía

La magnitud de la brecha de energía dependiente de la temperatura, la brecha entre la energía del nivel de Fermi y el siguiente nivel de energía electrónica disponible en el sistema, para un superconductor depende en gran medida del campo magnético interno del superconductor. Debido a esto, es necesario especificar el campo magnético interno de un superconductor para hacer comentarios coherentes sobre su brecha de energía dependiente de la temperatura. Para que un superconductor pueda recibir un campo magnético externo, debe haber un estado de energía vacante en el superconductor para recibir la energía asociada con el

campo. Para un rango pequeño de energías cerca del campo magnético crítico, H_c , estos estados de energía se encuentran dentro de la brecha de energía dependiente de la temperatura del superconductor.

El campo magnético crítico para un superconductor a temperatura, T , $H_c(T)$ ocurre cuando la energía del campo magnético es igual a la magnitud de la brecha de energía del superconductor en T . En estas condiciones, el campo magnético interno del superconductor corresponde a H_c . Como se puede observar en la *Figura 6* cuando el espacio de energía del superconductor se ocupa con la energía del campo magnético externo, las bandas conductoras metálicas normales que se volvieron inaccesibles en el superconductor la transición de fase normal del conductor vuelve a estar disponible para la conducción, y el superconductor se apaga. Los orígenes de la brecha de energía del superconductor que surge de la pérdida de la dispersión de electrones disipativos y el desarrollo de un orden de red de electrones coherente en la transición de fase del superconductor se encuentran en las leyes de la termodinámica, que no pueden pasarse por alto por casualidad. Los datos experimentales de la literatura sugieren que la relación entre la brecha de energía del superconductor y la temperatura crítica del superconductor depende de la estructura química del superconductor. Anticipamos que las brechas de energía superconductor para el mercurio y el plomo mostrarán pequeños máximos cercanos a 0,21 y 0,11 K, respectivamente. Los máximos previstos para los superconductores de tipo I se deben a las dos fuentes de diferencias de entropía entre la fase normal y la fase superconductor: 1) dispersión disipativa de electrones en la fase normal; y 2) orden coherente en la fase superconductor.

El componente de dispersión disipativa de la energía libre depende de la existencia de una corriente, que a menudo se descuida en el estudio de los circuitos. En este caso, la corriente en estado superconductor es esencial para el funcionamiento del efecto Meissner Ochsensfeld. En algunos de los 3 superconductores elementales

para los que se dispone de datos de H_c de alta calidad, se anticipan máximos de curva hipotéticos a temperaturas bajo cero.

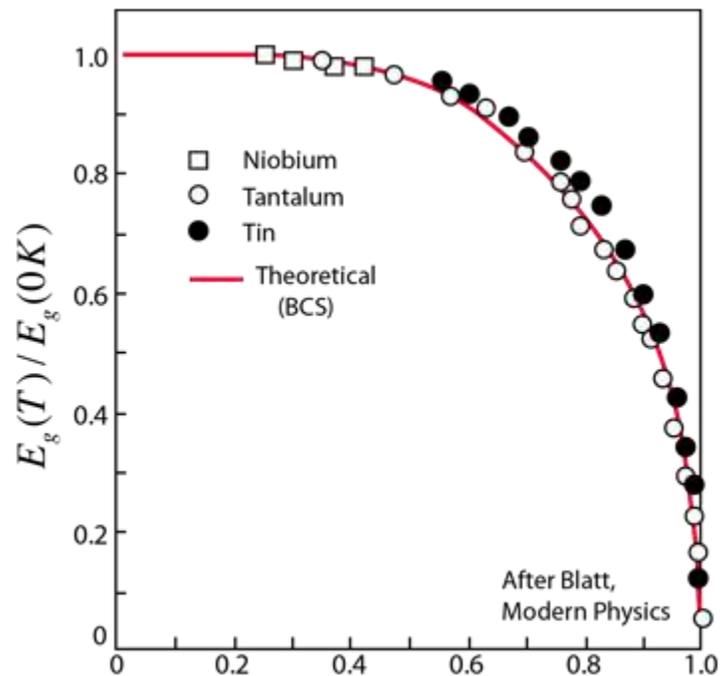


Figura 6: Cambio de la brecha de energía con respecto a la temperatura crítica de un superconductor de neodimio. (Dougherty & Kimel, 2012)

La reducción de la brecha de energía (Figura 6) a medida que se acerca a la temperatura crítica se puede tomar como una indicación de que los portadores de carga tienen algún tipo de carácter colectivo. Es decir, los portadores de carga deben consistir en al menos dos cosas que están unidas, y la energía de unión se está debilitando a medida que se acerca a la temperatura crítica. Por encima de la temperatura crítica, tales colecciones no existen, y prevalece la resistividad normal. Este tipo de evidencia, junto con el efecto isótopo que mostró que la celosía de cristal estaba involucrada, ayudó a sugerir la imagen de electrones emparejados unidos por interacciones fonónicas con la celosía. (Dougherty & Kimel, 2012)

2.5 Pares de Cooper

El fenómeno básico de la superconductividad en metales es la formación de estados débilmente unidos entre pares de electrones. Estos estados a menudo se consideran un fenómeno sorprendente en vista del hecho de que dos partículas de igual carga deberían repelerse entre sí. ¿De dónde viene la atracción entre electrones? Bardeen, Cooper y Schrieffer han explicado esta atracción como un efecto de la interacción entre los electrones y la red. (Weisskopf, 1981)

La transición de un metal desde el estado normal al de superconductor, tiene la naturaleza de una condensación de electrones, en un estado que deja una banda prohibida por encima de ellos. Este tipo de condensación se ve con el helio superfluido, pero el helio está compuesto de bosones, sin embargo, múltiples electrones no pueden acumularse en un simple estado debido al principio de exclusión de Pauli. Froehlich fue el primero en sugerir que los electrones actúan como pares acoplados por las vibraciones de red del material. Este acoplamiento es visto como un intercambio de fonones, siendo los fonones los cuantos de energía vibracional de red. El efecto isótopo sobre la temperatura de transición a superconducción, proporcionó una corroboración experimental de la interacción con la red cristalina. El comportamiento de bosón de tales pares de electrones fue investigado con mayor amplitud por Cooper, y por ello recibió el nombre de "pares Cooper". La condensación de los pares Cooper, es el fundamento de la teoría BCS de la superconductividad. (Olmo & Nave, 2009)

Poco después de la publicación de la teoría de la superconductividad de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) hace 50 años, se descubrió que un tratamiento completo de los grados de libertad de carga y espín del electrón predice la existencia de componentes atractivos de la interacción efectiva entre electrones incluso en ausencia de vibraciones reticulares; un ejemplo particular es la interacción efectiva que depende de los giros relativos de los electrones. Tal atracción sin fonones puede conducir al emparejamiento electrónico y a formas no convencionales de

superconductividad que pueden ser mucho más sensibles que la superconductividad tradicional (BCS) a los detalles precisos de la estructura cristalina y a las propiedades electrónicas y magnéticas de un material. (Monthoux, Pines & Lonzarich, 2007)

2.6 Teoría BCS

Como en los superconductores convencionales, el efecto Josephson en sea establece que los pares de Cooper con carga “q” están presentes en el estado superconductor de los superconductores de alta temperatura. Ampliamente (pero no universalmente) se cree que el modelo BCS es aplicable a la aproximación de acoplamiento débil, pero no con fonones armónicos o incluso con apareamiento mediado por “no fonones”, Esta expresión equivale a excitaciones electrónicas no especificadas. Es dudoso que el apareamiento de electrones estándar, asistido por fonones pueda dar lugar a valores altos de T_c . los argumentos contra el acoplamiento con fonones armónicos incluyen:

- A medida que crece el acoplamiento electrón - fonón es de esperar que en cierta etapa el cristal se transforme en una estructura más rígida y estable, en la cual, tanto T_c como el acoplamiento disminuyen. El calor crítico del acoplamiento de los fones armónicos con electrones metálicos normales es probablemente demasiado bajo para explicar los valores observados de T_c .
- El efecto isotrópico, estudiado en la sustitución de O^{18} por O^{16} es débil en los SAT se cree que el resultado puede explicarse por los fonones armónicos. En cuanto al exponente Alfa de la expresión BCS. (Kittel, 2003)

Está claro que para los materiales de clase 1, la teoría BCS con el campo moderno, es extremadamente robusta y predictiva. No hay contra experimentos de los que este autor tenga conocimiento. La teoría explica las propiedades superconductoras

y ofrece predicciones fiables. Aunque las extensiones que utilizan bosones distintos de los fonones parecen prometedoras, no hay demostraciones experimentales de que se haya logrado la superconductividad de esta manera, incluso para superconductores de clase 2. Las pruebas del mecanismo de fonones para materiales de clase 2 utilizando la teoría estándar de electrones y fonones no son alentadoras. Para un fonón inducido los emparejamientos son importantes, se necesitan modificaciones de la teoría actual. En este punto, parece que solo los aspectos de emparejamiento de electrones de la teoría BCS original han recibido la bendición de la comunidad de superconductividad para esta clase. No existe consenso en este momento para una teoría subyacente correcta (o combinación de teorías) apropiada para los miembros de los superconductores de clase 2 a pesar de los interesantes candidatos disponibles.

Con respecto a la búsqueda de superconductores de T_c más altos, no está claro si los materiales de tipo clase 1 o clase 2 son más prometedores. Los materiales conocidos de la clase 2 tienen las T_c más altos, pero sin una teoría descriptiva, es difícil hacer predicciones cuantitativas. Para la clase 1, actualmente el MgB_2 y los materiales basados en C_{60} tienen los T_c más altos. Las modificaciones de MgB_2 sugieren 53 aumentos modestos en T_c . Para los sistemas C_{60} , las recientes verificaciones⁵⁴ de las predicciones teóricas⁵⁵ son alentadoras. No parece haber barreras para descartar la noción de que los materiales de clase 1 pueden rivalizar con los materiales de clase 2 para los T_c más altos.

Sin embargo, la teoría BCS no explica la superconductividad a altas temperaturas, y su mecanismo preciso sigue siendo un misterio. Lo que se sabe es que la composición de los materiales de óxido de cobre tiene que ser controlada con precisión para que se produzca una superconductividad. (Cooper & Fel'dman, 2011)

2.7 Interacción electrón-fonón

Es importante la interacción entre electrones y iones los cuales intercambian energía destruyendo o creando fonones. Esto quiere decir que mientras el conjunto de iones pasa de un estado vibracional a otro, un electrón pasa de un estado a otro (de una banda a otra) agregando o restando energía y momento de tal manera que la energía total del sistema permanezca constante. Es exactamente igual a cuando un papá le da dinero a su hijo. Antes de la operación el papá tenía 10 y el hijo 0. Si le da 1, el papá pasa su billetera al estado 9 y el hijo la suya al estado 1. En total, entre ambos, siguen teniendo 10 como al principio. Pero es visible que los dos estados no son lo mismo.

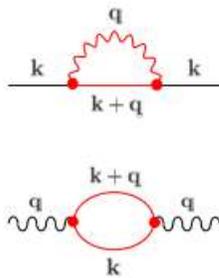


Figura 7: *interacción entre la carga de los electrones y su interacción fonónica.* (Baquero & Navarro, 2007)

2.8 Corrientes de apantallamiento

Para expulsar el campo del interior de un material, el superconductor crea unas corrientes en la superficie denominadas corrientes de apantallamiento. Únicamente aparecen cuando hay un campo magnético externo al material, y su misión es crear otro campo opuesto al exterior, de forma que el resultado de estos dos campos de un campo nulo en el interior.

Cómo no puede existir campo en el interior, y una corriente es una fuente de campo magnético a las corrientes de apantallamiento no pueden pasar a través del superconductor coma porque se crearía campo, sino que fluyen exclusivamente por

la superficie su distribución es muy complicada y hasta el momento como desconocida para una configuración genérica solo en algunas geometrías muy particulares y con campo aplicado uniforme se ha podido calcular estas corrientes de apantallamiento. (Hirsch, 2019)

2.9 Efecto Meissner

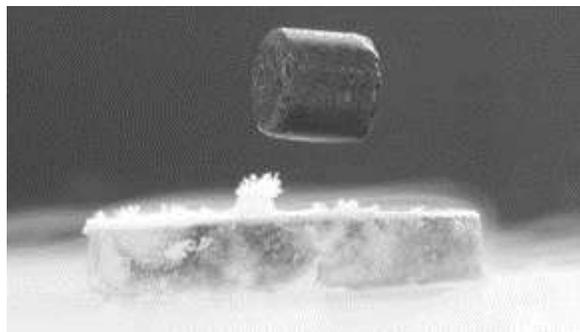


Figura 8: *Efecto Meissner sobre un imán de neodimio.* (Enríquez & Moreno, 2011)

Cuando un material hace la transición del estado normal al de superconducción, excluye de forma activa los campos magnéticos en su interior, lo cual se conoce como el efecto Meissner. Este efecto se caracteriza por permitir la levitación de los imanes (como se puede apreciar en la *Figura 8*), cuando la temperatura a la que se encuentra es menor a la temperatura crítica.

Esta limitación a cero del campo magnético dentro de un superconductor es distinta del diamagnetismo perfecto, que surge de su resistencia eléctrica cero. La resistencia cero implica que, si se trata de magnetizar un superconductor, se generarán bucles de corriente para cancelar exactamente el campo magnético impuesto (ley de Lenz). (Paglione & Greene, 2010)

Pero si cuando se enfrió el material para la transición a la superconducción, ya tenía un campo magnético estable a su través, se esperaría que permaneciera ese campo

magnético. Si no hubiera cambio en el campo magnético aplicado, no habría voltaje generado (ley de Faraday) para impulsar corriente, incluso en un conductor perfecto.

Una de las explicaciones teóricas del efecto Meissner proviene de la ecuación de London. Muestra que el campo magnético decae exponencialmente en el interior del superconductor sobre una distancia de 20-40 nm. (Olmo & Nave, 2009b)

Este estado de Meissner se rompe cuando el campo magnético (ya sea externo o producido por el propio superconductor de la corriente) aumenta más allá de cierto valor y la muestra comienza a comportarse como un conductor común.

El valor del campo magnético crítico depende de la temperatura. El valor del campo magnético crítico aumenta cuando la temperatura por debajo de la temperatura crítica se reduce. (Giribet, 2000)

Se sabe que el efecto Meissner de los superconductores granulares de alta temperatura cerámicos (HTS) es incompleto incluso para los campos $H < H_c$ (generalmente del orden de 1/3 de la expulsión completa del flujo). Esta incompletitud se explica por la fijación del flujo y / o por la anisotropía de la profundidad de penetración de London. (Paglione & Greene, 2010)

Sorprendentemente, varios experimentos recientes han demostrado que algunas muestras superconductoras pueden atraer el campo magnético, el llamado efecto de Meissner paramagnético. La escasa, si no controvertida, evidencia experimental de este efecto hace que sea difícil identificar el origen de este fenómeno enigmático, aunque se ha avanzado un gran número de posibles explicaciones. (Geim et al., 1998)

2.10 Longitud de penetración de London (λ)

Las corrientes de apantallamiento no pueden fluir únicamente por la superficie. Si esto ocurriera, existiría una capa de corriente con espesor nulo, lo que implicaría que la densidad de corriente sería infinita, qué es físicamente imposible. Habría un salto brusco de campo entre el exterior y el interior, cosa que tampoco puede suceder. Por lo tanto, las corrientes fluyen en realidad por una capa muy fina de la superficie cómo cuyo espesor es del orden de 10^{-7}m (este valor varía según el superconductor) pero no nulo.

Cuando a un superconductor se le aplica un campo magnético, las corrientes cancelan dicho campo deben circular penetrando ligeramente en el superconductor.

Consecuentemente la intensidad de campo magnético no puede caer a cero abruptamente en la frontera, sino que penetra parcialmente en el material atenuándose exponencialmente en la región donde fluyen las corrientes de apantallamiento hasta anularse.

$$B(x) = B_a \exp \quad (2)$$

Cabe mencionar que la profundidad de penetración de London varía con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Sheaden:

$$\lambda_L = \frac{\lambda_0}{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^4} \quad (3)$$

Donde T_c es la temperatura crítica del material. Cuando la temperatura se acerca a su valor crítico, la profundidad de penetración aumenta espectacularmente hasta hacerse infinita, es decir, todo el material habría dejado de ser superconductor.

2.11 Longitud de coherencia (ξ)

Longitud de coherencia (ξ) El concepto de coherencia consiste en la idea de que la superconductividad es debida a la interacción mutua y a la correlación del comportamiento de los electrones, la cual se extiende a distancias considerables. La distancia máxima hasta la cual los pares de electrones están correlacionados para producir un par Cooper se conoce como longitud de coherencia intrínseca, ξ_0 . Los pares de electrones pueden estar separados varios miles de espaciados atómicos, pues es una interacción de largo alcance. ξ_0 es una longitud característica de un superconductor puro; en materiales impuros y aleaciones, la longitud de coherencia, ξ , es menor que ξ_0 , debido a que las impurezas y defectos perturban la coherencia.

2.12 Superconductores de alta temperatura crítica

Los superconductores de alta temperatura a base de cupratos ("HTS") han desempeñado un papel destacado en el desarrollo científico y tecnológico de los superconductores. A excepción de los semiconductores, miles y miles de investigadores de todo el mundo no han investigado tan a fondo ninguna otra clase de materiales. La gran cantidad de grados de libertad de preparación, la tendencia inherente hacia las no homogeneidades y los defectos no permitieron un progreso fácil en la preparación de estos materiales. Las longitudes de coherencia SC muy cortas del orden de las dimensiones de la celda unitaria cristalográfica fueron, por un lado, un gran obstáculo. Por otro lado, este enlace SC de microestructura a nano escala y propiedades de transporte macroscópico proporcionó un monitoreo minucioso de los defectos obstructivos remanentes que luego podrían abordarse mediante la optimización de materiales adicionales.

Para el HTS de cuprato, se han resuelto muchos problemas materiales o al menos se han discutido a fondo, que ni siquiera se habían dado cuenta como un problema para otros superconductores antes.

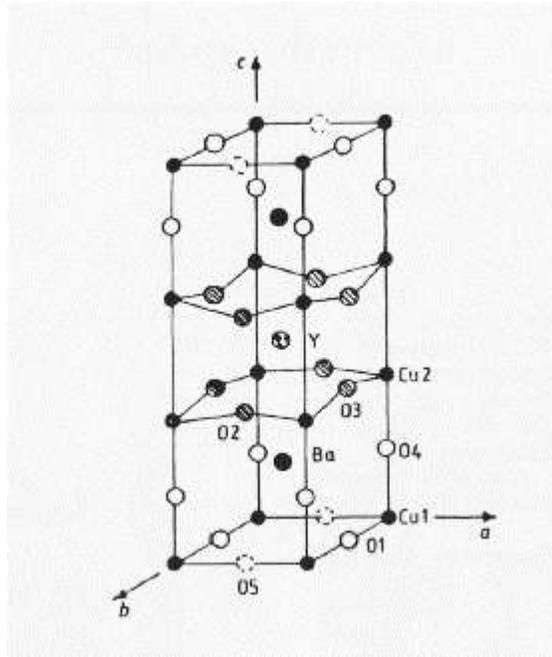


Figura 9: Estructura cristalina de material superconductor de cupratos basada en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. (Kittel, 2003)

La estructura de los cupratos está caracterizada por capas de cobre y oxígeno, que forman una red cuadrada. En los vértices de cada cuadrado se sitúan los átomos de cobre mientras que los átomos de oxígeno se encuentran en el punto medio de las aristas. Estas capas atómicas controlan el comportamiento del material al paso de la corriente eléctrica, como se representa en la Figura 9, donde se muestra un ejemplo de cómo se apilan estas capas en un superconductor basado en YBCO. (Kittel, 2003)

2.13 Técnicas de síntesis

El procedimiento convencional de Smith (1998) en la preparación de estos materiales cerámicos consiste en mezclar los agentes químicos precursores en proporciones estequiométricas, descarbonatar, calcinar y sinterizar a altas temperaturas (horno resistivo). Durante el proceso de sinterización se presenta transporte de materia térmicamente activada a escala atómica entre las partículas en contacto (German, 1996). Este proceso requiere de ciclos térmicos durante tiempos prolongados y, por ende, gran consumo de energía. (Soto et al., 2017)

2.14 Superconductividad en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ha resultado ser uno de los superconductores de óxido de alta T_c más importantes para estudios fundamentales porque tiene una estequiometría de catión bien definida y es fácil de sintetizar.

Ha habido una gran cantidad de publicaciones sobre las propiedades físicas y químicas de YBCO. Sin embargo, debido a la complejidad y la fuerte anisotropía de las propiedades físicas, más el hecho de que el mecanismo fundamental aún no se ha determinado, todavía es necesario realizar más estudios sobre grandes cristales individuales con buena morfología y un alto grado de pureza y homogeneidad. (Liang et al., 1992)

En el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, en el que solo el cobre tiene un estado de oxidación variable, la relación entre el contenido de oxígeno y las dimensiones celulares o la temperatura de recocido se ha señalado en muchos trabajos. El valor δ actúa como un factor regulador de las propiedades estructurales y eléctricas del material (cuando δ disminuye T_c aumenta).

Una estructura varía gradualmente cuando δ varía en el rango $1 \leq \delta \leq 0$: un aumento del contenido de oxígeno de 6 a 6.5 ($\delta = 120: 5$) permite obtener la fase

semiconductora tetragonal; para $d = 0: 5$ se produce la transición de fase de tetragonal a ortorrómbica, sobre $d = 0: 2$ aparecen las propiedades superconductoras y para $d = 0$ la estructura es completamente ortorrómbica-superconductor con T_c por encima de 90 K.

