



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

Maestría en Ciencias de la Energía

“Efecto de la impurificación con La y Pb sobre las propiedades eléctricas del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, para su aplicación en cintas superconductoras”

TESIS

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

Presenta: Ing. Carlos Andrés Loaiza Hidalgo

Dirigido por: Dr. Francisco Javier De Moure Flores

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Junio, 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias de la Energía

“Efecto de la impurificación con La y Pb sobre las propiedades eléctricas del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, para su aplicación en cintas superconductoras”

Tesis

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

Presenta:
Carlos Andrés Loaiza Hidalgo

Dirigido por:
Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario

Firma

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván
Asesor

Firma

Dra. Claudia Elena Pérez García
Asesor

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Asesor

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad

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

Centro Universitario, Santiago de Querétaro, Qro. Junio, 2021

RESUMEN

La superconductividad es una tecnología en constante desarrollo. Naturalmente el logro de mayores temperaturas críticas está ligado al descubrimiento de nuevos materiales. Actualmente los sistemas eléctricos operan cada vez más cercanos a sus límites de estabilidad, es por ello que se hace necesaria y primordial la transición que garantice la eficiente entrega de la energía eléctrica, evitando generar importantes pérdidas en la economía de cualquier país del mundo. El uso de materiales superconductores tiene la ventaja de al transportar grandes cantidades de corrientes eléctrica, este tiene pérdidas prácticamente nulas al no disipar la energía en calor y esta es una característica importante que se desea obtener en este trabajo.

En el presente trabajo se obtuvo el superconductor a base de bismuto; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ impurificándolo con Pb y La. La impurificación se realizó con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas del superconductor, lo que lo hará idóneo para poder aplicarlo en cintas superconductoras. El compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ se obtuvo a partir de la técnica de reacción de estado sólido y se realizaron las pastillas de distintos contenidos nominales de Lantano y Plomo. Se realizaron con tres ciclos de calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por doce horas y un sintetizado a una temperatura de $860\text{ }^\circ\text{C}$ por ciento cuarenta horas. Las pruebas de efecto Meissner fueron positivas, lo que sugiere que se obtuvo un material superconductor. La caracterización por espectroscopia Raman mostró modos vibracionales asociados al compuesto superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. Las mediciones de resistencia en función de la temperatura permitieron determinar una temperatura crítica de entre 103 K y 104 K.

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 el documento.

ABSTRACT

Superconductivity is a technology in constant development. Naturally the achievement of higher critical temperatures is linked to the discovery of new materials. Currently, electricity systems operate closer and closer to their limits of stability, which is why the transition that ensure the efficient delivery of electrical energy is necessary and essential, avoiding generating significant losses in the economy of any country in the world. The use of superconducting materials has the advantage of transporting large amounts of electric currents, this has practically zero losses by not dissipating the energy in heat and this is an important feature that you want to obtain in this work.

In the present work the superconductor based on bismuth was obtained; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ impurifying it with Pb and La. The impurification was carried out in order to improve the electrical properties of the superconductor, which will make it ideal to be able to apply it in superconducting tapes. The compound $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ was obtained from the solid state reaction technique and the pills of different nominal contents of Lanthanum and Lead were made. They were performed with three cycles of calcining at 800 °C for twelve hours and one synthesized at a temperature of 860 °C for one hundred and forty hours. The Meissner effect tests were positive, suggesting that a superconducting material was obtained. Raman spectroscopy characterization showed vibrational modes associated with the superconducting compound $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. Resistance measurements as a function of temperature allowed to determine a critical temperature of between 103 K and 104 K.