La secuencia de capas apiladas en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a lo largo del eje "c" a lo largo del cristal puede representarse como: $\text{CuO}-\text{BaO}-\text{CuO}_2-\text{Y}-\text{CuO}_2-\text{BaO}$. Las capas (con estructura de perovskita) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ están separadas por planos de CuO_2 con átomos de itrio entre los planos de cobre-oxido. Cadenas de CuO_2 se encuentran paralelas a los planos cobre-oxido como se muestra en la *figura 10*. (Siegrist et al., 1991)

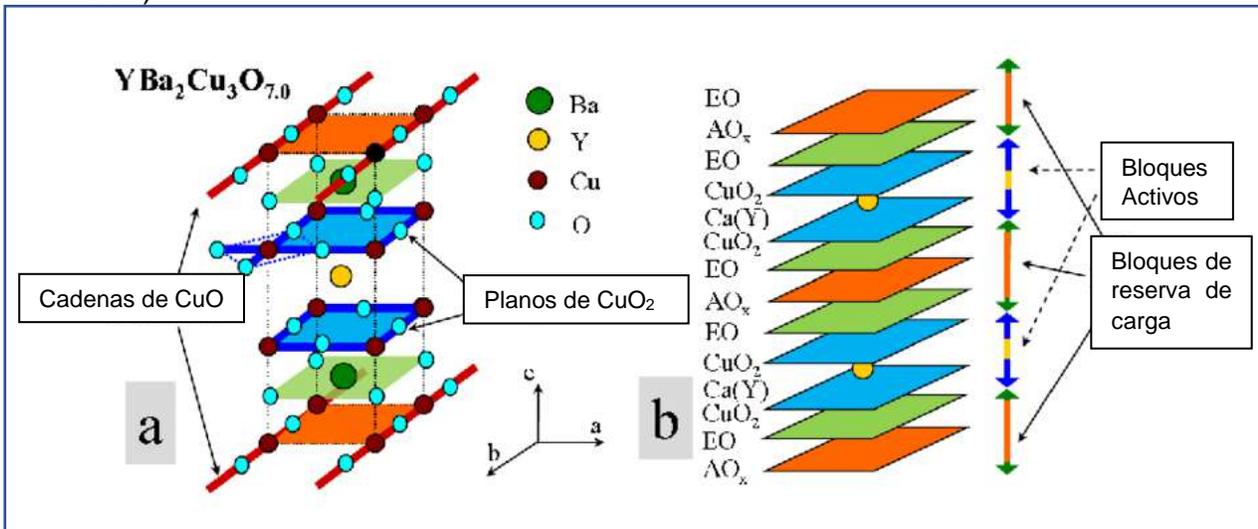


Figura 10: a) Orden de apilamiento de las capas que forman parte de la estructura de YBCO b) Apilamiento de las capas en vista de bloques. (Hott & Wolf, 2015)

Desde el descubrimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en 1987, los investigadores han intentado ajustar la temperatura crítica de este compuesto hacia arriba mediante el dopaje del sitio de Itrio con varios elementos. Se han probado cationes divalentes (Mg, Ca, Sr, Ba) y cationes monovalentes (Na, K, Rb, Cs), junto con todos los elementos de tierras raras. Pero, sólo se han reportado ligeras mejoras - aparentemente porque el sitio sólo estaba "dopado". Una mezcla exacta de 50-50 de Itrio y una tierra rara pesada se ha encontrado que mejora significativamente la temperatura crítica.

Algunas tierras raras como Ce y Tb prefieren un sitio tetravalente. Otros como Yb requieren más Cu, lo que altera la estructura 1212C. Además, las estructuras tetragonales 1-2-3 son generalmente semiconductoras. Por lo tanto, se colocan restricciones en qué combinaciones se pueden intentar. Entre las tierras raras pesadas que son compatibles y producen una celosía ortorrómbica, una mezcla exacta de 50-50 de Itrio y Lutecio produjo los mejores resultados arrojando un T_c de 106K. El lutecio es el más pesado de las tierras raras.

En *Figura 11* se muestra una gráfica donde se representa la resistividad del YBCO impurificado con Lutecio. La mejora es de solo 13 grados, pero la transición es más nítida. Una pequeña cantidad de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (normal) que se formó como una fase minoritaria se puede ver cerca de 91K en ambas parcelas.

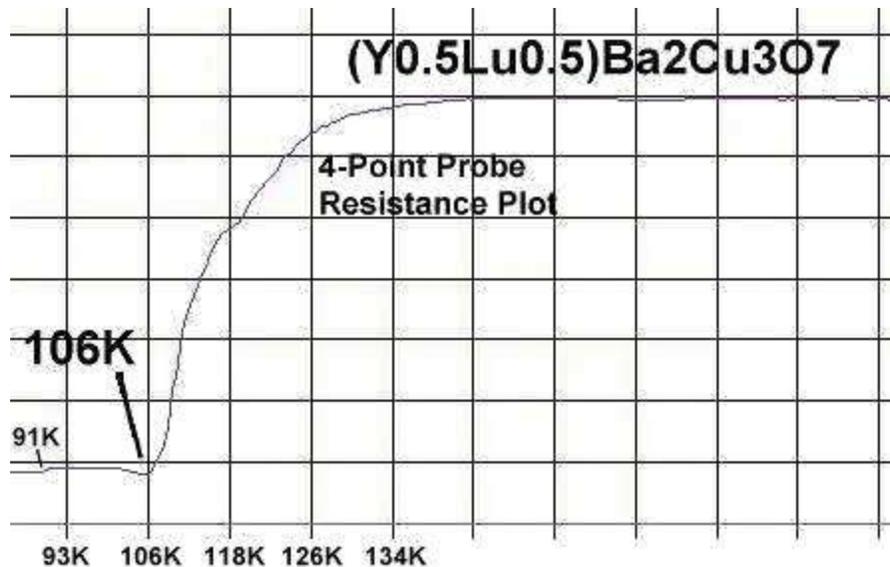


Figura 11: Cambio en la temperatura crítica de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ impurificado con Lutecio. (Eck, 2019)

Gadolinio en combinación con Itrio también aumentó la temperatura crítica, pero sólo en unos 4 grados, como se muestra en la *Figura 12*. (Eck, 2019)

Los productos basados en superconductores son amigables con el medio ambiente, en comparación con sus homólogos convencionales. Ellos no generan gases de efecto invernadero y se enfrían con nitrógeno líquido, el cual es no inflamable (el nitrógeno compone el 80% de nuestra atmósfera), en comparación con los refrigerantes convencionales de petróleo o freones que son inflamables y tóxicos. También, los dispositivos basados en superconductores son típicamente al menos un 50% más pequeños y ligeros que las unidades convencionales equivalentes, lo cual se traduce en incentivos económicos y facilidad de maniobra e instalación. Estos beneficios han dado lugar al desarrollo continuo de muchas nuevas aplicaciones en los siguientes sectores

Energía Eléctrica: Los HTS permiten una variedad de aplicaciones relacionadas con

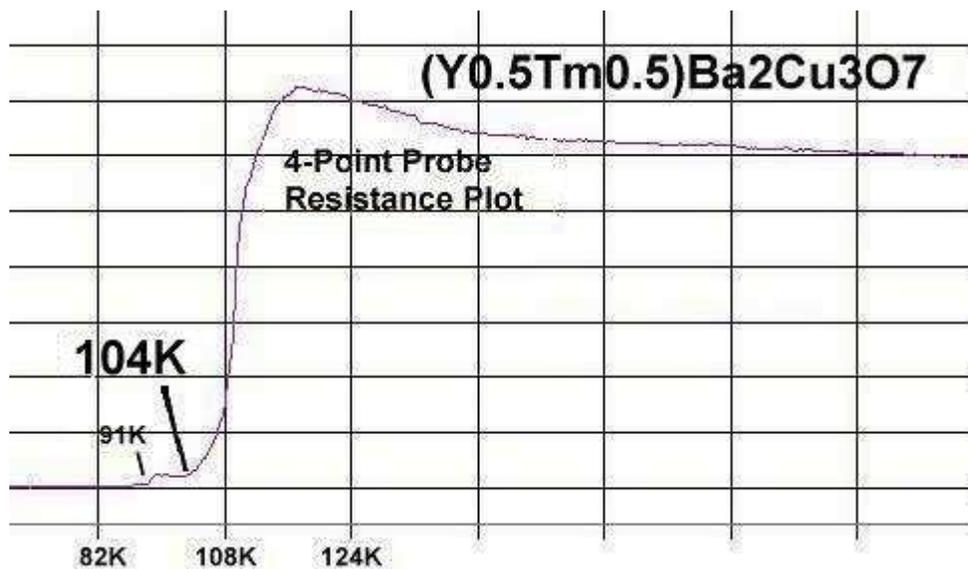


Figura 12: Cambio en la temperatura crítica de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ impurificado con Tulio. (Eck, 2019)

la pesada carga de infraestructura de energía eléctrica, como, por ejemplo: generadores, transformadores, cables subterráneos, condensadores síncronos y limitadores de corriente. La alta densidad de corriente y la eficiencia eléctrica de los cables superconductores permiten la fabricación de dispositivos muy compactos, lo que los hace más fiables, eficientes, y medioambientalmente adecuados.

Transporte: El movimiento rápido y eficiente de personas y mercancías, por tierra y por mar, plantea importantes cambios logísticos. Los superconductores permiten una nueva generación de tecnologías de transporte, incluidos los sistemas de propulsión de buques, trenes de levitación magnética (Maglevs), y transformadores de tracción ferroviaria.

Biomedicina: Los HTS permiten la creación de equipos MRI y RMN más compactos, menos costosos y con calidad de imagen superiores. Además, las nuevas técnicas de magneto encefalografía (MEG), imagen de medida magnética (MSI) y Magneto-Cardiología (MCG), permite un diagnóstico no invasivo de la funcionalidad del cerebro y el corazón.

Industria: Los grandes motores de potencia superiores a 1000 HP consumen el 25% de toda la electricidad generada en los Estados Unidos. Por el contrario, los motores basados en HTS pueden reducir sustancialmente este consumo, representado principalmente en pérdidas eléctricas. También están los electroimanes para el saneamiento de aguas, purificación de materiales y procesamiento industrial, los cuales en la actualidad se encuentran en fase de demostración.

Electrónica y Comunicaciones: En la última década, los filtros basados en HTS han entrado en uso generalizado en los sistemas de comunicaciones celulares. Estos mejoran la relación señal-ruido, lo que permite un servicio fiable, con menos torres de telefonía celular. A medida que el mundo cambia de lo analógico a las comunicaciones digitales, chips basados en materiales LTS ofrecen adelantos en el rendimiento de muchas aplicaciones comerciales y militares.

3. Metodología

3.1 Reacción en estado sólido

Para la reacción en estado sólido se utilizaron los elementos que se muestran en la *Tabla 2*:

Tabla 2 Lista de elementos para la fabricación del superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Elemento	Nombre	Numero atómico	Masa atómica (gr/mol)
Y	Itrio	39	88.905
Ba	Bario	56	137.327
Cu	Cobre	29	63.546
O	Oxígeno	8	15.9994
Mg	Magnesio	12	24.3050

Para la preparación de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se usaron polvos de alta pureza (99,99%) de Y_2O_3 , $BaCO_3$ y CuO como materiales de partida. Las cantidades adecuadas de estos polvos en la relación catiónica Y: Ba: Cu = 1: 2: 3 se deben pesar y se mezclan completamente para molerlo y crear una mezcla homogénea, como se explica a continuación.

La ruta de reacción de estado sólido que implica mezcla, calcinaciones y sinterización es el método más ampliamente utilizado para la síntesis de materiales superconductores cerámicos a partir de una mezcla de materiales sólidos como óxidos, carbonato, etc. Los polvos que reaccionaron, fueron de alta pureza, en una relación estequiométrica adecuada y fueron pesados previamente para preparar materiales superconductores.

Para la formación de fases de alta T_c , se ha encontrado que los parámetros de tratamiento térmico como la velocidad de calentamiento, el tiempo de recocido y la velocidad de enfriamiento juegan un papel vital.

El YBCO ha recuperado interés ya que retiene la superconductividad bajo grandes campos magnéticos en comparación con la otra clase de superconductores. (Ud et al., 2018)

Un mortero de ágata y un molino de pestillo o bola fue empleado para el proceso de molienda ya que entrega como resultado un polvo con la calidad que se requiere para obtener el material superconductor.

Los polvos sólidos se calcinaron en un horno de muflas en el rango de temperatura de 800°C a 950°C durante varias horas. Por lo general, se usa un material contenedor adecuado (crisol o bote, metales nobles, platino y oro) (Obsérvese *Tabla 3* para más ejemplos).

Tabla 3: *Contenedores para muestras de materiales con sus respectivas temperaturas máximas de trabajo.* (Dann, 2000)

Contenedor	Máxima Temperatura (°C)	Punto de Fusión
Cristal de Borosilicato	515	820
Tubo de oro	1013	1063
Sílice	1405	1853
Platino	1719	1769
Alúmina	1900	2072
Circonio	2000	2700
Magnesia	2400	2852

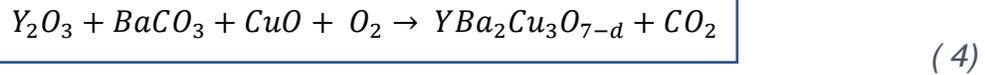
Temperatura nominal de trabajo para un contenedor vacío; la temperatura nominal de trabajo dependerá de la muestra
--

El polvo se enfrió, se volvió a moler y se calcinó nuevamente. Este proceso se repitió varias veces para obtener materiales homogéneos. En caso de haber encontrado partículas de color verdoso se habría considerado como una señal de que el material **no es superconductor y presenta en su integridad óxidos de cobre que no son deseados** y se debería volver a calcinarse hasta tener un polvo de color negro.

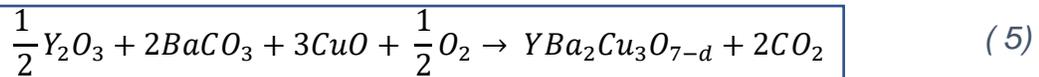
Los polvos negros se compactaron posteriormente a gránulos y se sinterizaron a temperatura más elevada durante un período prolongado. La temperatura final y la duración de la sinterización pueden variar según la naturaleza y las propiedades de la muestra en preparación. El entorno de sinterización, como la temperatura, el

tiempo de recocido y la velocidad de enfriamiento, juegan un papel muy importante para obtener buenos materiales superconductores de alta T_c. (Kumar, 2018)

El proceso se repitió varias veces. La repetición del proceso de calcinación aseguró la eliminación completa de CO₂ por la reacción.



Sin embargo, esta no se encuentra balanceada. Haciendo las correcciones pertinentes, quedaría de la siguiente forma.



Una muestra de material superconductor basado en $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ fue realizado con diferentes cantidades de oxígeno en su composición, la siguiente tabla muestra la importancia del control que se debe tomar sobre este elemento al realizar el material por reacción en estado sólido.

Tabla 4: Temperatura crítica de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{20x}$ fabricado con diferentes cantidades de oxígeno. (Braunisch et al., 1993)

Muestra	x	T_c
1	8.182	84
2	8.220	81
3	8.189	83.5
4	8.186	87
5	8.178	91
6	8.169	93

Se utilizó como base el proceso de sinterización S3 de C. Tabares-Muñoz, se observa en la *Tabla 4*. Se colocó la mezcla de los reactivos pilotos en un recipiente de alúmina para introducirlos en un horno eléctrico a una temperatura de 910 °C por un tiempo continuo de 11 horas realizando la primera sinterización y proseguir con los siguientes procesos hasta haber completado los horarios establecidos en un inicio. (Mendoza & Tabares, 2000)

Se seleccionó el proceso (S3) de C. Tabares-Muñoz, ya que indica por espectrograma de rayos X, que se obtiene un mejor estado homogeneidad del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Tiene un tiempo de sinterizado total de 48 horas por lo que se tomará esa referencia como media para la producción de las arandelas, así como la temperatura. En la *Tabla 5* se muestran con mayor detalle los tiempos de sinterizado usados en la experimentación. Sin embargo, para este trabajo se omitió la oxigenación del material debido a que aumenta considerablemente el costo de la obtención del material.

Tabla 5: sinterización S3 de Tabares Muñoz (Mendoza & Tabares, 2000)

Número de sinterización	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento de oxigenación (°C)	Tiempo (h)
1	940	9	-	-
2	905	10	360	4
3	920	10	450	4
4	940	9	-	-
5	945	3	-	-

Observando la *Tabla 5*, antes de que la sinterización número 4 fuera llevada a cabo, fue necesario realizar el proceso de impurificación ya que como el magnesio tiene un bajo punto de fusión, era recomendable que este se encuentre dentro del proceso el menor tiempo posible.

La mecánica en la que se llevó a cabo la impurificación fue la siguiente:

1. Compuesto formado únicamente por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
2. Impurificación con magnesio al 1% de la masa total usando reactivo MgO .
3. Impurificación con magnesio al 1% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
4. Impurificación con magnesio al 1% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.
5. Impurificación con magnesio al 2% de la masa total usando reactivo MgO .
6. Impurificación con magnesio al 2% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
7. Impurificación con magnesio al 0.5% de la masa total usando reactivo MgO .
8. Impurificación con magnesio al 0.5% de la masa equivalente de Y_2O_3 .

9. Impurificación con magnesio al 0.5% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.
10. Impurificación con magnesio al 0.25% de la masa total usando reactivo MgO.
11. Impurificación con magnesio al 0.25% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
12. Impurificación con magnesio al 0.25% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.

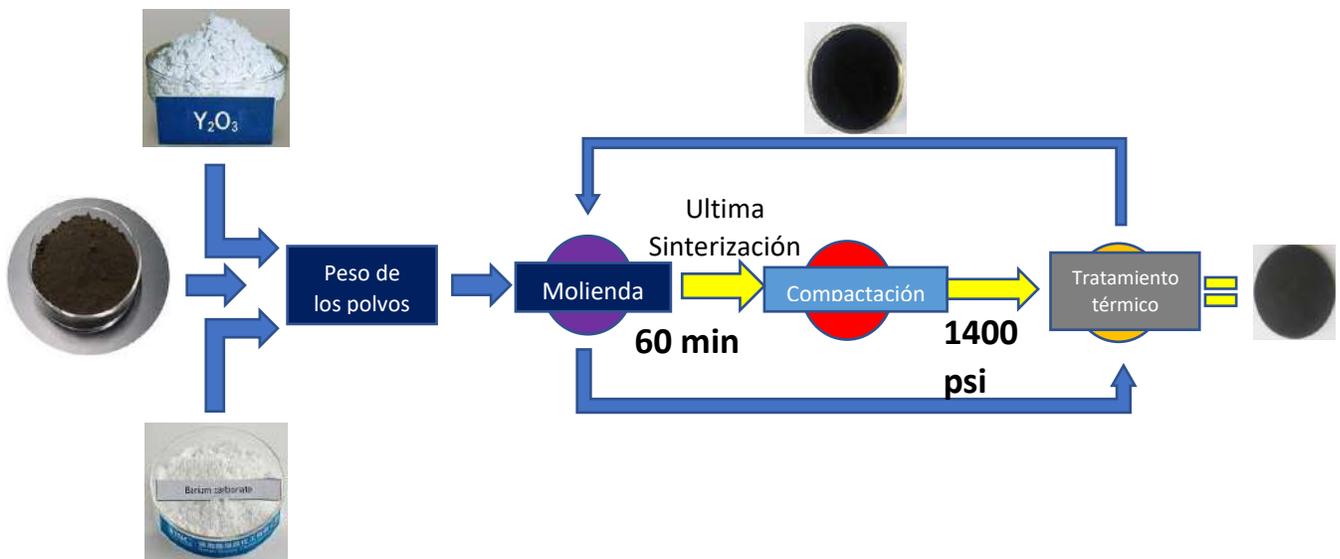


Figura 13: Diagrama que muestra la metodología usada para crear la síntesis de material superconductor basado en el trabajo de Tabares Muñoz.

El diagrama de la *Figura 13* es una representación gráfica de cómo fue llevado a cabo el proceso de reacción en estado sólido. Hasta la última sinterización, donde los polvos fueron llevados a una prensa hidráulica para poder ser comprimidos al tamaño de una pastilla.

Los polvos fueron prensados a una presión de 1400 psi en un dado para compresión de $\frac{1}{2}$ " por un tiempo de 10 minutos, ya que como sugieren los estudios de Marconi, Lung y Pop (2013) "Al aplicar la presión axial, la calidad del acoplamiento intergranular cambia, debido a la alineación del grano (o grado de textura) y defectos microestructurales". Por lo que favorece la fase superconductor.

Después de haber sido comprimidos los polvos, estos pasaron a su última etapa de sinterización, donde por 3 horas a 945 °C reaccionaron para dar como resultado el superconductor final.

3.2 Depósito de películas por láser pulsado

La deposición por láser pulsado (PLD) ha ganado mucha atención en los últimos años por su facilidad de uso y éxito en el depósito de materiales de estequiometría compleja. PLD fue la primera técnica utilizada para depositar con éxito una película delgada superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Desde entonces, el PLD ha depositado con éxito muchos materiales que normalmente son difíciles de depositar por otros métodos, especialmente los óxidos de elementos múltiples. (Chrisey & Hubler, 2014)

La técnica de ablación láser o depósito de películas delgadas con láser pulsado, es un proceso para obtener películas delgadas de diversos materiales. El PLD ha cobrado cierto auge apenas en los últimos años, a pesar de que es un experimento técnicamente simple. El PLD nace a raíz de los experimentos relacionados con la interacción entre la radiación láser y la materia que se hicieron durante al desarrollo de los láseres mismos. En 1965 Smith y Turner publican un primer trabajo de lo que ahora llamamos PLD. En un principio, se empieza a desarrollar la técnica como búsqueda de una aplicación más de los láseres pulsados y no por el interés de obtener un tipo de película en particular. Con el tiempo, al irse definiendo claramente las ventajas y desventajas del PLD, se descubre su verdadero potencial dentro de la ciencia de materiales. Sin embargo, el PLD cobra auge hasta que reconoce como

una de las mejores opciones para fabricar películas superconductoras de alta T_c . Aún ahora, es en los laboratorios de óptica, con diferentes fuentes de luz láser, donde se puede montar fácilmente el experimento. Dentro de una cámara de vacío se colocan un blanco del material de interés y el sustrato sobre el que se quiere depositar la película. La luz intensa de un láser pulsado (del orden de entre 10^8 Wcm^{-2} a 10^{10} Wcm^{-2}), al enfocarse sobre el blanco, proporciona la energía para la evaporación. Se produce un plasma que emite luz en muchas frecuencias (pluma). Los átomos, iones y moléculas que forman parte del plasma se condensan sobre el sustrato depositando la película. Dentro de la cámara se necesita mantener presiones bajas para no ofrecer obstáculo al material desprendido en su camino al sustrato. Además, en algunos casos la presencia de gases en la cámara puede contaminar la composición de la película. Sin embargo, para ciertos óxidos es conveniente trabajar con una atmósfera tenue de oxígeno, que evita la reducción del material y conserva mejor la relación adecuada entre los distintos elementos químicos. (Diamant, 1998)

La *Figura 14* muestra un diagrama esquemático de un aparato de deposición láser pulsado. Para evitar la interacción con la atmósfera ambiental, tanto el objetivo como el sustrato se colocan en una cámara de vacío. El rayo láser pulsado enfocado entra en la cámara a través de una ventana adecuada. Generalmente se utilizan algunos dispositivos para controlar la presión, insertar un gas, calentar el sustrato o controlar la temperatura del sustrato. Sin embargo, para la fabricación de estas películas no se insertó ningún tipo de gas; esto con la intención de observar la mecánica en la que el depósito se lleva a cabo en las condiciones mencionadas posteriormente. (Pou et al., 2010)

El objetivo YBCO es alcanzado por un haz de luz láser intenso convergente. El tamaño y la forma del penacho brillante también dependen de la calidad de la película.

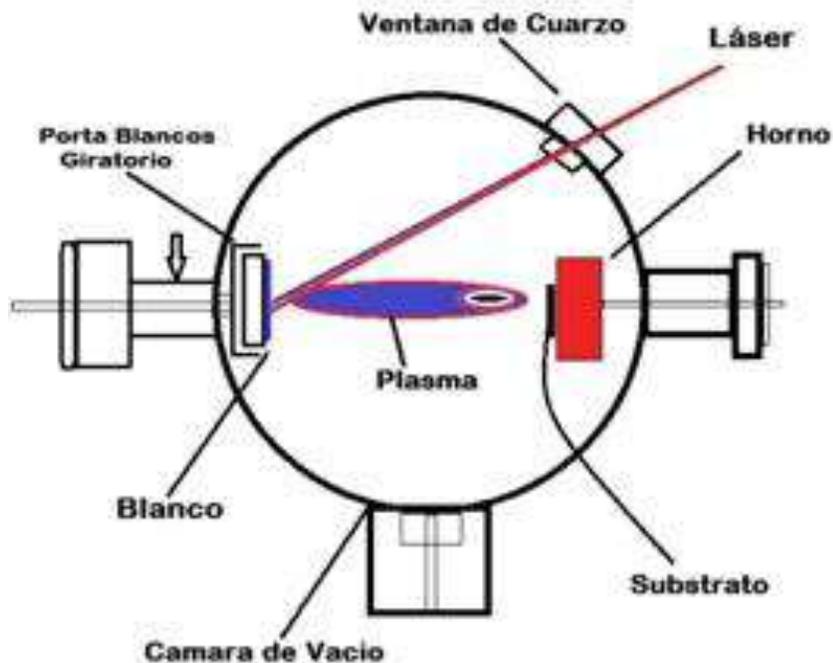


Figura 14: Diagrama esquemático de un aparato de deposición láser pulsado. (Duque, 2015)

Las características del depósito fueron las siguientes.

- El tipo de instrumento utilizado fue un láser Quanta-Ray Nd: YAG
- La muestra se ubicó a 20 mm del sustrato
- El depósito se realizó en un sustrato de silicio
- La longitud de onda utilizada fue de 700 nm
- Dentro de la cámara hubo un vacío de 10^{-3} Torr

3.3 Pruebas de efecto Meissner

El efecto Meissner es la facultad de algunos materiales de repeler las líneas de flujo que son emanadas por alguna fuente electromagnética. Se produce cuando un material es enfriado por debajo de su temperatura crítica. Los materiales que

presentan este efecto también presentan un estado superconductor. La superconductividad o estado superconductor es aquel en el que cualquier tipo de material, conductores o aislantes, sufren un cambio en su resistividad la cual se iguala a cero y permite el libre flujo de energía a través de todo el volumen del material. (Amador & Guadarrama, 2016)

Para ello fue necesario llevar la temperatura del material superconductor por debajo de su temperatura crítica (para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es aproximadamente 92 K). Al postrar un imán sobre la pastilla (como se muestra en la *Figura 15*) y que no sobrepase el campo crítico del superconductor como se mencionó anteriormente, este flotará debido a la repulsión de los campos magnéticos debido a la naturaleza del fenómeno diamagnético.

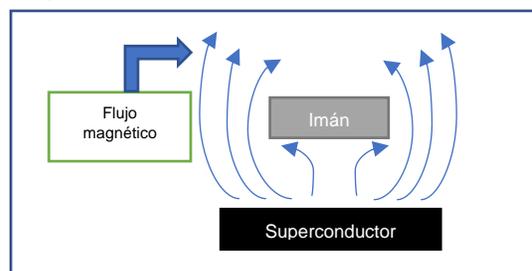


Figura 15: Efecto Meissner sobre un imán de neodimio.

Como recipiente para contener el nitrógeno líquido se usó nieve seca hueca para poder contener las bajas temperaturas y aislar al material lo mayormente posible para evitar la evaporación del nitrógeno.

Se usó un termómetro electrónico como el que se muestra en la *Figura 16* para verificar que la temperatura a la que se encuentra el material sea la correcta.



Figura 16: *Termómetro digital que muestra la temperatura a la que se realizaron las pruebas de efecto Meissner.*

Como es visible en la Figura 16, la temperatura a la que llega el nitrógeno líquido es de $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ este termómetro se encuentra incrustado por debajo del recipiente de nieve seca para llegar justo por debajo de la muestra y obtener una información más precisa sobre la temperatura a la que se encuentra esta.

Este dispositivo requiere ser energizado a una conexión básica de 127 volts. Del mismo, uno de los cables está destinado al propósito que se describió arriba.

3.4 Caracterización Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo.

El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman, físico indio que descubrió el efecto que lleva su nombre, consistente en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

(6)

El procedimiento de medición es el siguiente: un haz de luz monocromático, de frecuencia ν_0 , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares. Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula a un estado excitado virtual, luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto de la inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido (según la ecuación 6).

Las muestras sólidas pueden examinarse bien convirtiendo la muestra en polvo fino y situándola sobre un pequeño contenedor, o bien situando la muestra directamente sobre un soporte.

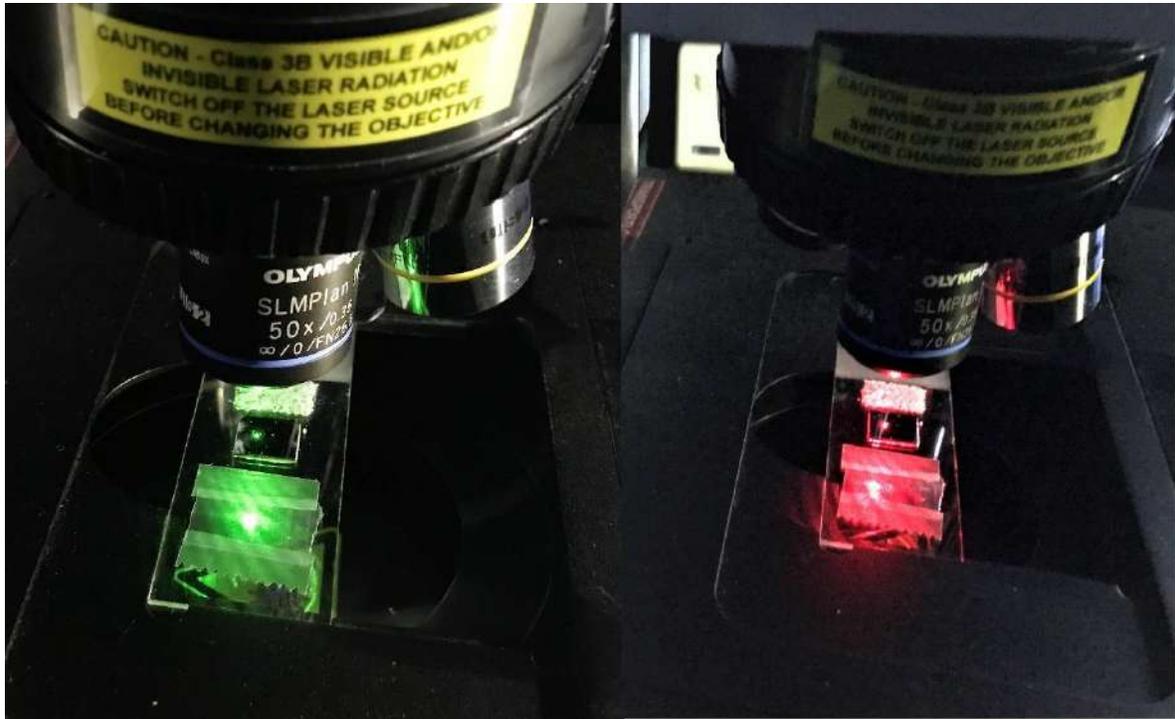


Figura 17: *Microscopio perteneciente a un equipo de medición Raman. (Centro de Investigación en Materiales Avanzados [CIMA], s.f.)*

En general, y como ya hemos comentado, la previa preparación de las muestras en este tipo de espectroscopía es casi nula, lo cual lo hace una ventaja importante frente a otras técnicas espectroscópicas. (Otero, 2015)

Las muestras fueron inicialmente medidas con láser de baja intensidad (rojo). El cual arrojó resultados no deseados ya que la intensidad con la que se midió no fue suficiente. Para ello, se decidió usar un láser de mayor intensidad y se optó por usar láser azul, el cual, arrojó resultados de mejor calidad. Sin embargo, se decidió probar de igual manera el láser verde para hacer una comparativa de los resultados. El resultado final fue que el láser azul es el más óptimo para el análisis de resultados de espectroscopía Raman para este tipo de material ya que el láser verde arrojaba resultados con una gran cantidad de ruido.

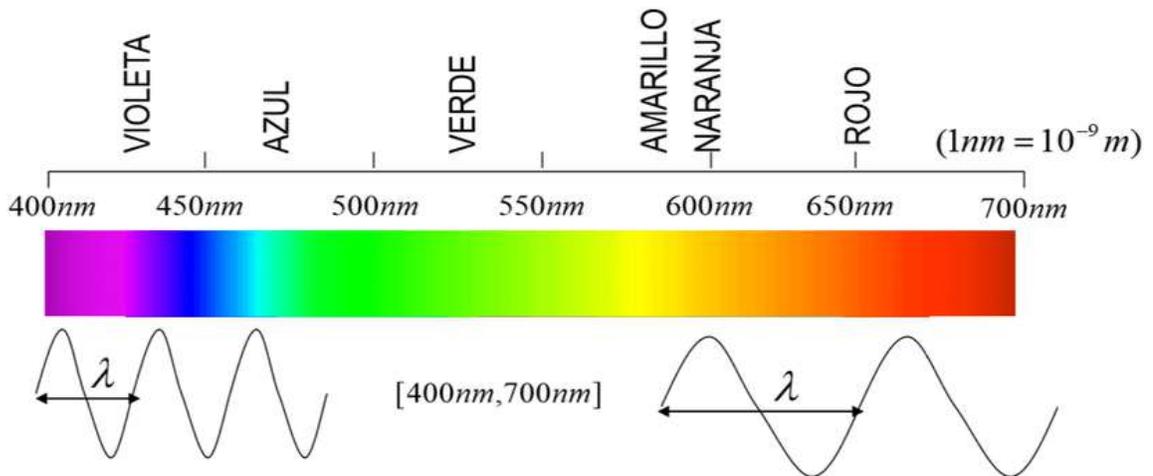


Figura 18: Longitudes de onda pertenecientes al espectro de luz visible. (Becerra, 2019)

El color del láser es un indicador de la potencia que se está haciendo incidir sobre la muestra. Un color de laser rojo indica una baja potencia de luz, mientras que entre más cerca se encuentre del ultravioleta más fuerte es la intensidad del láser. En la *Figura 18* se puede apreciar que las longitudes de onda son más amplias cuando se acercan al espectro correspondiente al color rojo.

3.5 Difracción de rayos X

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ($X \sim 1.5 \text{ \AA}$) de magnitud muy parecida al

espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos Å). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libres de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante de la DRX es que no requiere ningún proceso previo de preparación de muestras para ser analizadas. (González, 2002)

Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí. Sin embargo, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente como se presenta en la *Figura 19*. Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg. La probabilidad de que la interferencia sea constructiva sería muy pequeña, si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados de forma regular y repetitiva.

El difractómetro de rayos X tiene un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector que se conoce como geometría Bragg-Brentano que se muestra en la Figura 20, la cual está construida en torno a un goniómetro de radio fijo.

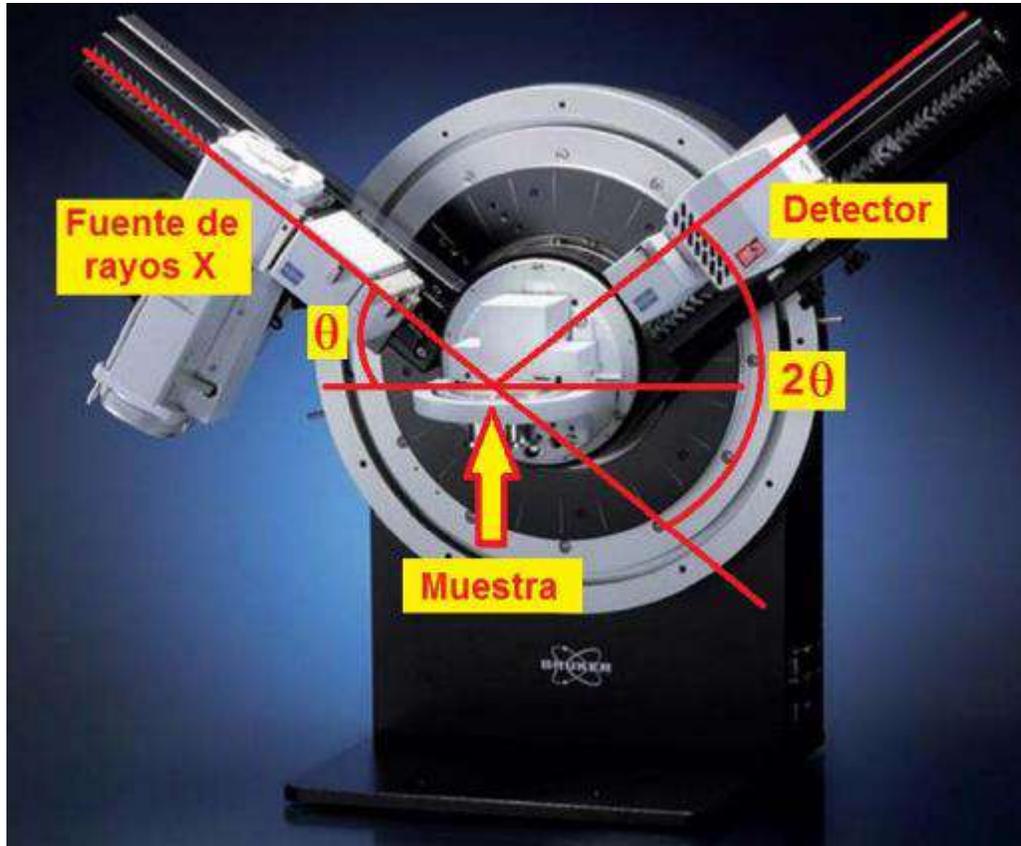


Figura 19: Difractómetro de rayos X para el análisis de muestras. Véase que el detector corresponde al doble del ángulo de la fuente de rayos X. (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica [IPICyT]. s.f.)

El haz de rayos X procedente del foco lineal del tubo incide sobre la muestra plana, situada en el eje del goniómetro y una rendija situada sobre el círculo del goniómetro reenfoca el haz de rayos X difractado por la muestra dirigiéndolo hacia el detector, registrando la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg (2θ). (Rivera, 2016)

3.6 Medición de resistencia-temperatura

El método de cuatro puntas conocido también como el método de kelvin, es el más comúnmente utilizado para la medición de resistividad en materiales superconductores, existen varias formas de aplicarlo dependiendo de la aplicación, esta puede combinarse con algunas técnicas para obtener diferentes parámetros o bien hacer mejora del método, también puede ajustarse a la morfología al tamaño de la muestra y obtener resultados más concretos.

3.7 SEM

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. A medida que el rayo barre punto a punto una región de la muestra, la intensidad asociada con la emisión de ES de cada punto le permite construir una imagen 2D de la superficie. La correlación entre el contraste observado y la topografía se debe a que: a) los ES provienen principalmente de una profundidad no mayor a 20 nm, b) no hay cambios muy grandes de intensidad si hay variaciones en "n" número atómico Z, y c) la emisión

de combustible ES dependiendo del ángulo entre el haz y la superficie de la muestra. Si bien esto hace que la interpretación de las imágenes obtenidas sea generalmente intuitiva, en algunas circunstancias es necesario interpretar los resultados con sensatez. (Pineda, 2011)

Una de las ventajas de la microscopía electrónica es la profundidad de campo responsable del efecto 3D en algunas micrografías, ya que es posible enfocar simultáneamente partes de una muestra con diferentes profundidades. Por otro lado, existen diferentes situaciones en las que no es factible obtener imágenes de buena calidad. Por ejemplo, si la muestra es magnética, no será posible enfocar la superficie porque el campo magnético dispersa los electrones. (Crivillero & Guimpel Julio, 2019)

4. Resultados

4.1 Síntesis y caracterización de las muestras

La fabricación de los targets se realizó en dos tandas. Las primeras 6 pastillas fueron realizadas bajo las condiciones mencionadas anteriormente con base en la investigación de Tabares Muñoz (*Tabla 6*).

La elaboración de las pastillas tomó un tiempo total de 3 meses debido a retrasos en los laboratorios.

La mecánica de impurificación de las pastillas se llevó a cabo de la siguiente forma:

Observando la *Tabla 6*, antes de que la sinterización número 4 fuera llevada a cabo, fue necesario realizar el proceso de impurificación ya que como el magnesio tiene un bajo punto de fusión, era recomendable que este se encuentre dentro del proceso el menor tiempo posible.

La mecánica en la que se llevó a cabo la primera tanda de YBCO impurificado fue la siguiente:

1. Compuesto formado únicamente por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
2. Impurificación con magnesio al 1% de la masa total usando reactivo MgO .
3. Impurificación con magnesio al 1% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
4. Impurificación con magnesio al 1% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.
5. Impurificación con magnesio al 2% de la masa total usando reactivo MgO .
6. Impurificación con magnesio al 2% de la masa equivalente de Y_2O_3 .

La primera pastilla, la cual se considera como base, es de material superconductor ya conocido como YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Esto con la finalidad de determinar las condiciones de reacción de los targets que se realizarían posteriormente.

Las condiciones fueron las mostradas en la *Tabla 6*.

Tabla 6: *Tiempos de sinterización del material superconductor basados en la metodología de Tabares Muñoz.*

Número de sinterización	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento de oxigenación (°C)	Tiempo (h)
1	940	9	-	-
2	905	10	360	4
3	920	10	450	4
4	940	9	-	-
5	945	3	-	-

La cantidad polvos de reacción con respecto a la estequiometría $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ fue medida con respecto al peso de cada uno de los reactivos utilizados.

Es de extremo cuidado tener la cantidad exacta de reactivos mezclados ya que estos, si no se mezclan en la relación exacta, es probable que no presente fenómenos de superconductividad al formarse durante la síntesis una estructura cristalina deseada.

Como se mencionaba anteriormente, la estructura cristalina es una de las características más importantes de los superconductores. Es por ello que se deben respetar la estequiometría marcada.

La cantidad de óxido de itrio representado como porcentaje equivale a un 15.1294% del peso total del target. Esto únicamente es válido para la muestra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ donde la estequiometría se respeta al pie de la letra. Ya que en las demás muestras un pequeño porcentaje de este reactivo es sustituido por óxido de magnesio para realizar la mecánica de impurificación.

El carbonato de bario al ser un reactivo más complejo, es necesario eliminar por completo el carbono y parte del oxígeno para que no formen parte de la estequiometría. Esto se logró gracias a las temperaturas de reacción establecidas desde un inicio. Este reactivo representa un 52.8914% de la masa total del material superconductor.

Al momento de pesar el óxido de cobre, al ser un reactivo de alta densidad, este representa, con respecto al volumen, una parte pequeña de del total del volumen del superconductor. Este reactivo equivale al 31.9797% del total de la masa del superconductor.

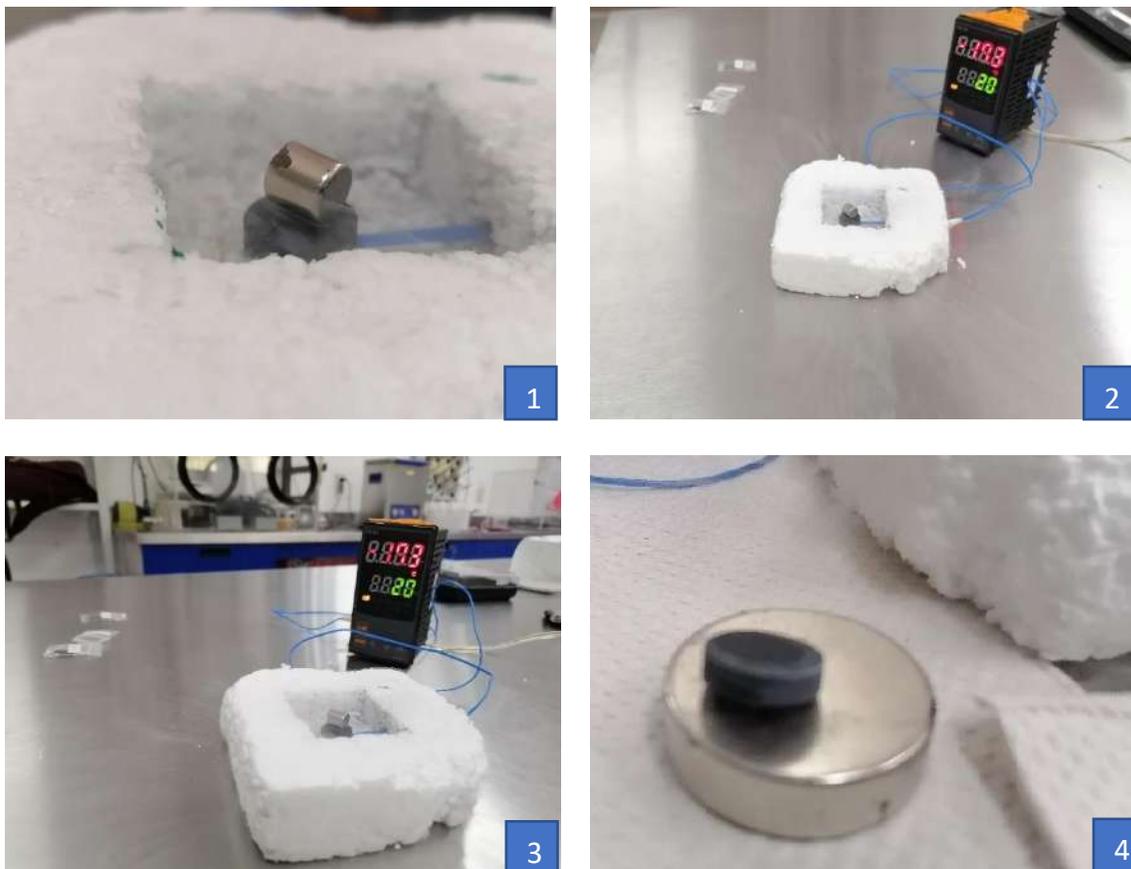


Figura 20: Efecto Meissner sobre un imán de neodimio. El superconductor fu enfriado con nitrógeno líquido a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual es por debajo de su temperatura crítica. el superconductor pudo, incluso soportar su propio peso sobre un magneto de 1 Tesla.

Las pruebas de efecto Meissner que se muestran en la *Figura 20*, a la primera síntesis de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dieron positivo. Como se puede observar en la imagen, la muestra fue llevada por debajo de su temperatura crítica usando nitrógeno líquido a una temperatura de -173°C lo cual fue suficiente para que la muestra evidenciara sus características superconductoras. Esto a través de la repulsión de campo magnético de un imán de neodimio, el cual permaneció flotando sobre este por un tiempo considerable.

A la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar se le realizaron pruebas de espectroscopía Raman para examinar más a detalle sus características y comparar con estudios previos los modos vibracionales que se presentan en el espectro.

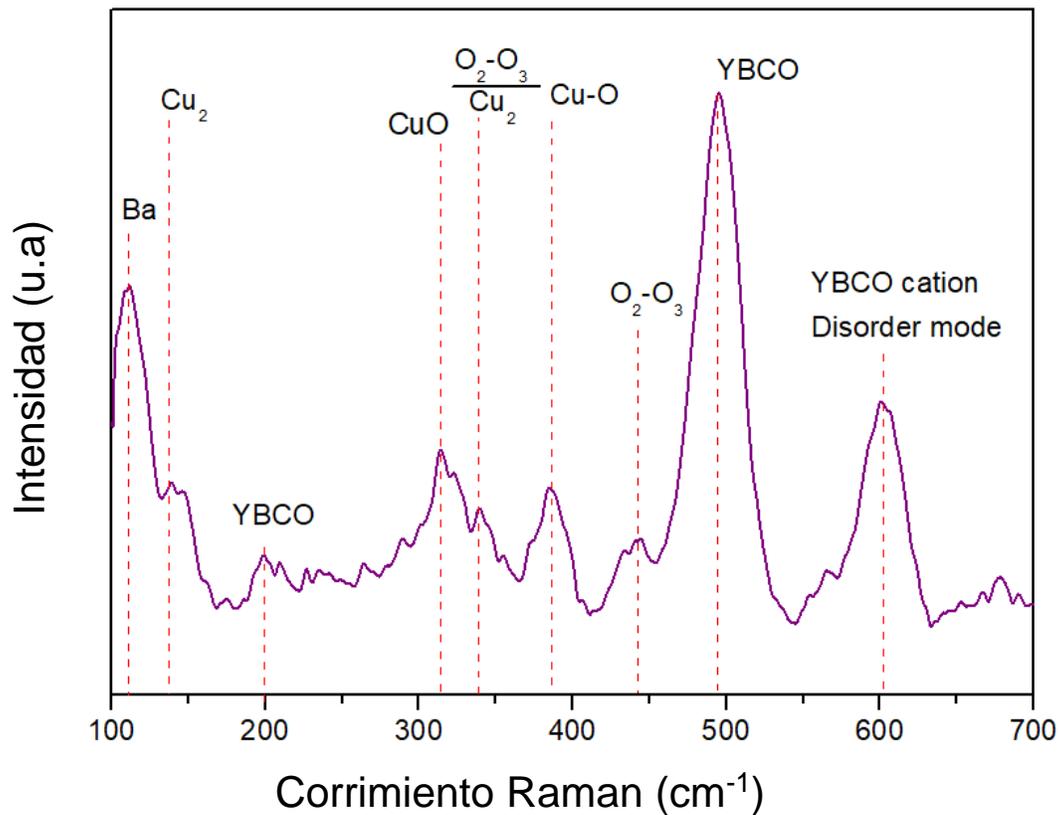


Figura 21: Espectroscopía Raman del material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar.

En el espectro Raman de la *Figura 21* es posible apreciar algunos de los modos vibracionales característicos del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar.

Uno de los modos característicos más importantes se encuentra en aproximadamente 498 cm^{-1} . Donde se puede apreciar que es uno de los modos con mayor intensidad en lo que respecta al espectro. Este modo vibracional se atribuye al compuesto en general ya que todos los elementos que se encuentran en la muestra provocan la intensidad de este modo en conjunto.

El modo vibracional que se encuentra en aproximadamente 602 cm^{-1} es llamado “*YBCO cation disorder mode*” que en español significa “*modo de desorden catiónico del YBCO*”. Corresponde al desorden catiónico provocado por las valencias de los elementos utilizados, debido a que la gran mayoría cuenta con una valencia +3. Esto provoca que la carga de la muestra esté desbalanceada y se produzca este desorden dentro del mismo.

Un modo vibracional cuya intensidad es casi equiparable a la del compuesto YBCO es el del Bario. Este modo vibracional se observa aproximadamente a 110 cm^{-1} y también se puede observar en estudios previos de este compuesto.

Esto es evidencia que los resultados obtenidos demuestran la fiabilidad del proceso de sinterización de Tabares Muñoz. Por lo que desde ese momento se empezó la síntesis de las demás muestras.

Las pastillas que prosiguieron a la síntesis de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fueron impurificadas con magnesio en diferentes configuraciones. La impurificación se llevó a cabo de la siguiente forma.

1. Compuesto formado únicamente por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
2. Impurificación con magnesio al 1% de la masa total usando reactivo MgO.
3. Impurificación con magnesio al 1% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
4. Impurificación con magnesio al 1% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.
5. Impurificación con magnesio al 2% de la masa total usando reactivo MgO.
6. Impurificación con magnesio al 2% de la masa equivalente de Y_2O_3 .

A cada pastilla se le realizaron pruebas de efecto Meissner para determinar si presentaban características superconductoras. Los resultados se muestran en la *Tabla 7*.

Tabla 7: Resultados de las pruebas de efecto Meissner a la primera tanda de síntesis de material superconductor basados en YBCO.

Muestra	Muestra características superconductoras
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	si
YBCO 1% m _{tot} Mg	no
YBCO 1% m _{Y₂O₃} Mg	no
YBCO 1% Atom _Y Mg	si
YBCO 2% m _{tot} Mg	si
YBCO 2% m _{Y₂O₃} Mg	no

La segunda tanda de material superconductor impurificado que prosiguió a la anterior manteniendo las mismas condiciones de fabricación fue la siguiente:

1. Impurificación con magnesio al 0.5% de la masa total usando reactivo MgO.
2. Impurificación con magnesio al 0.5% de la masa equivalente de Y₂O₃.
3. Impurificación con magnesio al 0.5% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.
4. Impurificación con magnesio al 0.25% de la masa total usando reactivo MgO.
5. Impurificación con magnesio al 0.25% de la masa equivalente de Y₂O₃.
Impurificación con magnesio al 0.25% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.

A estas muestras se les realizaron pruebas de espectroscopía Raman para poder analizar los resultados con mayor enfoque. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la *Figura 22*:

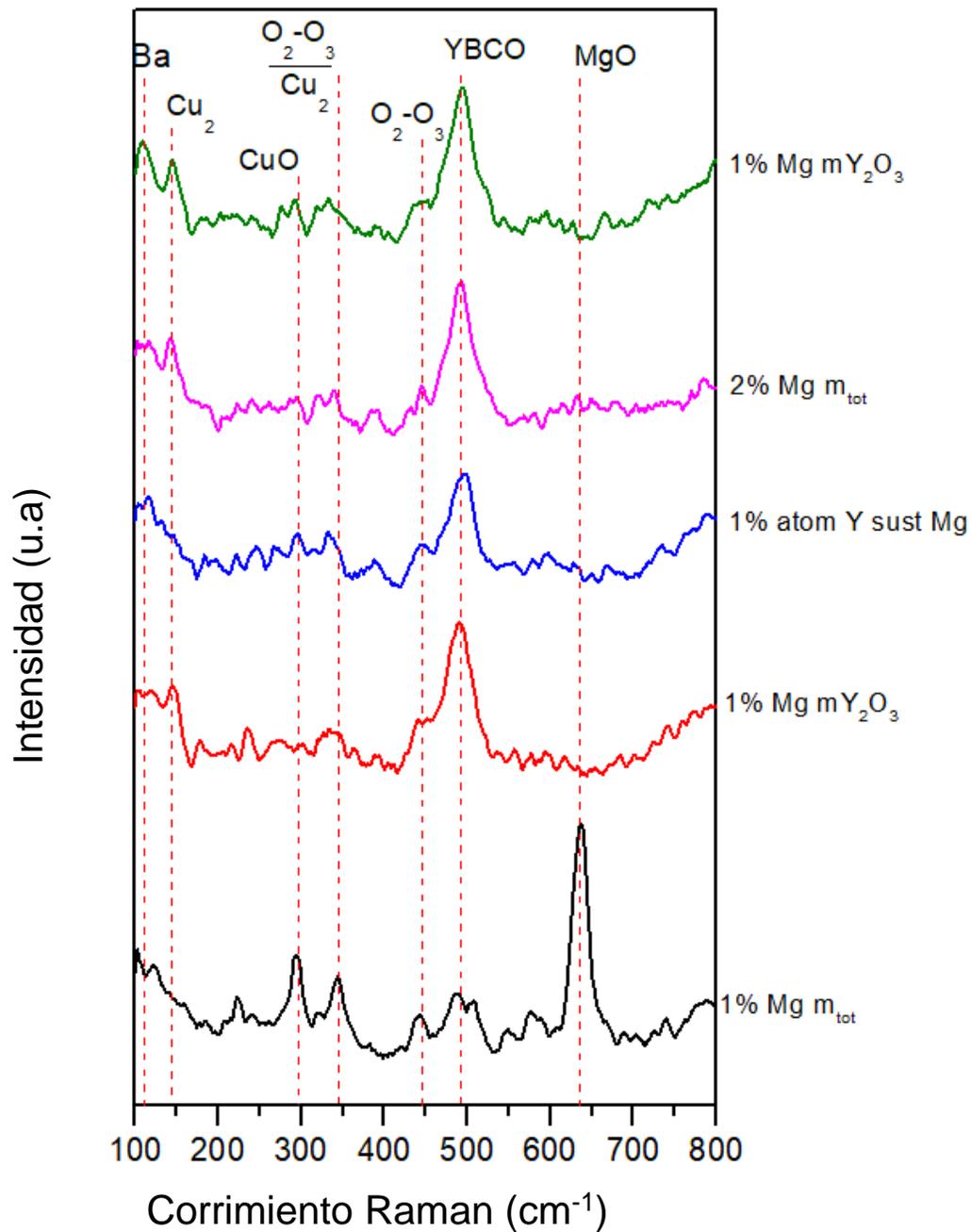


Figura 22: *Espectroscopía Raman de la primera tanda de superconductores impurificados en diferentes mecánicas.*

Como es posible apreciar, los resultados de las pruebas son muy similares entre sí a excepción de la última, la cual corresponde a la muestra impurificada al 1% de la masa total del superconductor.

Es posible ver los modos característicos del YBCO en aproximadamente 498 cm^{-1} donde, como se mencionaba anteriormente, este corresponde a un modo vibracional correspondiente a la formación de la estructura cristalina compuesta por itrio, bario, cobre y oxígeno en la forma ortorrómbica.

La mayoría de los modos vibracionales no se logran observar con la intensidad suficiente. Sin embargo, es posible ver que en el espectro se repiten patrones que podrían considerarse como modos vibracionales si se comparan entre ellos, por ejemplo, el modo vibracional del Ba y del Cu_2 aproximadamente 110 cm^{-1} y 145 cm^{-1} .

Otros modos vibracionales no son tan perceptibles como aquellos ubicados entre 300 y 450 cm^{-1} sin embargo, se marcaron con la intención de poderlos comparar con el material base de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar.

Con respecto a la muestra ubicada en la parte inferior de la *Figura 23*, se observa un modo vibracional que no presenta ninguna de las otras muestras, este modo vibracional se encuentra dentro del espectro a 640 cm^{-1} y este se puede atribuir a un modo vibracional relacionado con el magnesio. El cual según los estudios de Kamimura (2017), este modo puede observarse dentro del espectro a 650 cm^{-1} .

El espectro de este último material mencionado es evidentemente diferente a los demás. Incluso, se pueden observar con mayor detalle que los planos de CuO que es donde se forman las cadenas con otras estructuras cristalinas similares y los enlaces de $\text{O}_2\text{-O}_3$ ubicados en aproximadamente 298 cm^{-1} y 343 cm^{-1} . Asimismo, también se pueden apreciar de forma parcial los modos vibracionales de Ba y Cu_2 al inicio del espectro. (Maroni et al. 2007)

Una característica que presentaron cada una de las muestras en los espectros Raman es que el modo vibracional perteneciente al desorden de cationes ha desaparecido completamente. Esto puede deberse a que el desorden que se

mantenía en un inicio provocado por el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ha sido alterado y la estructura que se ha creado causado por la adición del magnesio es probable que no muestre este modo vibracional con la intensidad que se podía observar en el espectro de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar.

Segunda tanda

Como se mencionaba anteriormente, el total de las muestras fue realizado en 2 partes bajo las supuestas mismas condiciones.

Hasta este momento de la investigación se tenía planteado realizar (además de 3 mecánicas de impurificación a diferentes porcentajes) un cambio en la temperatura de reacción en 3 diferentes configuraciones, donde únicamente la variable a aumentar era la última temperatura de reacción con un tiempo fijo de 3 horas para las 3 mecánicas. Esta configuración se puede observar en la *Tabla 8*.

Tabla 8: Primera propuesta de síntesis de superconductores incluyendo mecánicas de impurificación.

Número de sinterización	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento de oxigenación (°C)	Tiempo (h)
1	940	9	-	-
2	905	10	360	4
3	920	10	450	4
4	940	9	-	-
5	945	3	-	-
Número de sinterización	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento de oxigenación (°C)	Tiempo (h)
1	940	9	-	-
2	905	10	360	4
3	920	10	450	4
4	940	9	-	-
5	965	3	-	-

Número de sinterización	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento de oxigenación (°C)	Tiempo (h)
1	940	9	-	-
2	905	10	360	4
3	920	10	450	4
4	940	9	-	-
5	925	3	-	-

La temperatura habría sido variada en un rango de $\pm 20^{\circ}\text{C}$ para poder observar los cambios que se podrían haberse manifestado en la muestra. Sin embargo, esto se decidió cambiar debido a la escasez de tiempo que se tenía para poder concretar toda la experimentación en el lapso de tiempo establecido.

La muestra que se obtuvo de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar, dio muy buenos resultados y estos sirvieron para poder tomar una decisión con respecto a cuál de las 3 mecánicas anteriormente mencionadas sería la correcta. La decisión que se tomó fue realizar las mecánicas de impurificación por medio de la mecánica de sinterización número 1 que se encuentra en la parte superior de la Tabla 8 debido a que la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar mostró propiedades superconductoras sobresalientes.

La segunda tanda de muestras también fue diferente a lo planteado desde un inicio, ya que se observó que grandes cantidades de óxido de magnesio añadidas a la síntesis afectaba el estado de superconductividad y por ende se tomó la decisión de reducir las cantidades en porcentaje en la siguiente forma:

- De 2% que se tenía previsto, se redujo a 0.25%
- De 3% que se tenía previsto, se redujo a 0.5%

Las muestras que prosiguieron a la síntesis anterior fueron impurificadas de igual forma con magnesio en diferentes configuraciones. La impurificación se llevó a cabo de la siguiente forma.

1. Impurificación con magnesio al 0.5% de la masa total usando reactivo MgO .

2. Impurificación con magnesio al 0.5% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
3. Impurificación con magnesio al 0.5% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.
4. Impurificación con magnesio al 0.25% de la masa total usando reactivo MgO .
5. Impurificación con magnesio al 0.25% de la masa equivalente de Y_2O_3 .
6. Impurificación con magnesio al 0.25% sustituyendo los átomos de ytrio por átomos de Mg únicamente.

Las muestras que resultaron de la síntesis de la segunda tanda de fabricación, se muestran en la *Figura 23*.



Figura 23: Superconductores que dieron positivo a las pruebas de efecto Meissner.

En concreto, el peso final aproximado de cada una de las muestras fue de 2.5 gr cuando inicialmente se tenían 3gr de material. Esto quiere decir que en el proceso de perdió 0.5 gr en promedio de material entre el proceso de sinterización y el prensado.

Tabla 9: Resultados de las pruebas Meissner sobre la segunda tanda de superconductores con diferentes mecánicas de impurificación.

Muestra		Muestra características superconductoras
1	YBCO 0.25% Atom _Y Mg	Parcial
2	YBCO 0.5% m _{tot} Mg	No
3	YBCO 0.5% m _{Y2O3} Mg	Parcial
4	YBCO 0.5% Atom _Y Mg	Parcial
5	YBCO 0.25% m _{tot} Mg	No
6	YBCO 0.25% m _{Y2O3} Mg	Parcial

En la *Tabla 9* pueden observarse los resultados de las pruebas de efecto Meissner. En donde las muestras, en su mayoría presentaron una mayor mezcla de fases que en la primera tanda de síntesis.

Esto en un inicio nos da una idea de que el magnesio no se está adhiriendo de forma homogénea combinándolo con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Una forma de evidenciarlo es observando detenidamente la muestra cómo se ejemplifica a continuación:



Figura 24: Muestra que presenta una textura blanquecina en su superficie como resultado de la sinterización.

Como puede observarse en la Figura 24, algunas de las muestras presentaron esta característica, en la cual se perciben unos característicos puntos blancos que abarcan toda la superficie de la muestra.

Estos puntos blancos son atribuidos al magnesio, el cual se teoriza que no se adhirió de forma homogénea y por lo tanto afectó las características superconductoras de las muestras.

Sin embargo, esto no sucedió con todas las muestras, como se muestra en la *Figura 25*.



Figura 25: *Muestra que presenta una textura homogénea ya que no presenta magnesio en su composición.*

Para identificar más a fondo que sucedió con las muestras, es necesario observar el espectro Raman de las mismas. A continuación, se muestra el espectro de cada una de ellas. Cabe mencionar que el análisis se realizó en tres diferentes puntos de las muestras para que este no presente errores debido a los puntos blancos.

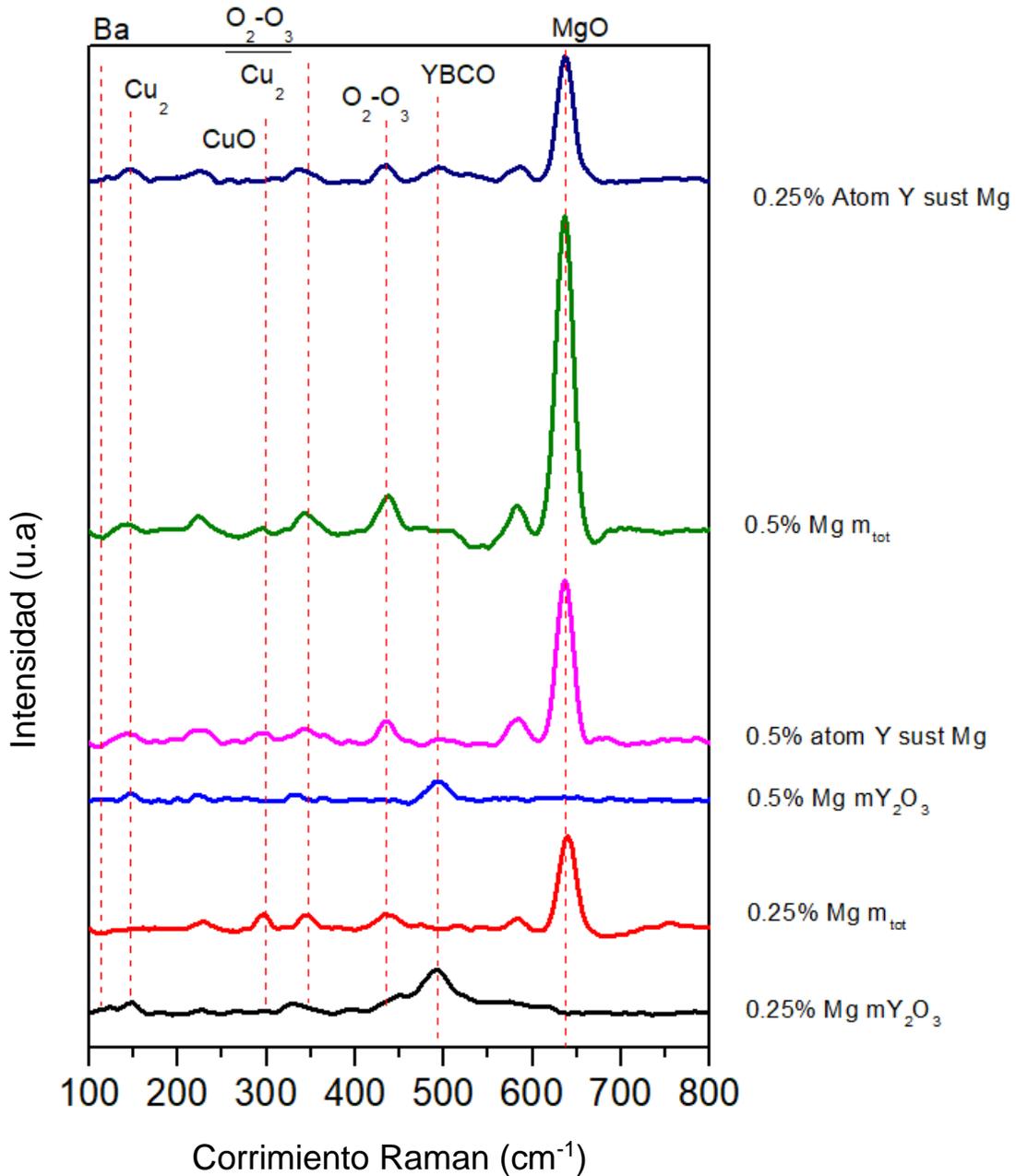


Figura 26: Espectroscopía Raman de la segunda tanda de superconductores con diferentes mecánicas de impurificación.

En el espectro Raman de la *Figura 26* es evidente que algunas de las muestras son similares, cuatro de ellas con una intensidad considerable en el modo vibracional ubicado en 648 cm⁻¹ lo que evidencia que es muy probable que las estructuras cristalinas que se formaron en estos compuestos son muy similares, así como la

estequiometría podría ser muy similar. Estos modos vibracionales pertenecen a las muestras que se realizaron con mediante la técnica de impurificación:

1. Impurificación con magnesio al 0.5% y 0.25% de la masa total usando reactivo MgO.
2. Impurificación con magnesio al 0.5% y 0.25% sustituyendo los átomos de itrio por átomos de Mg únicamente.

El modo que se muestra con mayor intensidad en dichas síntesis es perteneciente al magnesio, como ya había sido mencionado anteriormente. Este modo se ubica en 648 cm^{-1} . Es un modo que se encontró de igual forma en la primera tanda de muestras. Este mismo patrón se encontró en la muestra que llevaba consigo la mecánica de impurificación al 1% de la masa total del superconductor.

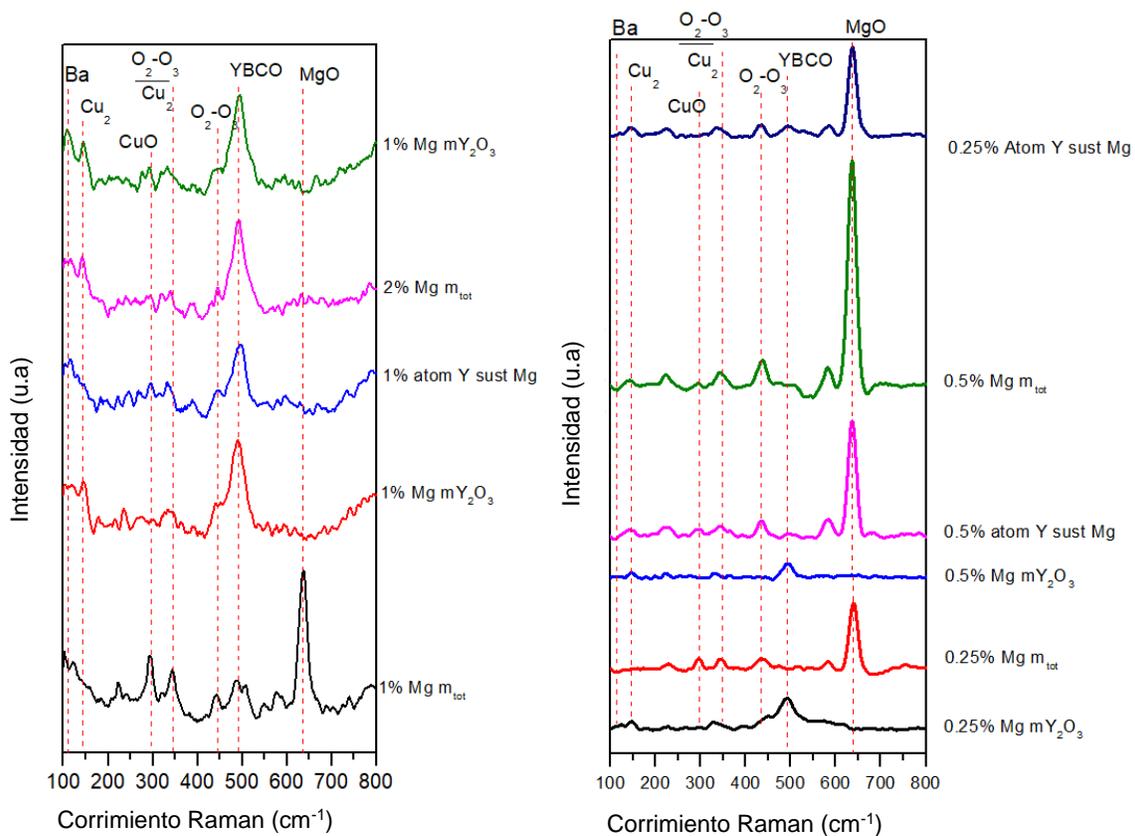


Figura 27: Comparativa de resultados entre la primer y segunda tanda de superconductores.

En la *Figura 27* se muestra una comparativa entre las dos tandas de muestras que se realizaron en diferentes tiempos. De igual forma aquellas muestras que presentaron el modo vibracional correspondiente al magnesio, comparten una característica con la última muestra mostrada en la gráfica a), donde se pueden apreciar los modos vibracionales tanto de Cu_2 y $\text{O}_2\text{-O}_3$, los cuales de igual forma se pueden ubicar en el espectro de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar en 310 y 345 cm^{-1} . (Bustamante, 2004)

Es necesario mencionar que todas las muestras a excepción de la muestra que es completamente $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presentaron mezcla de fases. Esto quiere decir que solo algunas secciones de las muestras presentaron efectos de superconductividad. Lo que en pocas palabras quiere decir que la estructura cristalina no es homogénea al 100% de la muestra.



Figura 28: Representación gráfica de la distribución no geométrica de las características superconductoras.

En la *Figura 28* se puede apreciar un ejemplo de cómo podría ser la disposición de las características superconductoras en algunas de las pastillas que presentaron este inconveniente.

Las causas de estos resultados podrían ser varias. Algunas de las cuales se enlistan a continuación.

1. Los tiempos de molienda no fueron suficientes para hacer una mezcla homogénea.

2. Los tiempos de reacción no fueron suficientes y/o se excedieron lo cual desembocó en un resultado no deseado.
3. Las temperaturas de reacción no fueron suficientes y/o se excedieron, o que pudo terminar en resultados no deseados.

A continuación, se muestran comparativas individuales de cada uno de los materiales obtenidos en la segunda tanda de síntesis contra el espectro de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar, con la intención de analizar a fondo los detalles que oculta el espectro.

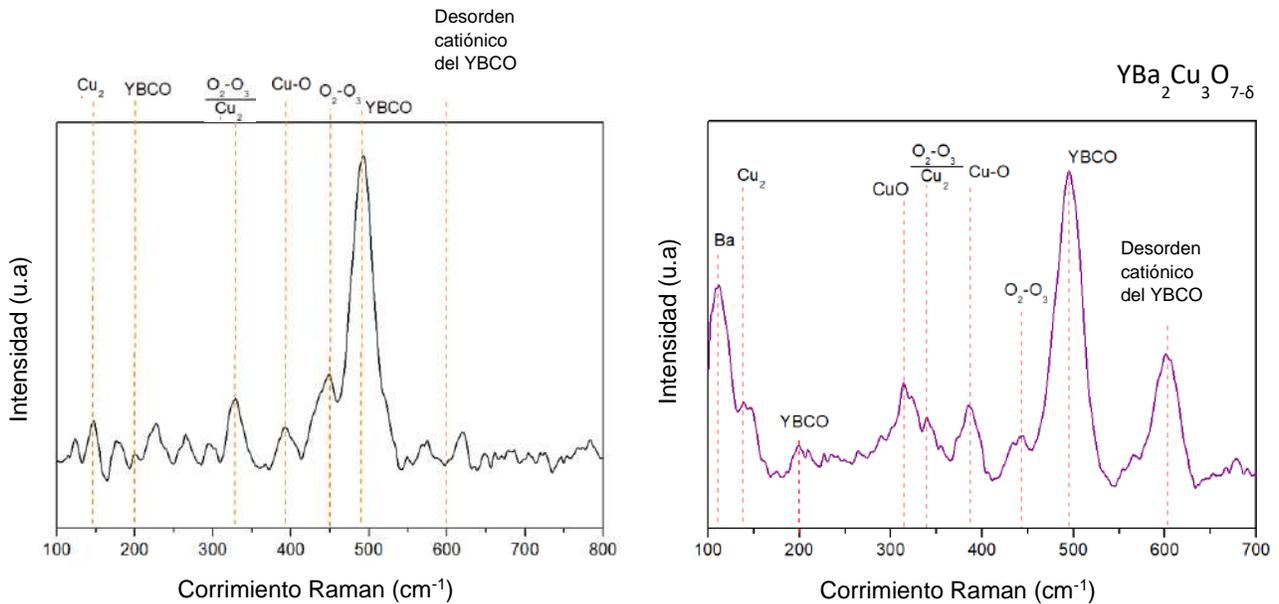


Figura 29: Comparativa del resultado de la espectroscopía Raman del superconductor YBCO impurificado con Mg al 0.25% de los átomos de itrio.

Del espectro de la *Figura 29* perteneciente al material dopado al 0.25% de los átomos de itrio se puede observar que hay ciertos modos vibracionales que son equiparables a la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que se observa en los estudios de (Maroni et al., 2007), como lo son el modo vibracional característico del YBCO a 498 cm^{-1} y de forma menos intensa los modos de cobre y oxígeno en 325 y 398 cm^{-1} . Sin embargo, el modo vibracional característico del desorden catiónico que (Maroni et al., 2007) describen sus estudios, no se puede percibir, así como los

modos al inicio del espectro que corresponden al Ba y Cu₂. Esta síntesis mostró características superconductoras parciales, lo que significa que son más aquellas las zonas que no presentan superconductividad que aquellas que sí y lo muestran de forma muy tenue, por lo que es difícil determinar si es un superconductor con temperatura crítica más baja o simplemente la estructura no es la correspondiente para dar lugar al efecto superconductor. Para ello son las pruebas que se verán más adelante.

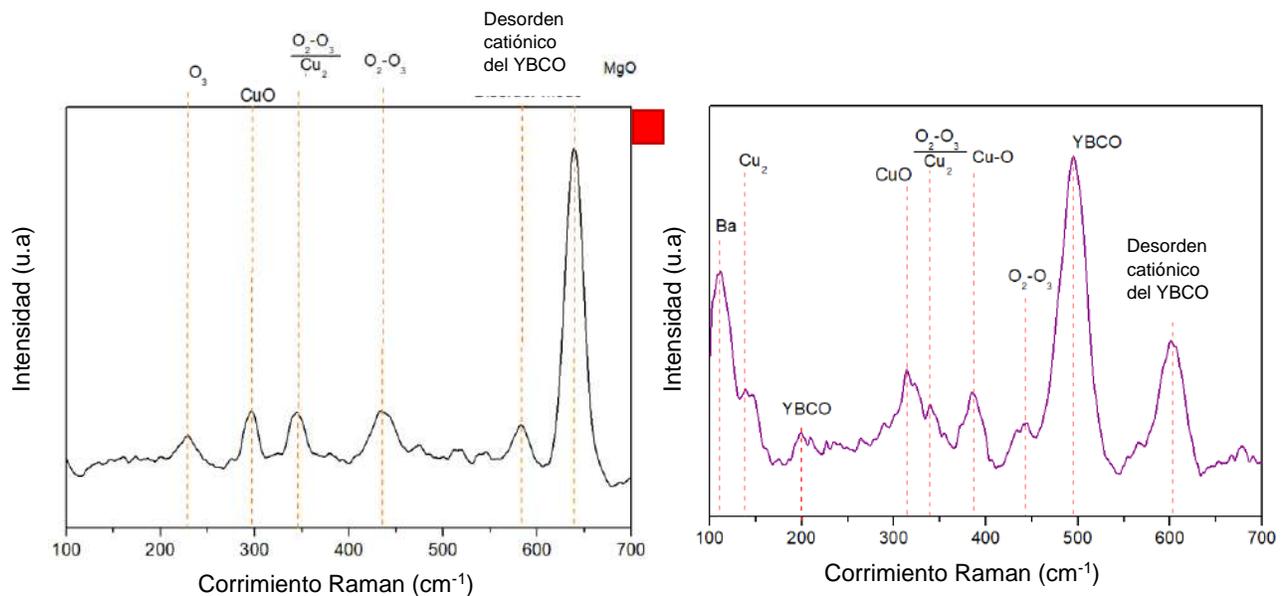


Figura 30: Comparativa de la espectroscopía Raman de la síntesis de material superconductor de YBCO impurificado con magnesio al 0.5% de la masa total contra la síntesis de material superconductor sin impurificar.

Del espectro de la *Figura 30* que corresponde a la muestra dopada al 0.5% de la masa total se obtiene información útil, ya que muchos de los modos característicos del YBCO no se pueden observar. Sin embargo, aparecen otros, los cuales sería de utilidad mencionar. El modo más notorio es el de mayor intensidad, el cual se puede observar aproximadamente a 648 cm⁻¹ el cual se puede adjudicar al modo vibracional del magnesio. Una característica muy peculiar de esta muestra es que, a diferencia de las demás, esta presentó el modo vibracional de desorden catiónico, el cual, precisamente en las demás muestras no se presentó; lo que hace pensar que de igual forma el desorden se presentó con la peculiaridad de que el compuesto

YBCO no se formó del todo como se puede apreciar en la ausencia del mismo dentro del espectro.

De igual forma algunos otros modos vibracionales se mostraron en el espectro y que pueden compararse con el espectro de YBCO puro de la derecha. Estos modos vibracionales corresponden a los oxígenos en 235, 348 y 440 cm^{-1} , los cuales forman parte de las aristas de la estructura y se presenta en forma de compuesto como los modos vibracionales de óxido de cobre tanto en la parte superior como inferior para formar las cadenas como los modos donde se presenta la superconductividad. (Berg, 2006)

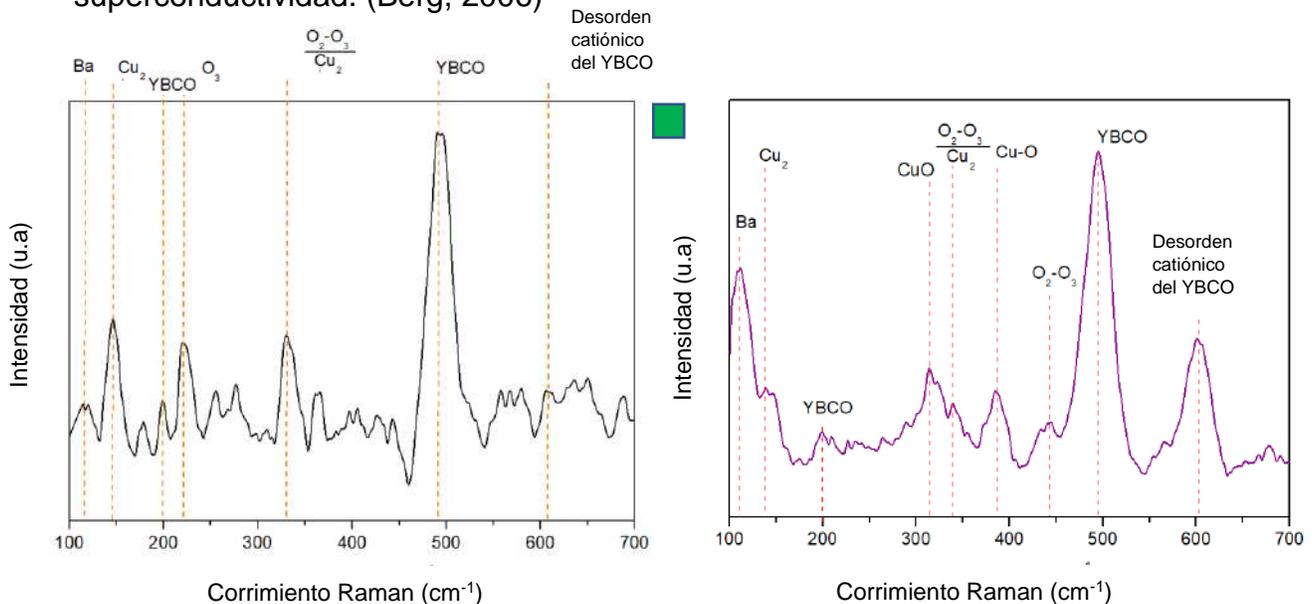


Figura 31: Comparativa de la espectroscopía Raman de la síntesis superconductor de YBCO impurificada con magnesio al 0.5% de los átomos de itrio contra la síntesis de YBCO sin impurificar.

El espectro Raman de la *Figura 31* corresponde a la muestra cuya mecánica de impurificación fue al 0.5% de la cantidad de átomos de itrio siendo reemplazados por átomos de magnesio. El modo vibracional con mayor intensidad ubicado a 498 cm^{-1} se puede relacionar con el de YBCO sin impurificar. Sin embargo, algo en lo que difiere es que, al igual que las otras muestras, el modo vibracional perteneciente al desorden catiónico no aparece y/o está confundido con ruido.

El espectro que se presenta corresponde a una de las muestras que mantienen más similitudes con el espectro Raman de la muestra sin impurificar, ya que la mayoría de los modos vibracionales están presentes a excepción del modo característico de desorden cationico.

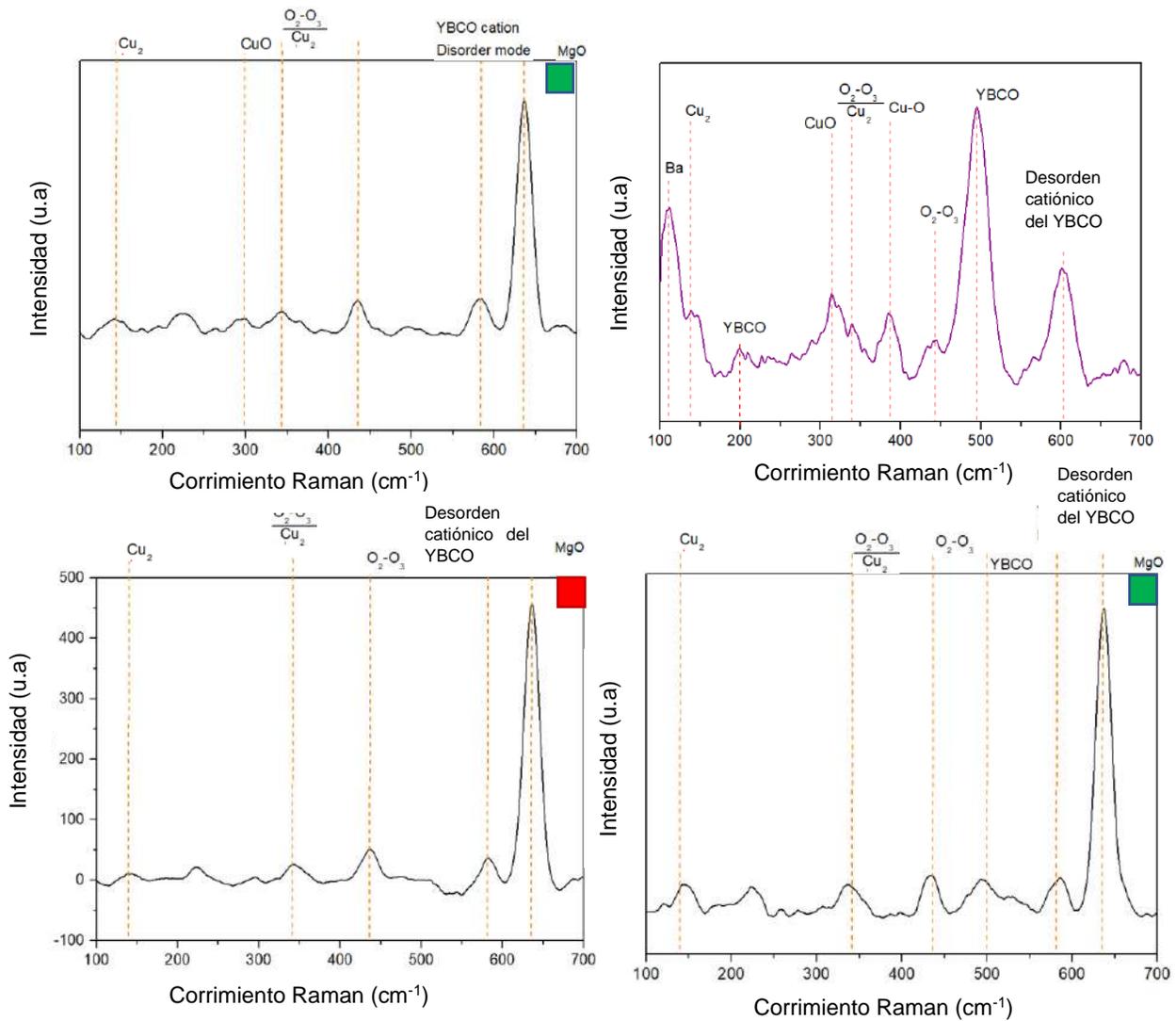


Figura 32: Visualización de las señales obtenidas en la espectroscopia Raman comparadas con el espectro obtenido de la muestra de YBCO sin impurificar.

El espectro de la *Figura 32* corresponde a la síntesis de YBCO dopada en la mecánica de 0.5% de la masa de óxido de itrio perteneciente a la mezcla del superconductor. Es posible observar que esta síntesis muestra con mayor detalle aquel modo vibracional que corresponde al magnesio dentro de la síntesis. Este modo vibracional se encuentra en 650 cm^{-1} y es posible que la estructura cristalina YBCO no se haya formado dentro del material ya que no existe dentro del espectro un modo vibracional atribuible a dicho compuesto. Y aunque aparente que existen ciertos modos vibracionales, la intensidad no es suficiente para ser atribuidos.

Esta respuesta se extiende a las otras dos síntesis siguientes, a las cuales corresponden a las síntesis de YBCO impurificadas en las mecánicas de 0.25% de la masa total del superconductor y 0.25% de la masa total de óxido de itrio que compone la síntesis.

Es necesario mencionar que, aunque el espectro Raman aparenta ser idéntico en las tres síntesis, solo dos de ellas presentaron algún efecto de superconductividad a través del efecto Meissner.

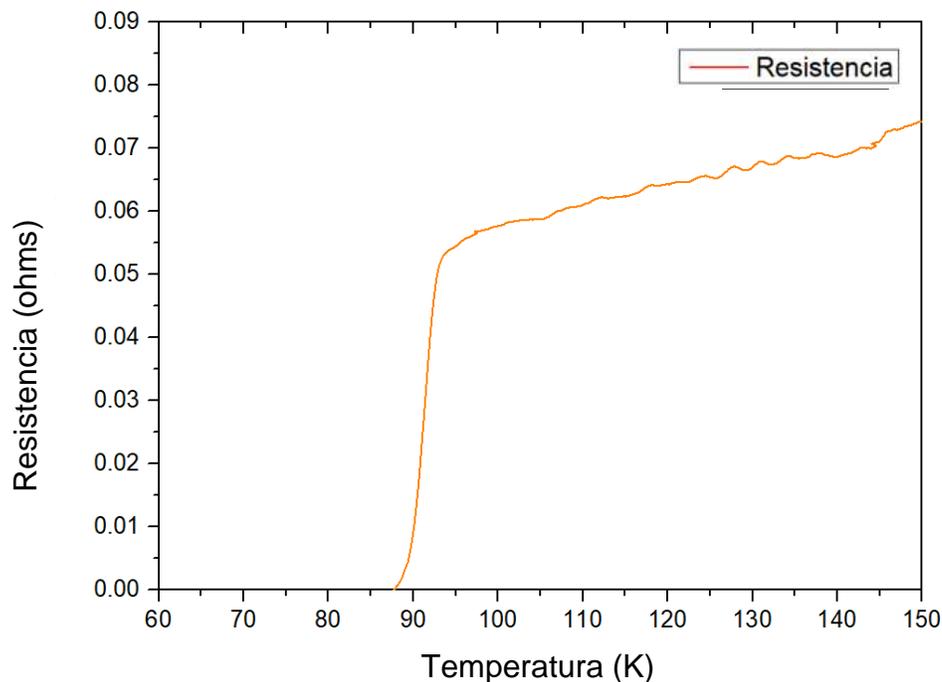


Figura 33: *Gráfico que muestra el momento donde la temperatura crítica del superconductor de YBCO sin impurificar provoca la pérdida de toda su resistencia eléctrica instantáneamente.*

Se puede observar en la *Figura 33* que, cuando el superconductor sin impurificar alcanza su temperatura crítica pierde súbitamente toda resistencia eléctrica. Por lo cual el superconductor ha pasado a la fase completa de superconductividad o estado Meissner. Las muestras analizadas fueron fracciones de material superconductor de 8x4x2 mm a través del método de cuatro puntas.

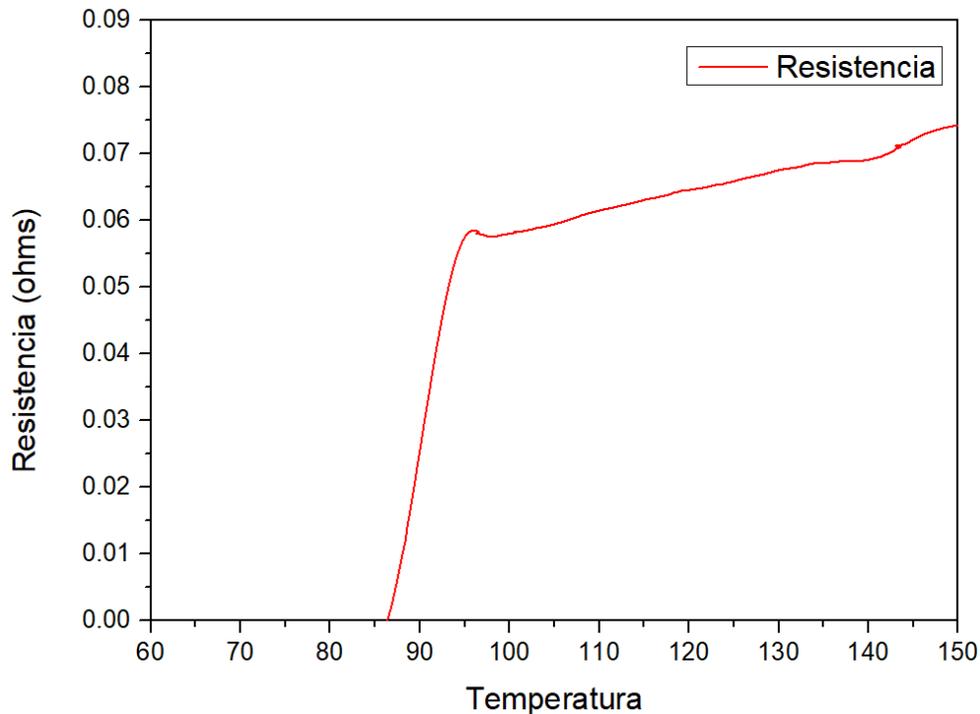


Figura 34: Gráfico que muestra la reacción de la resistencia en el material YBCO impurificado con magnesio al 1% de los átomos de Itrio al alcanzar la temperatura crítica.

El resultado del análisis de resistencia en función de la temperatura de la síntesis impurificada con magnesio al 1% de los átomos de itrio sustituidos por átomos de magnesio se muestra en la Figura 34. Es muy similar al resultado de la síntesis sin impurificar. Esto puede deberse a que la formación de la estructura cristalina pudo haberse dado únicamente con los elementos originales de la estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin haber usado el magnesio como sustituto del itrio.

Algunas consideraciones técnicas, como la temperatura de reacción para la formación de la estructura cristalina, podrían tomarse en cuenta para la correcta formación del compuesto deseado.

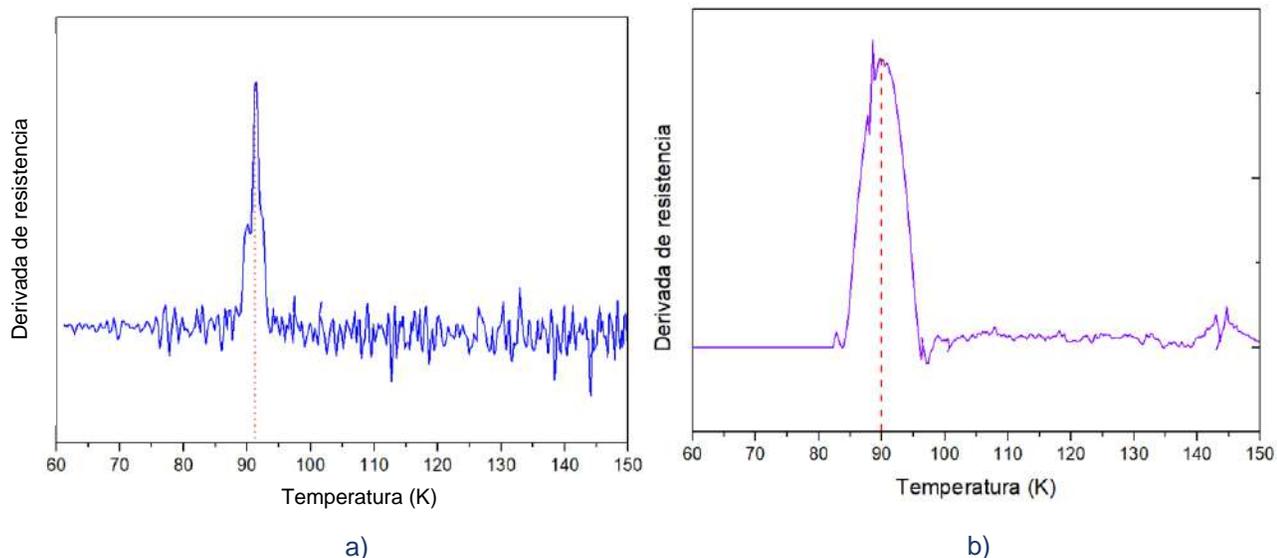


Figura 35: a) Derivada de la gráfica 34 que muestra el punto de inflexión de la curva a 92 K. b) Derivada de la gráfica 35 que muestra una disminución de la T_c en el punto de inflexión de la curva a 90 K.

La “Figura 35a” es una modificación de la Figura 34. Representa la derivada de la curva que se presenta, de esta forma es posible identificar cual es punto de inflexión de la curva, lo que nos permite identificar con mayor precisión cual es la temperatura crítica del superconductor la cual se encuentra aproximadamente en 92 Kelvin, lo cual demuestra que se obtuvo con éxito una síntesis de material superconductor basado en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Sin embargo, la síntesis mostrada en la “Figura 35b” muestra un descenso de 2 K en comparación con la síntesis de material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Lo cual es una disminución no deseada y significativa para los resultados.

Esta disminución provoca que se especule que la síntesis de material superconductor impurificada con magnesio reduce su temperatura crítica de 92 K a 90 K. Lo que muestra de forma imperativa que la impurificación afecta a la temperatura crítica de forma negativa y/o es necesario cambiar la metodología para obtener la síntesis deseada.

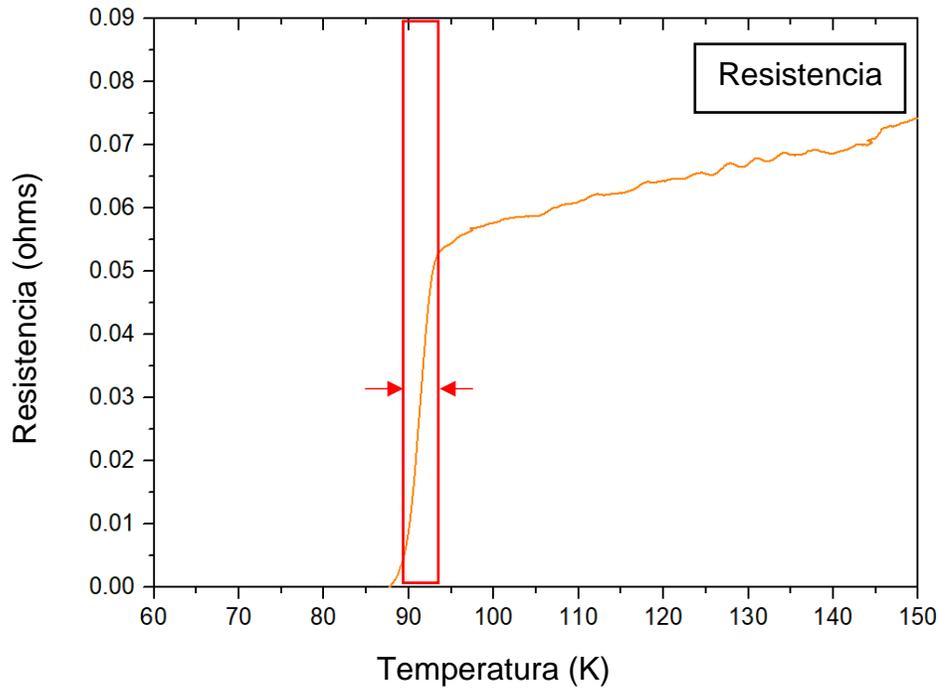
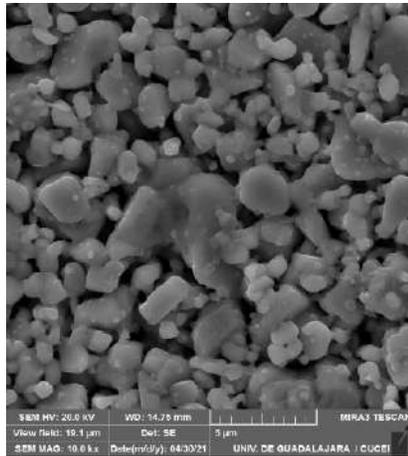
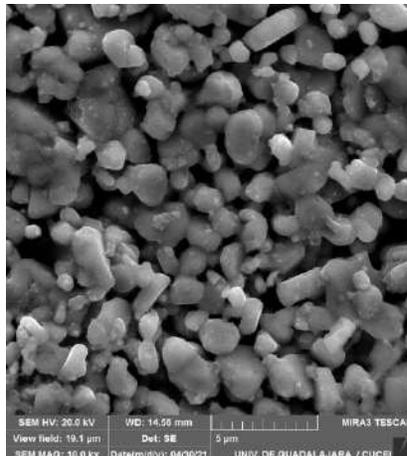


Figura 36: Brecha que muestra el decaimiento no instantáneo de la resistencia eléctrica provocado por haber alcanzado a temperatura crítica.

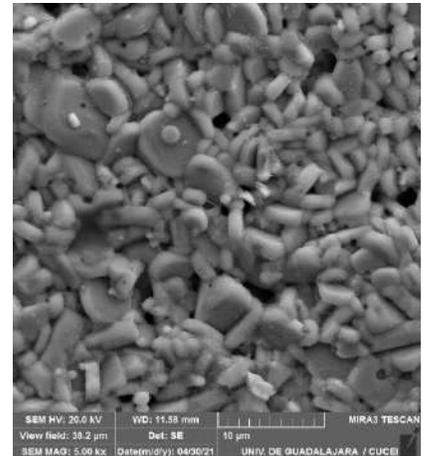
Es la región marcada en rojo de la *Figura 36* una zona donde se puede observar el estado mixto de superconductividad. Aunque no es precisamente súbito, el margen en que el superconductor alcanza resistencia nula, es de aproximadamente 5 kelvin. Dentro de este margen existe, dentro del superconductor la presencia de vórtices que permiten parcialmente la entrada de flujo magnético a través de su volumen.



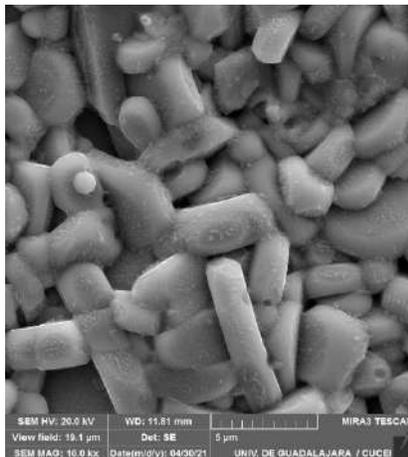
YBCO dopado con magnesio al 1% de los átomos de Y



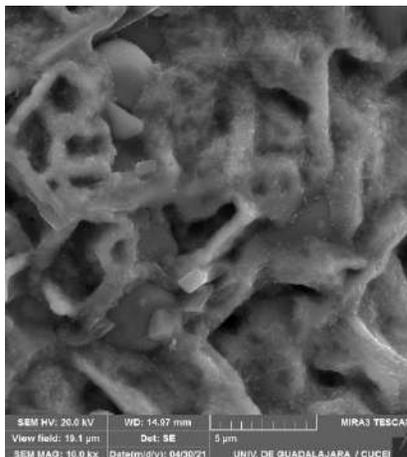
YBCO dopado con magnesio al 2% de la masa total



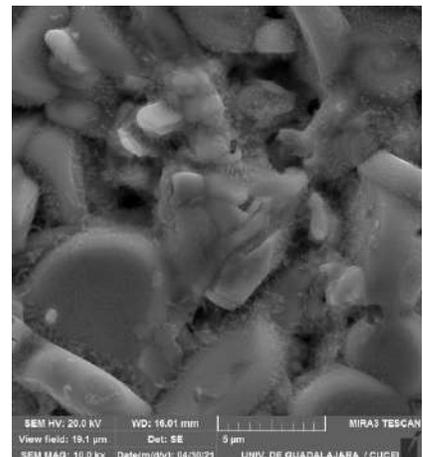
YBCO dopado con magnesio al 0.25% de los átomos de Y



YBCO dopado con magnesio al 0.5% de los átomos de Y



YBCO dopado con magnesio al 0.5% de la masa de Y_2O_3



YBCO dopado con magnesio al 0.25% de la masa de Y_2O_3

Figura 37: Resultados del análisis SEM que muestra diferencias en la morfología del material de cada una de las muestras superconductoras que dieron positivo a las pruebas de efecto Meissner.

Se observa la morfología obtenida por SEM (Figura 37) de la superficie de fragmentos de las pastillas superconductoras elaboradas a partir de reacción en estado sólido. Las muestras 1 y 2 presentan tamaños de grano del orden de $2 \mu\text{m}$, mientras que las muestras 3 y 4 poseen tamaños de grano del orden de un 200% mayores ($\sim 4 \mu\text{m}$) y menor porosidad, lo que podría tener relación también con la mayor capacidad de transportar corriente de esta muestra. Es bien sabido que un

aumento en el tamaño de grano conduce a una disminución de las fronteras de grano y por consiguiente menores pérdidas en la corriente que se transporta entre granos superconductores; adicionalmente la reducción del número de poros, los cuales actuarían como un aislante entre granos superconductores, conduce a una disminución en las pérdidas de la corriente transportada a través del material.

4.2 Fabricación y caracterización de las películas delgadas

Cada una de las películas delgadas de material superconductor fueron fabricadas bajo las mismas condiciones estipuladas en la metodología. Sin embargo, hubo diferencias en los espesores de dichas películas. Esta diferencia de espesores puede tener su origen dada la naturaleza de la muestra utilizada para realizar la ablación láser, la cual, al incidir el haz sobre superficie “no plana”, la pluma que se crea tiende a variar su orientación.

En total fueron 7 muestras las cuales se seleccionaron para fabricar las películas delgadas sobre sustratos de silicio. Estas muestras tenían como condición haber mostrado pequeños efectos de superconductividad, aunque presentaran mezcla de fases.

Las películas fabricadas son las siguientes:

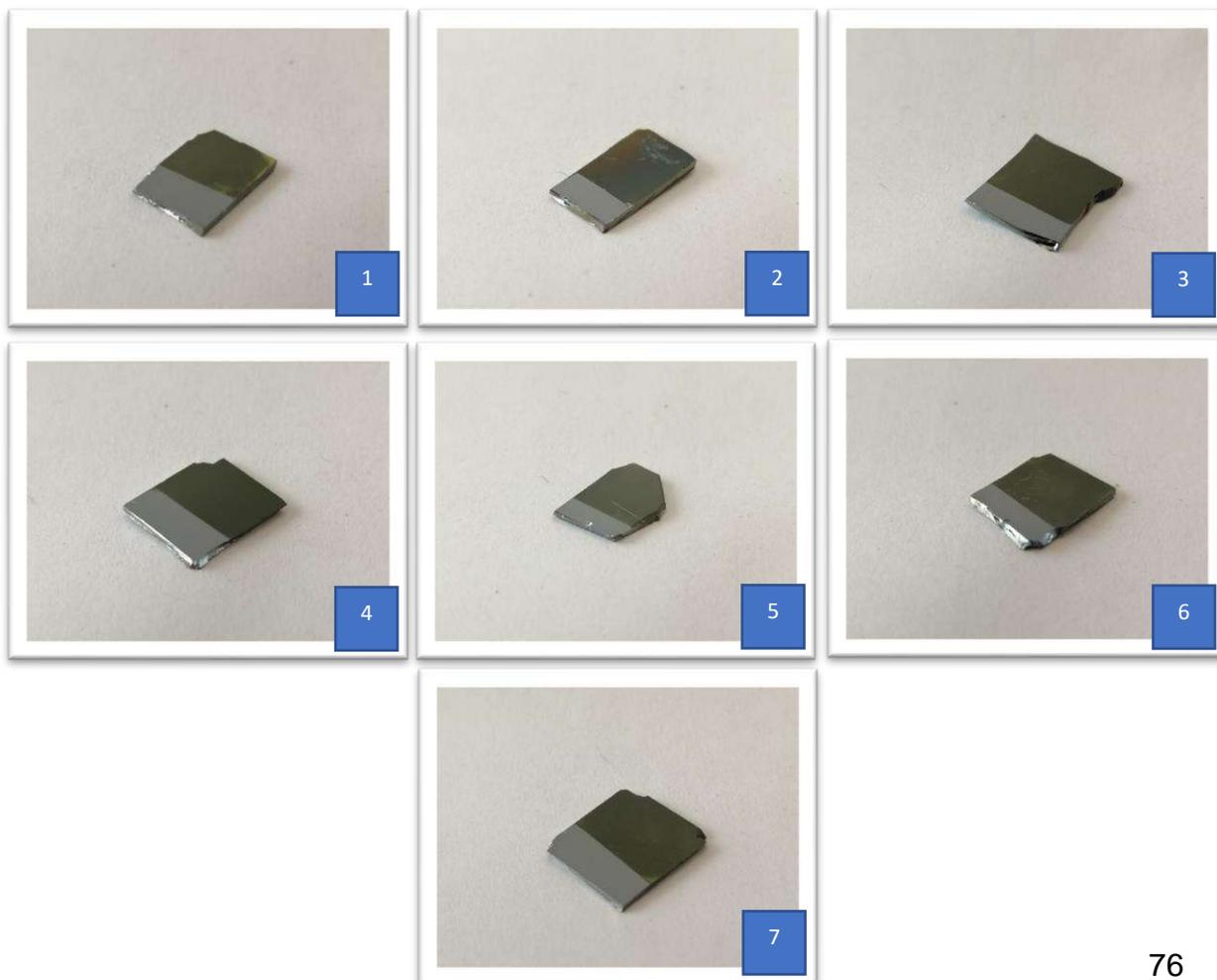
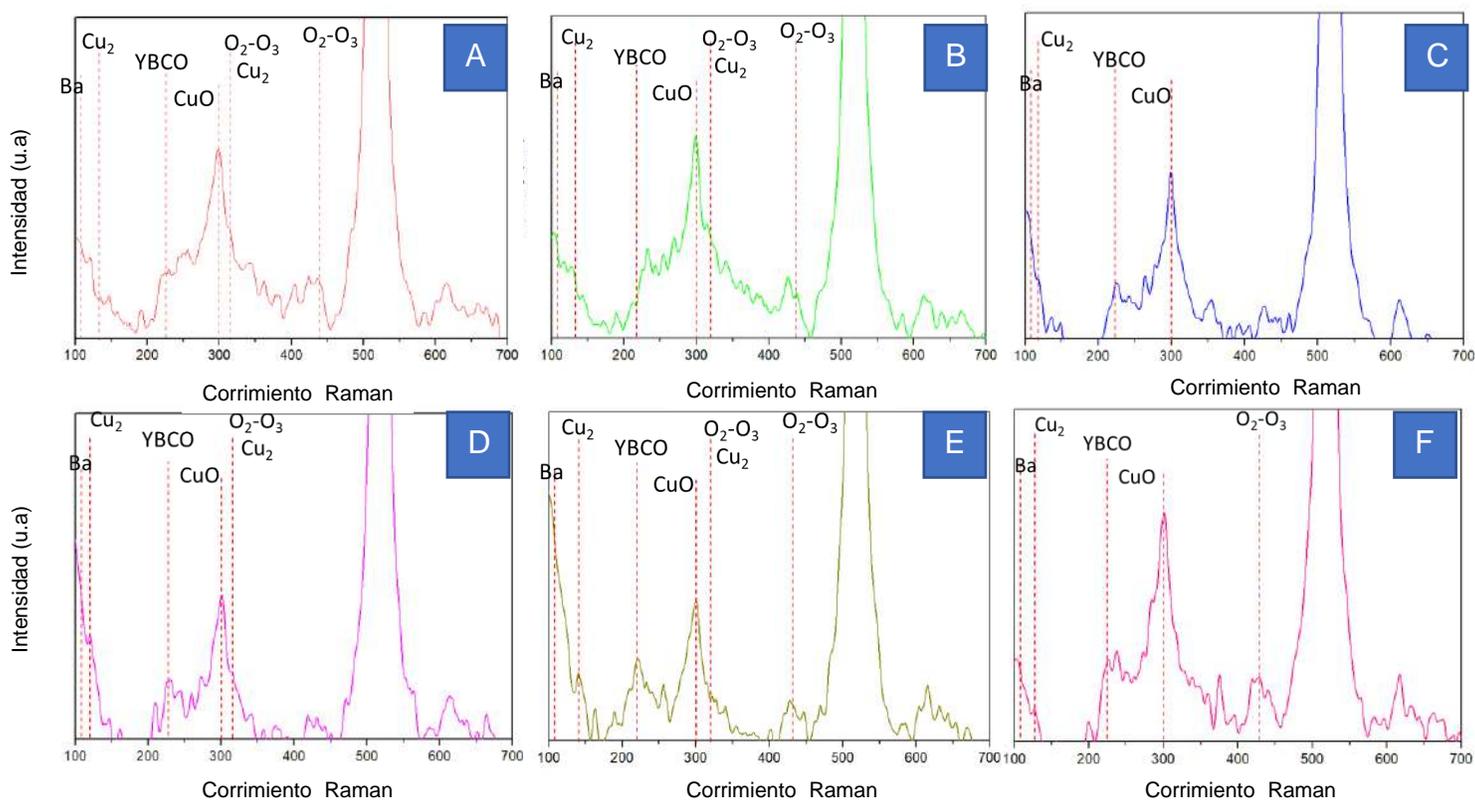


Figura 38: Películas obtenidas de las muestras de material superconductor impurificado. La séptima muestra corresponde a la síntesis de YBCO sin impurificar.

Las películas de la *Figura 38* presentaron un color verdoso después de haber finalizado la ablación láser. Lo que podría significar:

- Que las películas se oxidaron (que tienen una gran cantidad de oxígeno, el cual podría haber alterado la estructura cristalina del material depositado)
- Se tratase del color característico del silicio. Ya que, las películas al ser delgadas, pudiesen dejar observar este color a través de ellas.

La espectroscopia Raman de las muestras resultó ser diferente a la de las muestras originales. Sin embargo, esto es prueba de que de la ablación láser tuvo efecto en la modificación de la estructura cristalina y en la homogeneidad del resultado, ya que, en un inicio, como se mencionó anteriormente, las muestras mostraban mezcla de fases y el resultado del análisis Raman variaba si la muestra era analizada en diferentes regiones. La respuesta que se obtuvo, en comparación con las muestras originales, mejoró. La señal ahora es similar a la que se obtuvo de YBCO sin impurificar.



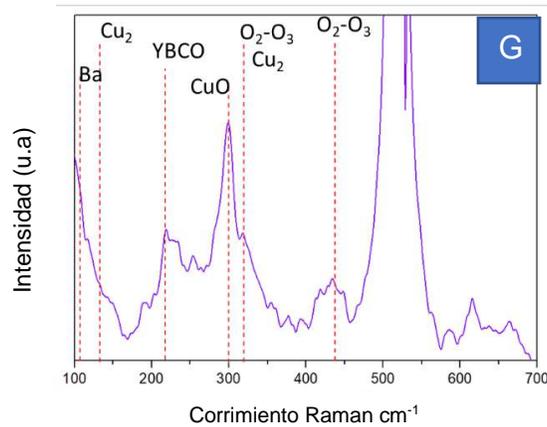


Figura 39: Resultados de la espectroscopía Raman de las películas delgadas obtenidas.

Se puede observar que hay mucha similitud entre las respuestas. Sin embargo, las diferencias que radican, son las intensidades con las que se presentan algunos modos. Por ejemplo, la imagen de la *Figura 39C* carece de los modos vibracionales en 445 cm^{-1} , el cual le corresponde al oxígeno molecular en forma de O_3 y O_2 este modo, si bien no pertenece a la formación del cuprato, es de gran importancia, ya que la cantidad de oxígeno que se encuentre dentro de la estructura cristalina del material determinará la fase en la cual el material se sintetizó y la cual hará la diferencia entre un semiconductor, un superconductor y una estructura totalmente amorfa. (Suyama, Matsumoto, Kageyama & Sato, 1991).

Es una buena noticia que las respuestas de los materiales se hayan modificado en este sentido ya que, como recordaremos, los resultados obtenidos en el espectro Raman de las pastillas superconductoras eran muy diferentes a lo que realmente se esperaba.

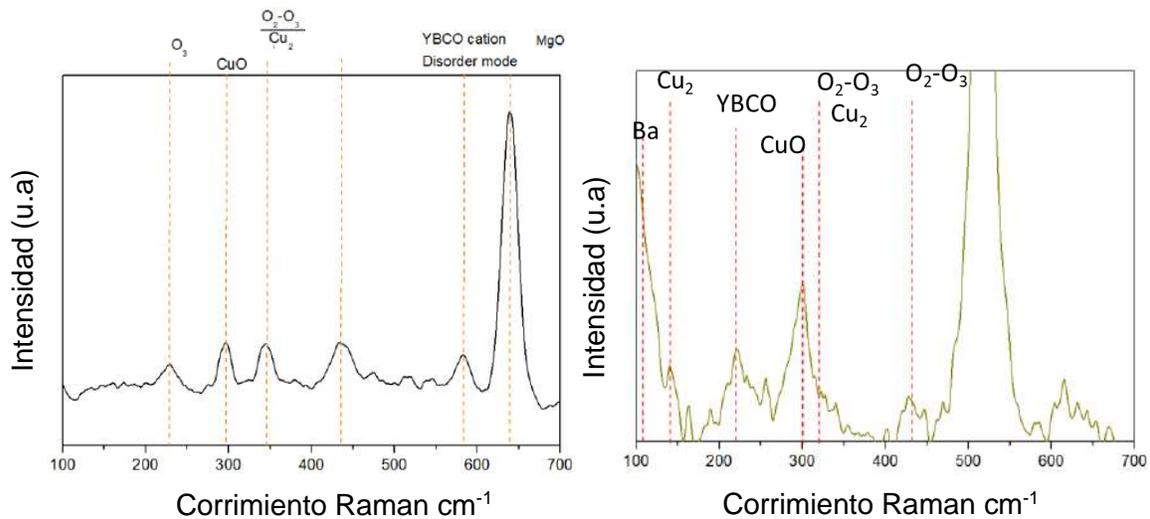


Figura 40: Comparativa de los resultados Raman de la misma muestra antes y después de haberse fabricado la película.

En la *Figura 40* se observa la diferencia en la respuesta del análisis Raman entre la muestra en forma de pastilla de la síntesis de YBCO impurificada con magnesio al 0.5% de la masa total. El cambio en la respuesta es significativo, incluso se pueden observar ahora modos que no aparecían, como lo es el modo vibracional del Bario a 105 cm^{-1} y el modo vibracional del Cu_2 a 145 cm^{-1} . Otra diferencia es el modo vibracional que se encuentra en la *Figura 40B* a 500 cm^{-1} el cual pertenece a la respuesta provocada por el sustrato de silicio sobre el cual fue formada la película. Como se puede observar en la *Figura 39*, es un modo vibracional que aparece en cada una de las películas y es un impedimento para poder observar una señal significativa para el análisis estructural. El modo vibracional antes mencionado es un modo que pertenece a la formación de la estructura cristalina del YBCO a 500 cm^{-1} .

A las películas se les realizaron tres mediciones de perfilometría en diferentes regiones para determinar el espesor final de las películas. La configuración del perfilómetro se muestra en la *Figura 41*, bajo la cual las películas fueron fabricadas.

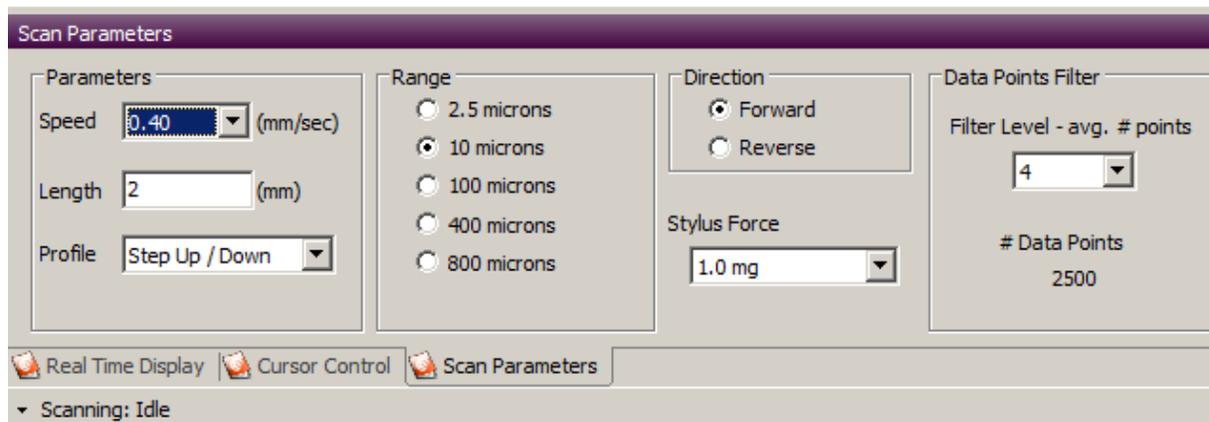


Figura 41: Configuración utilizada para las mediciones de perfilometría.

Las mediciones, como se mencionaba anteriormente, presentan variabilidad en los espesores. Sin embargo, esto solo se presenta si se comparan entre películas, ya que, al observar las tres mediciones consecutivas de una misma película en la *Tabla 10* podemos notar que la variabilidad es mínima, por lo cual se puede concluir que se obtuvieron espesores homogéneos.

Tabla 10: Resultados de la medición de perfilometría a las diferentes películas fabricadas.

MUESTRA	1er medición	2da medición	3ra medición	Promedio
1% atom	550	487	720	585
IV	1095	1074	1117	527
I	562	420	600	584
VI	962	831	1020	1095
YBCO	1090	1241	1109	781
2MT	808	740	797	937
III	892	892	809	1146

En la *Figura 42* se puede observar la medición de perfilometría de la muestra de YBCO impurificada con Mg al 2% de la masa total. En el intervalo marcado con

líneas rojas podemos observar el cambio en el espesor de la película. Al llegar a su punto máximo, este se estabiliza. Sin embargo, difícilmente se podrán obtener películas planas por medio de técnica de depósito por láser pulsado, por lo cual, es normal ver variaciones como las que se presentan después del inicio de la respuesta del escalón de la película.

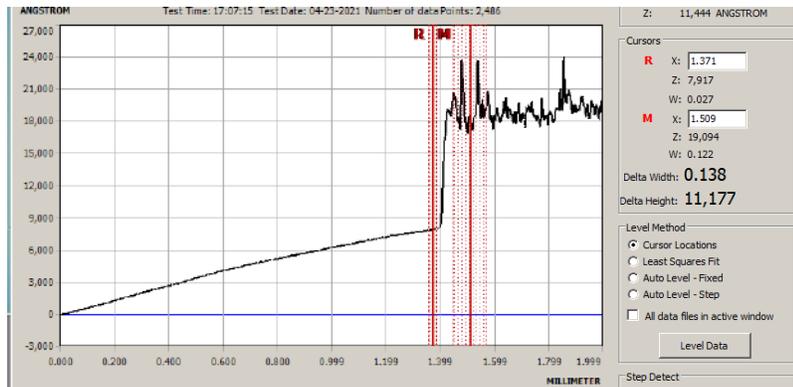


Figura 42: Punto desde el cual se toma como referencia para la medición de perfilometría.

El análisis SEM se realizó 7 veces a cada muestra entre las elegidas para ser analizadas. Las muestras que fueron seleccionadas fueron las siguientes:

1. Muestra de YBCO sin impurificar.
2. Muestra de YBCO impurificada con Mg al 1% de la cantidad de átomos de Y sustituidos por átomos de Mg.
3. Muestra de YBCO impurificada con Mg al 2% de la cantidad de átomos de Y sustituidos por átomos de Mg.

La Figura 43 muestra los puntos que fueron seleccionados para el análisis. Se analizó tanto aquellos puntos que tienen un aspecto brillante, como aquellas regiones que se visualizan oscuras para determinar la homogeneidad de la muestra.

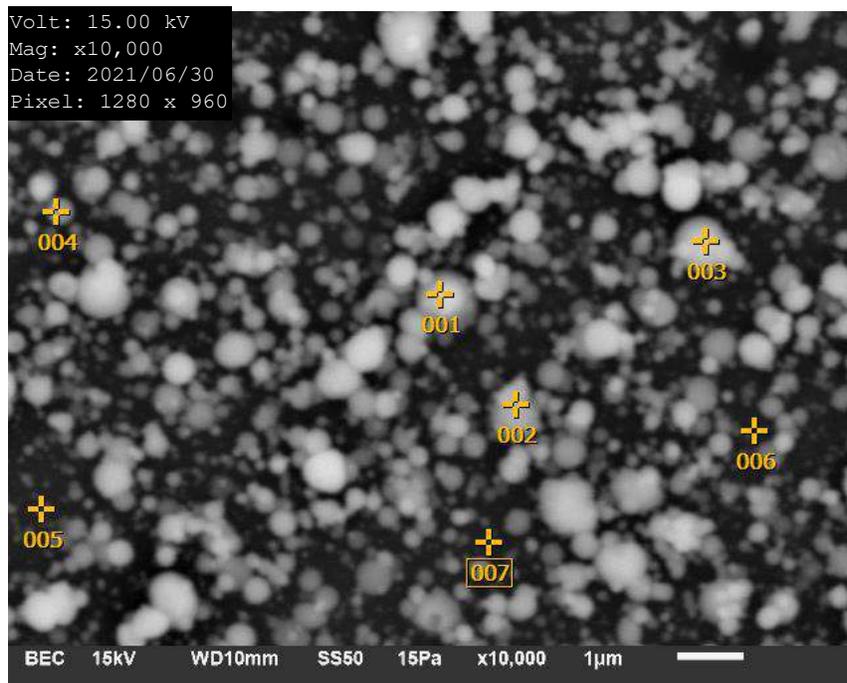


Figura 43: *Puntos donde se realizó el análisis SEM de la película "1% atom".*

El análisis SEM, muestra que existe la presencia de algunos elementos que se utilizaron como precursores para la fabricación tanto de las películas como las muestras utilizadas para la ablación. Elementos como el Itrio, Bario, Cobre y Oxígeno se encuentran presentes en la película, tal cual se observa en la Figura 44. Sin embargo, el elemento que se usó para la impurificación del material no fue detectado en el análisis. Esto puede deberse a una baja concentración del mismo, provocado por la misma síntesis; ya que al alcanzar altas temperaturas el magnesio podría entrar en fase de sublimación.

La Figura 44 muestra cada uno de los análisis realizados a la película. En cada uno de ellos puede observarse una señal de alta intensidad que es atribuible al silicio.

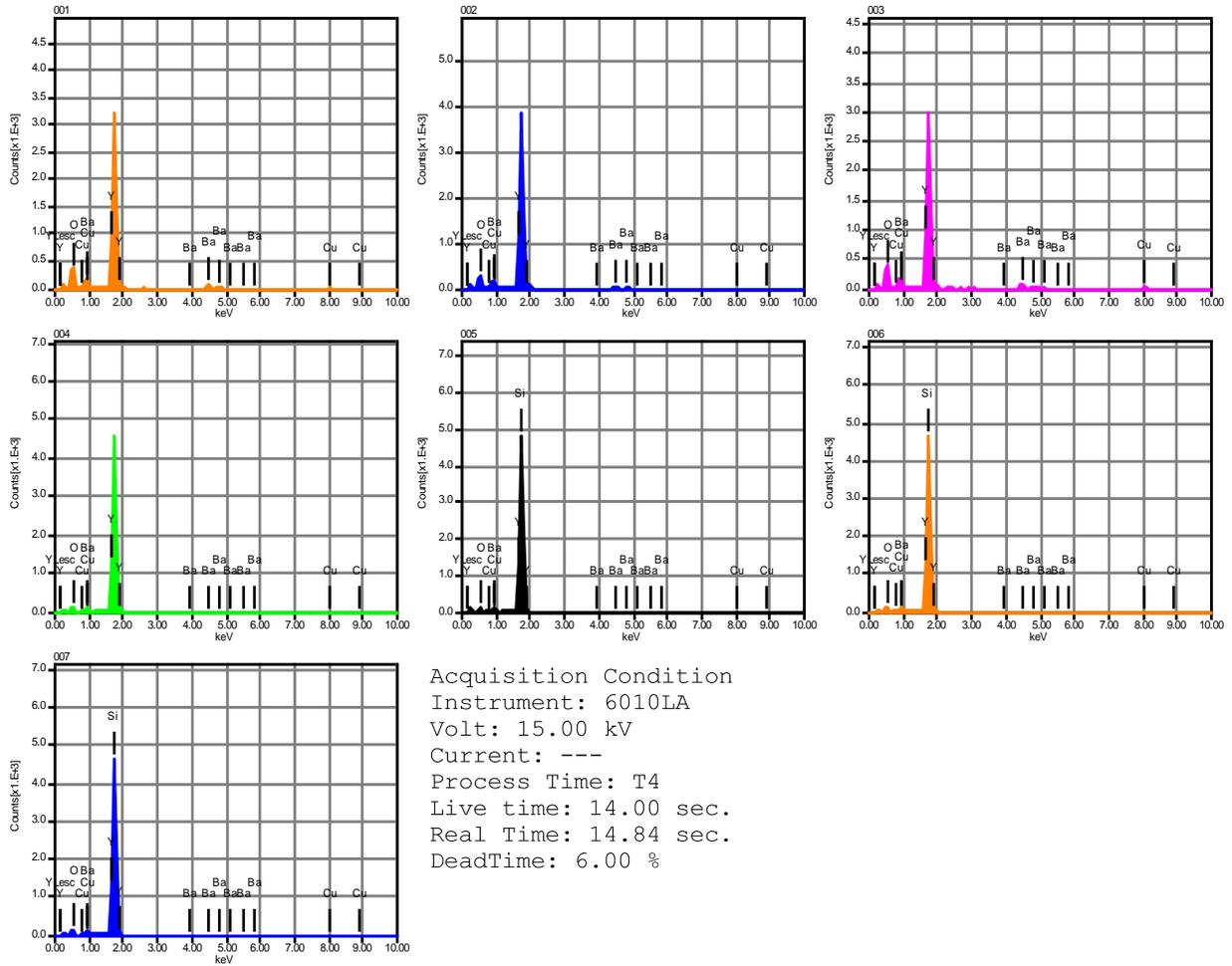


Figura 44: Resultado de cada uno de los análisis realizados a la película "1% atom". Así como las condiciones de adquisición del instrumento.

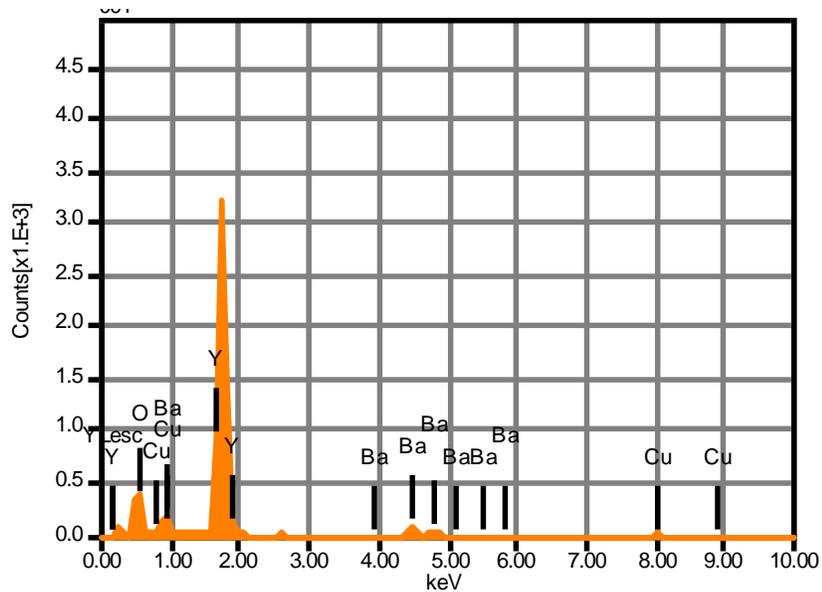


Figura 45: Análisis SEM de la película 1% atom.

Este elemento se presenta como una señal de alta intensidad debido a que el sustrato elegido para la fabricación de las películas es el antes mencionado. Al presentar un espesor considerable en la película, este se presenta en forma de señal.

Tabla 11: *Análisis realizados a la muestra 1% atom que muestra la composición elemental de forma porcentual en los puntos marcados de la Figura 43.*

	O	Si	Cu	Y	Ba
1	29.67		21.94	17.29	31.11
2	31.14		17.29	21.85	29.71
3	30.04		19.69	18.07	32.2
4	27.76		28.96	13.02	30.26
5	6.46	87.25	2.78	nd	3.51
6	7.27	82.76	4.28	1.34	4.35
7	6.92	83.68	4.68	1.09	3.64
Promedio	19.89	84.56	14.23	12.11	19.25
Desviación	12.21	2.37	10.3	8.89	14.45

La Tabla 11 muestra el análisis de cada uno de los puntos de la figura 43. La composición porcentual de cada elemento mostrado indica que los puntos de color blanco están compuestos de Itrio, Bario, Cobre y Oxígeno en diferentes porcentajes con diferencias mínimas entre punto y punto. Sin embargo, aquellos puntos que fueron analizados y se localizaban dentro de una región oscura en la Figura 43, se ubican en la Tabla 12 como el análisis 5, 6 y 7.

Estos puntos muestran que, en las regiones oscuras existe una alta concentración de silicio. Lo cual tiene sentido, ya que como se mencionaba anteriormente, el sustrato sobre el cual se fabricó la película está compuesto por este elemento.

La Tabla 12 muestra el segundo análisis de la película “1% atom” en la cual se puede apreciar la ausencia de silicio, esto se puede deber a la uniformidad de

la película. En esta tabla es más apreciable el contenido porcentual de cada uno de los elementos que realmente se requiere analizar, debido a que el silicio no interviene en las mediciones.

Tabla 12: Resultados del segundo análisis de la muestra 1% atom.

	O	Cu	Y	Ba
1	23.86	27.17	15.59	33.37
2	37.82	21.38	12.52	28.29
3	31.03	26.41	12.62	29.94
4	23.9	18.42	19.63	38.04
5	27.99	20.81	19.41	31.79
6	30.48	34.57	nd	34.95
7	30.61	37.92	4.43	27.04
8	30.36	43.43	2.2	24.02
Promedio	29.51	28.76	12.34	30.93
Desviación	4.47	8.99	6.82	4.54

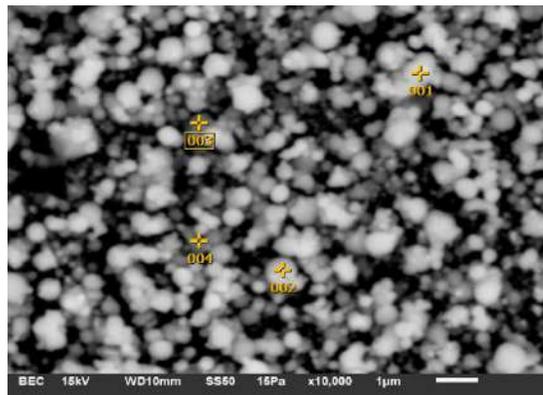


Figura 46: Puntos seleccionados para el análisis de la película 2% atom.

La figura 46 muestra los puntos seleccionados para el análisis de la película “2% atom”. Se realizaron cuatro pruebas en algunos puntos que se pueden apreciar como blancos, los cuales se pueden considerar como granos en la película.

Como es posible apreciar en la Figura 46, la concentración de granos es mucho mayor que la de la película mostrada en la Figura 43. Comparándola con los resultados de perfilometría, es evidente que la película tiene un espesor mayor.

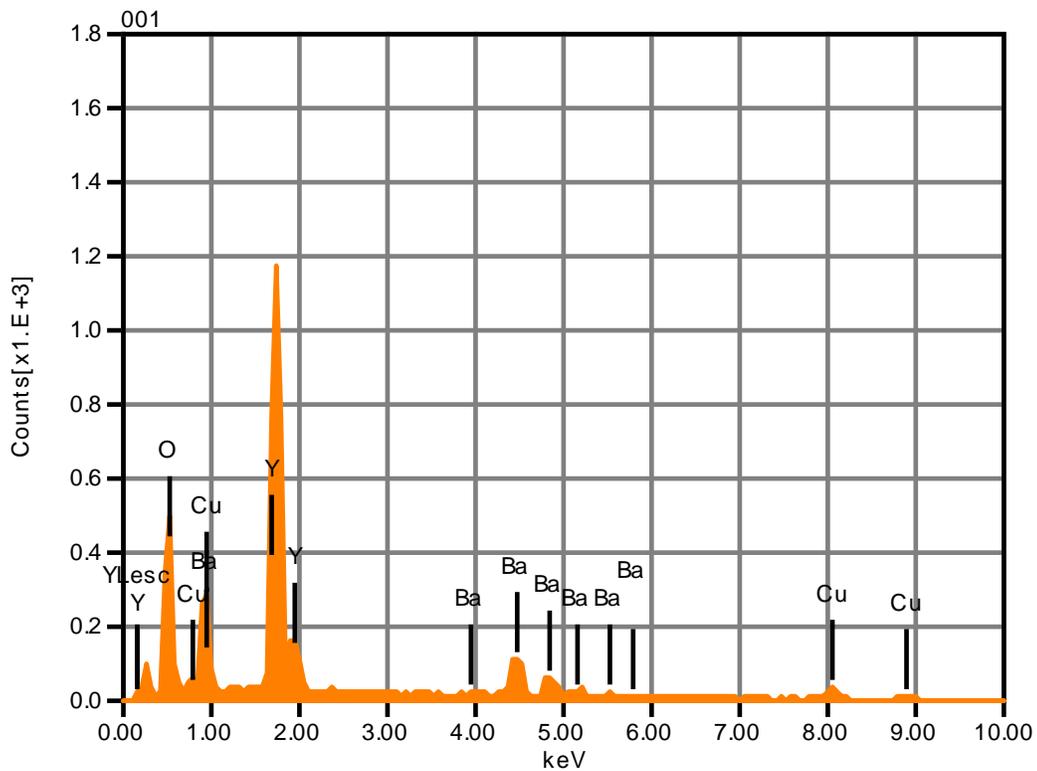


Figura 47: *Análisis SEM de la película 2% atom.*

La figura 47 muestra una señal similar mostrada a la de la Figura 44. Sin embargo, este análisis muestra los resultados sin señal de silicio. Una vez más, el magnesio no se encuentra presente dentro del análisis, por lo cual los tratamientos térmicos realizados a las muestras y la alta temperatura que existió durante la fabricación de la película pudieron perjudicar los resultados.

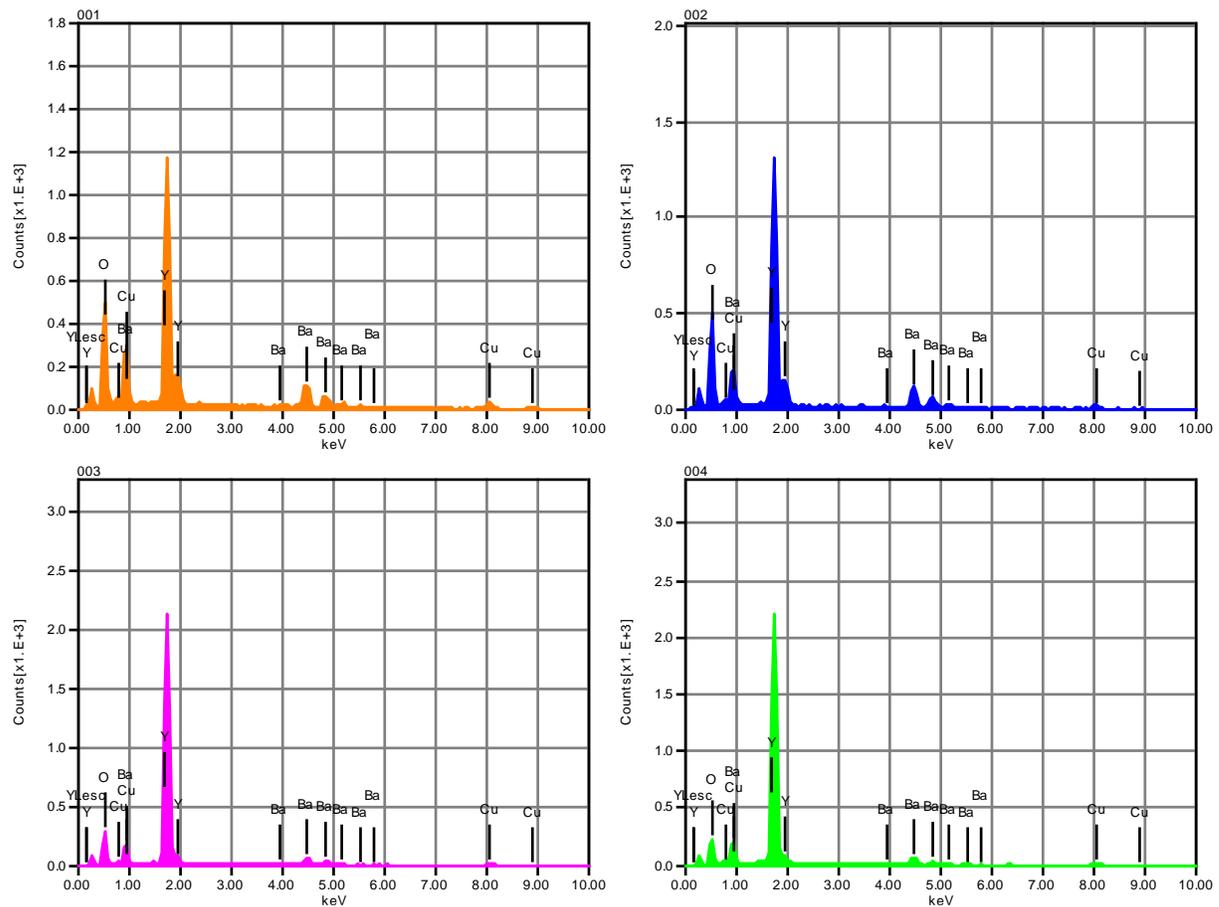


Figura 48: Resultado de las mediciones a la muestra 2% atom.

La Figura 48 muestra cada uno de los análisis realizados a la película 2% atom. En los cuales se puede apreciar una gran similitud entre las señales de la Figura 46 agregando la ausencia del silicio dentro del compuesto.

Tabla 13: Resultado de los cuatro análisis que muestra en forma porcentual la concentración de cada elemento en los puntos medidos.

	O	Cu	Y	Ba
1	25.09	19.65	23.13	32.13
2	28.79	11.98	24.57	34.65
3	28.56	20.34	20.57	30.53
4	23.62	24.8	18.1	33.48
Promedio	26.51	19.19	21.59	32.7
Desviación	2.57	5.32	2.86	1.77

La Tabla 13 muestra en promedio una baja concentración de cobre en comparación con la cantidad de itrio que se encuentra en la película. Esto podría tener consecuencias en la formación de la estructura cristalina deseada para obtener el efecto de superconductividad en el material.

Tabla 14: Resultados del segundo análisis a la película "2% atom".

	O	Cu	Y	Ba
1	22.7	25.35	14.2	37.76
2	21.2	31.1	18.31	29.39
3	24.95	24.24	20.51	30.3
4	28.65	21.1	20.46	29.79
5	27.26	17.88	24.82	30.04
Promedio	24.95	23.93	19.66	31.46
Desviación	3.09	4.95	3.86	3.54

Sin embargo, esta característica no se presenta en el segundo análisis, ya que como se puede apreciar de la Tabla 14, la concentración promedio de cobre ha aumentado significativamente. Lo que quiere decir que la película no es del todo uniforme en términos de composición química.

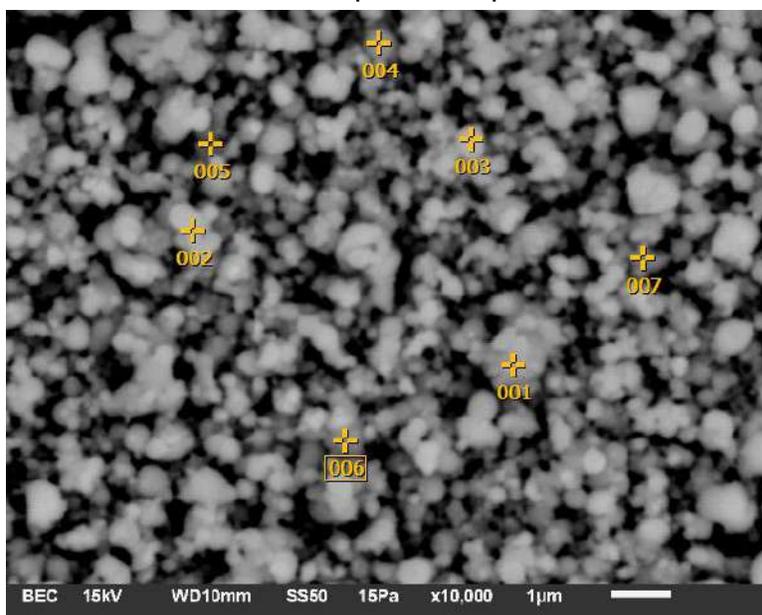


Figura 49: Puntos seleccionados para el análisis SEM de la película YBCO sin impurificar.

La figura 49 muestra la película de YBCO sin impurificar, la cual mostró mejores propiedades superconductoras en las pruebas de efecto Meissner. Esta muestra características similares a la película “2% atom”, ya que se aprecia una concentración considerable de granos sobre los cuales realizar la medición.

Para esta película se realizaron 7 mediciones en distintos puntos marcados en la figura 49. Los resultados del análisis son los siguientes.

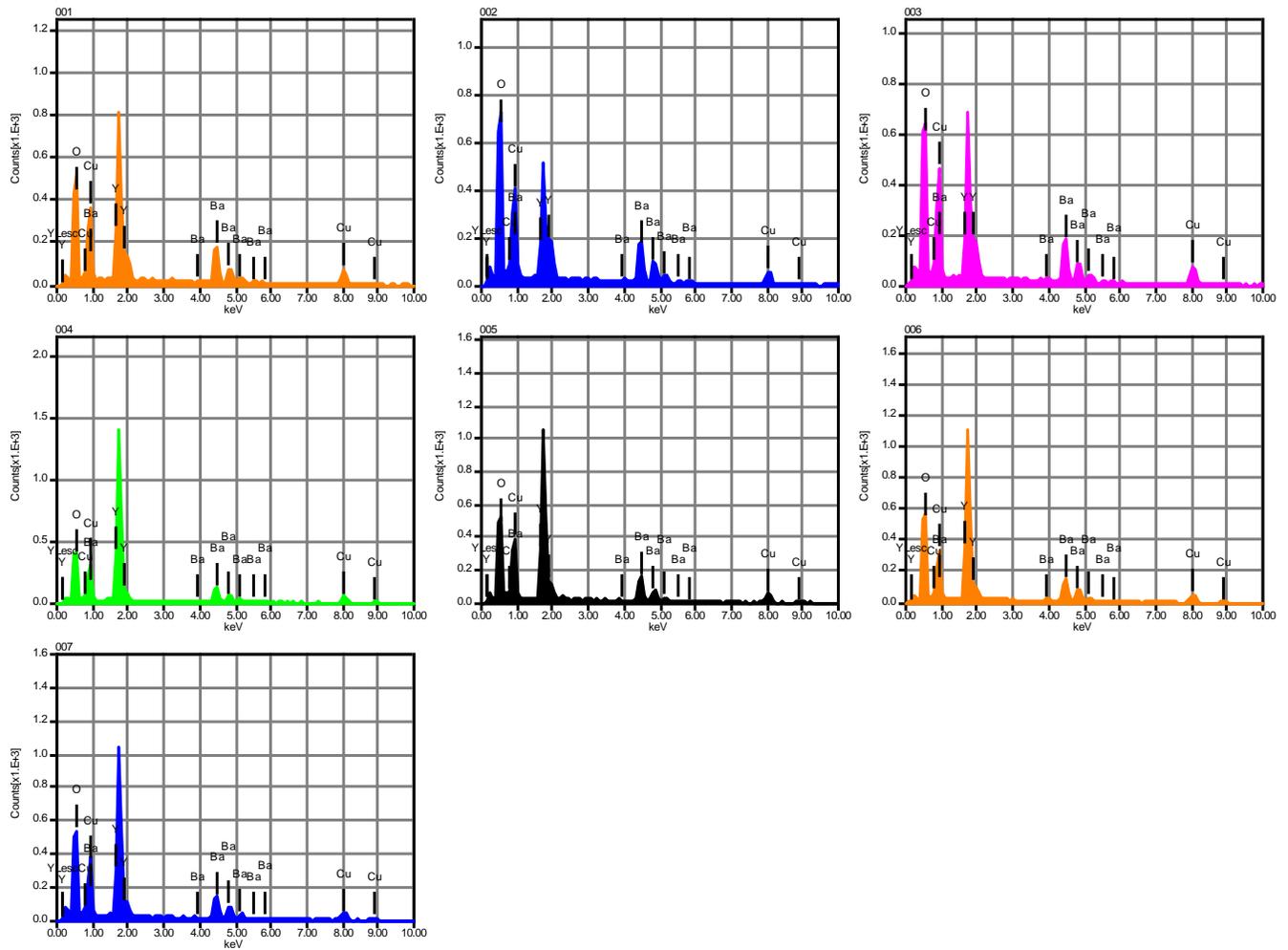


Figura 50: Resultado del análisis SEM de la película YBCO sin impurificar.

Los resultados de la Figura 50 evidencian la similitud entre la película sin impurificar con aquellas que recibieron una mecánica de impurificación. Adicionalmente, esta película muestra una alta intensidad de las señales, las cuales en las anteriores era un poco débil.

Tabla 15: Resultado del análisis SEM en siete diferentes puntos de la película de YBCO sin impurificar.

	O	Cu	Y	Ba
1	18.46	29.31	17.55	34.67
2	23.51	24.52	16.6	35.36
3	22.99	24.35	18.39	34.28
4	20.87	29.59	16.22	33.32
5	22.35	25.18	17.12	35.35
6	24.14	24.46	15.5	35.9
7	24.41	25.44	16.17	33.97
Promedio	22.39	26.12	16.79	34.69
Desviación	2.1	2.31	0.97	0.9

En esta película se puede apreciar una concentración de cobre mucho mayor a la que se encuentra en las películas mostradas anteriormente. Asimismo, es posible ver en la Tabla 15 que en las tres películas la concentración de Bario es el elemento con mayor predominancia en las películas.

Conclusiones

Se obtuvieron pastillas superconductoras del material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sin impurificar e impurificadas con magnesio a diferentes porcentajes mediante la técnica de reacción en estado sólido. Se realizaron mediciones de efecto Meissner a temperaturas criogénicas con la finalidad de observar qué muestras presentaban efecto superconductor, y de esta manera determinar cuáles muestras serían caracterizadas. Mediante microscopia Raman se pudo determinar que las pastillas elaboradas presentan señales correspondientes al material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En los espectros Raman se pueden observar 5 modos característicos del YBCO, los cuales pertenecen a las oscilaciones de los átomos de Bario ($\sim 115 \text{ cm}^{-1}$), a los átomos de cobre en los planos superconductores ($\sim 115 \text{ cm}^{-1}$), a los átomos O(2) y O(3) pertenecientes a los planos superconductores de CuO_2 , oscilando fuera de fase denotados por O(2,3) ($\sim 340 \text{ cm}^{-1}$), a los átomos O(2) y O(3) de los planos superconductores oscilando en fase, denotados por O(2,3) ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$).

Mediante mediciones de resistencia en función de la temperatura se pudo determinar la temperatura crítica de los superconductores sin impurificar e impurificado con magnesio al 1%; las cuales fueron 92 K y 90 K, respectivamente.

Se llevaron a cabo mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para la caracterización de las películas. Se puede observar que cuando la impurificación es menor, se produce una coalescencia de los granos, lo que reduce la presencia de agujeros en la superficie de las películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depositadas por láser pulsado. Esta coalescencia de granos da lugar a la obtención de granos más grandes, de hasta $10 \mu\text{m}$. A partir de las pastillas fabricadas se obtuvieron películas sobre sustratos de silicio, con espesores entre 527 y 1146 nm. Dichas películas muestran modos característicos del YBCO, lo que indica que la técnica de depósito por láser pulsado es adecuada para la obtención de películas delgadas de dicho superconductor.

Referencias

- Aburto, A. (2006). La licuefacción de los gases o hacia las bajas temperaturas. *Revistas UNAM: CIENCIAS*, 82, 52-61.
- Acherman, S. (2011). Liquefaction of gases and discovery of superconductivity: Two very closely scientific achievements in low temperature physics. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 33(2), 1–17. Doi:10.1590/S1806-11172011000200016
- Amador, C., & Guadarrama, F. (2016). *Levitación Electromagnética*. Feria de Las Ciencias UNAM. Recuperado de: https://www.feriadelasciencias.unam.mx/anteriores/feria20/index?file=feria108_01_levitacion_electromagnetica.pdf
- Amigo, J. (2006). *El método Rietveld*. Research Gate. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/236143200_Nociones_de_cristalografia_aplicadas_al_estudio_de_materiales_policristalinos_por_difraccion_de_los_rayos_X
- Baquero, R., & Navarro, O. (2007). *Ideas fundamentales de la superconductividad*. UNAM
- Berg, E., Geballe, T. H., & Kivelson, S. A. (2007). Superconductivity in zigzag CuO chains. *Physical Review B*, 76(21). Doi:10.1103/physrevb.76.214505
- Braunisch, W., Knauf, N., Bauer, G., Kock, A., Becker, A., Freitag, B., Grütz, A., Kataev, V., Neuhausen, S., Roden, B., Khomskii, D., Wohlleben, D., Bock, J., & Preisler, E. (1993). Paramagnetic Meissner effect in high-temperature superconductors. *Physical Review B*, 48(6), 4030–4042. Doi:10.1103/PhysRevB.48.4030
- Bustamante, A., Osorio, A., González, J. C., Carhuacho, M., Salas, N., De los Santos, L. & Díaz, A. (2004). Preparación Del Óxido Superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} Por El Método Sol-Gel. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 7(2), 3-8. Recuperado de: <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4761>
- Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). (s.f.). *Laboratorio de espectroscopía Raman*. Centro de Investigación de Materiales Avanzados. Recuperado de: <https://cimav.edu.mx/laboratorios/mtyraman/>

Chrisey, D. B., & Hubler, G. K. (2014). *Pulsed Laser Deposition of thin films*. Instituto Superior Técnico. Recuperado de: http://groups.ist.utl.pt/rschwarz/rschwarzgroup_files/PLD_files/PLD.htm

Cooper, L., & Fel'dman, D. (2011). *BCS : 50 years*. World Scientific.

Crivillero, M., & Guimpel, J. (2019). *Influencia de la estructura cristalina y de la mesoestructura sobre las propiedades físicas de películas delgadas y heteroestructuras basadas en β -FeSe*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Cuyo]

Dann, S. (2000). *Reactions and Characterization of Solids*. Wiley-Interscience

Diamant, R. (1998). *Depósito de capas delgadas por ablación con láser pulsado*. [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa]

Dougherty, R., & Kimel J. (2012). *Temperature dependence of the superconductor energy gap*. Cornell University. Recuperado de: <https://arxiv.org/abs/1212.0423>

Duque J., & Orozco G., Riascos S., (2015). ZnMnO Films Grown by PLD: Effect of Mn Concentration. *Momento* (Universidad Nacional De Colombia). (51). 95-103.

Eck, J. (1999). *Atypical Superconductors*. Superconductors. Obtenido de: <http://superconductors.org/INdex.htm>

Geim, A., Dubonos, S., Lok, J., Henini, M., & Maan, J. (1998). Paramagnetic Meissner effect in small superconductors. *Nature*, 396(6707), 144–146. Doi:10.1038/24110

Giribet, G. (2000). *Observaciones experimentales efecto Meissner*, 5–6. Universidad de Buenos Aires. Recuperado de: <http://users.df.uba.ar/giribet/f4/Supercv2.pdf>

González, L. (2002). *Caracterización Por Difracción De Rayos X De Heteroestructuras De Semiconductores iii-V: Aplicación Al Diseño De Superredes Tensadas Para Epitaxias De Ga As – Si*. [Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid]

Hirsch, J. (2019). *La superconductividad bien entendida empieza con H*. Reverté

Hott, R., & Wolf, T. (2015). Cuprate High-Temperature Superconductors. In *digital Encyclopedia of Applied Physics*, 1–14. Doi:10.1002/3527600434.eap738

Jin, F., Zhang, H., Wang, W., Liu, X., & Chen, Q. (2017). Improvement In Structure and Superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramics Superconductors by Optimizing Sintering Processing. *Journal Of Rare Earths*, 35(1), 85–89. Doi:10.1016/S1002-0721(16)60177-1

Johansson, T., Patwardhan, A. (2011). *Global Energy Assessment (GEA)*. Cambridge University Press.

Jensen, P. (2015) *Structural investigation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$* . [Tesis de maestría, University of Copenhagen]

Kamimura, J., Bogdanoff, P., Ramsteiner, M., Corfdir, P., Feix, F., Geelhaar, L., Riechert, H. (2017). p-Type Doping of GaN Nanowires Characterized by Photoelectrochemical Measurements. *Nano Letters*, 17, 1529–1537. Doi:10.1021/acs.nanolett.6b04560.

Kittel, C. (2003). *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté.

Kumar, S. (2018). Synthesis of high-Tc Superconducting Cuprate Materials through Solid State Reaction Route. *International Journal of Engineering, Science and Mathematics*, 7(3), 91–95. Recuperado de: http://www.ijesm.co.in/abstract.php?article_id=4939&title=synthesisofhightcsuperconductingcupratematerialsthroughsolidstatereactionroute

Liang, R., Dosanjh, P., Bonn, D. A., Baar, D. J., Carolan, J. F., & Hardy, W. N. (1992). Growth and properties of superconducting YBCO single crystals. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 195(1–2), 51–58. Doi: 10.1016/0921-4534(92)90073-L

López, E. (2011). *Antecedentes De La Superconductividad*. Superconductividad 100. Recuperado de: <http://www.superconductividad100.uson.mx/>

Magaña, L. F. (2013). *Los superconductores*. Fondo de Cultura Económica.

Marconi, D., Lung, C., & Pop, A. (2013). The influence of pelletization pressure on normal and superconducting properties of (Bi,Pb):2223 bulk system. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 355–359. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.068

Maroni, V., Reeves, J. & Schwab, G. (2007). On-Line Characterization of YBCO Coated Conductors Using Raman Spectroscopy Methods. *Applied spectroscopy*, 61, 359-66. Doi:10.1366/000370207780466208.

Mendoza, M., Tabares, C. (2000). Óxidos como sustratos para películas delgadas de superconductores de alta temperatura crítica. *Revista Mexicana de Física*, 46(1), 8-13. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/4108421>

Monthoux, P., Pines, D., & Lonzarich, G. G. (2007). Superconductivity without phonons. In *Nature*, 450(7173), 1177–1183. Doi:10.1038/nature06480

Olmo, R., & Nave, M. (2009). *Cooper Pairs and the BCS Theory of Superconductivity*. Recuperado de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/coop.html>

Olmo, R., & Nave, M. (2009b). *Meissner effect for superconductors*. Recuperado de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/meis.html>

Otero, J. (2015). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*. 1–6. Doi:10.13140/RG.2.1.5015.5362

Paglione, J., & Greene, R. L. (2010). High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Physics*, 6(9), 645–658. Doi:10.1038/nphys1759

Perez-Enriquez, R. & Moreno, Y. (2011). *El Efecto Meissner Y La Levitación Magnética*. 5. 49-56. Epistemus.

Pineda, N. (2011) *Microscopía Electrónica de Barrido*. Centro de Investigación de Materiales Avanzados. Recuperado de: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>

Pou, J., Lusquiños, F., Comesaña, R., & Boutinguiza, M. (2010). Production of biomaterial coatings by laser-assisted processes. In *Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research and Application*, 394–425. Doi:10.1533/9781845699819.5.394

Ríos, V. (2011). *Procesamiento Por Ablación Láser Y Caracterización De Películas Superconductoras Base-Bi*. Repositorio Digital IPN. Recuperado de: <http://repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/13924>

Rivera, B. (2016). *Operación del difractómetro de rayos X*. Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología. Recuperado de: <http://www.linan-icipcyt.mx/Manual%20XRD.pdf>

Seongsik H., Kyungmoon K., Hyeonsik C. & Gwangseo P. (2007). Raman analysis of asymmetrical chains in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. *Physica C: Superconductivity*, 454, 82-87. Doi:10.1016/j.physc.2007.02.001.

Siegrist, T., Greedan, J. E., Garrett, J. D., Wenhe, G., & Stager, C. V. (1991). Crystal structure and superconductivity in Re_2Si . *Journal of The Less-Common Metals*, 171(2), 171–177. Doi:10.1016/0022-5088(91)90140-Y

Smith, W., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*. The McGraw-Hill

Solis, M. A., De Llano, M., & Ramirez, S. (2007). Superconductores De Alta Temperatura Algunas Aplicaciones. *Ciencias*, (88), 46-48. Research Gate. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/284900023_Superconductores_de_alta_temperatura_algunas_aplicaciones

Soto, E. Y., Sarmiento, A., & Parra, C. A. (2017). Síntesis Del Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Mediante Sinterización por Descarga Luminiscente Anormal. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat*, 41(158), 36–40. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.428>

Suyama, Y., Matsumoto, M., Kageyama, S., & Sato, I. (1991). Effect of Oxygen Deficiency on the Superconducting Properties of YBCO. *Advances in Superconductivity*, 3, 391–394. Doi:10.1007/978-4-431-68141-0_86

Ud, F., Halim, A., Soo, C., Abidin, Z., Ud, A., & Kean, L. (2018). Conversion of YBCO Pellet into Single Layer Thin Film using Pulse Laser Deposition. *Journal of Physics*, 1082, 12-24. Doi:10.1088/1742-6596/1082/1/012024

Weisskopf, V. (1981). The formation of cooper pairs and the nature of superconducting currents. *Contemporary Physics*, 22(4), 375–395. Doi:10.1080/00107518108231541

William, F. Smith, J. (2006). *Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de los Materiales*.
McGraw Hill