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	11
2.1. Historia de la superconductividad	11
2.2. Superconductividad.....	12
2.3. Corrientes de apantallamiento	13
2.4. Conductividad perfecta	14
2.5. Superconductores tipo I	15
2.6. Superconductores tipo II	15
2.7. Fuerza de Levitación.....	16
2.8. Superconductores de baja y alta temperatura.....	17
2.9. El sistema BSCCO	17
2.10. Procesamiento por reacción en estado sólido.....	20
2.11. Crecimiento de fase Bi-2223.....	23
2.12. Impurificación del superconductor	23
2.13 Cintas Superconductoras.....	25
3. JUSTIFICACIÓN	26
4. OBJETIVOS	27
4.1 Objetivo General	27
4.2 Objetivos Particulares	27
5. METODOLOGÍA.....	27
5.1. Técnica de Reacción en Estado Sólido	27
5.2. Preparación de superconductor.....	28
5.3. Molienda.....	32
5.4. Tratamientos térmicos y formación de pastillas.....	32
5.5. Caracterización.....	32
5.5.1. Espectroscopia Raman.....	32
5.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	34
5.5.3. Medición de Temperatura Crítica.....	35

5.6. Ablación Láser.....	36
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
6.1. Pruebas Meissner.....	38
6.2. Espectroscopia Raman (Pastillas).....	38
6.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	41
6.5. Temperatura Critica.....	46
6.6. Películas delgadas de BSCCO.....	48
6.7. Microscopia Electrónica de Barrido de Películas Delgadas de BSCCO.....	49
7. CONCLUSIONES.....	55
8. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	57

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento de un conductor perfecto o ideal bajo un campo Magnético. (Flores L. E., 2017).....	13
Figura 2. Comportamiento de un superconductor sometido a un campo magnético externo: Efecto Meissner-Ochsenfeld. (Flores L. E., 2017).....	13
Figura 3. Comparación entre metales normales y superconductores de la dependencia entre la temperatura y la resistividad. (Melhem, 2012).....	14
Figura 4. Superconductor tipo I (Melhem, 2012).....	15
Figura 5. Superconductor tipo II (Melhem, 2012).....	16
Figura 6. Estructura cristalina de la fase Bi-2201, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Melhem, 2012)....	17
Figura 7. Estructura cristalina de la fase Bi-2212, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Melhem, 2012).....	18
Figura 8. Estructura cristalina de la fase Bi-2223, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (Melhem, 2012).....	19
Figura 9. Esquema básico de un láser de He-Ne.....	34
Figura 10. Ilustración esquemática del proceso de ablación láser.....	37
Figura 11. Raman del superconductor BSCCO dopado con diferentes cantidades molares de Lantano y Plomo.....	39
Figura 12. Raman del superconductor BSCCO dopado con diferentes cantidades molares de Plomo.....	40
Figura 13. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.054$ mol).....	43
Figura 14. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.108$ mol).....	43
Figura 15. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.214$ mol).....	44
Figura 16. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol).	44
Figura 17. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).	45

Figura 18. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.100 mol).	45
Figura 19. Curva de una transición superconductora Pb 0.350 mol	46
Figura 20. Temperatura crítica de las fases de alto y bajo para la muestra $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_9$	47
Figura 21. Curva de una transición superconductora La 0.180 mol y Pb 0.350 mol.....	47
Figura 22. Temperatura crítica de las fases de alto y bajo para la muestra $\text{Bi}_{1.29}\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$	48
Figura 23. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.060 mol).....	49
Figura 24. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.060 mol), correspondiente a los puntos (001 y 002).....	50
Figura 25. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.060 mol), correspondiente a los puntos (003 y 004).....	50
Figura 26. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.060 mol), correspondiente a los puntos (005 y 006).....	50
Figura 27. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.060 mol), correspondiente a los puntos (007 y 008).....	51
Figura 28. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol) y La (x = 0.060 mol).....	52
Figura 29. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol).....	53
Figura 30. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb (x = 0.350 mol).....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Factores del experimento.....	28
Tabla 2. Estequiometria de BSCCO sin dopar.....	29
Tabla 3. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.060$ mol)..	29
Tabla 4. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.100$ mol)..	29
Tabla 5. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.145$ mol)..	30
Tabla 6. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.180$ mol)..	30
Tabla 7. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol).....	30
Tabla 8. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.214$ mol).....	31
Tabla 9. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.108$ mol).....	31
Tabla 10. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.054$ mol).....	31
Tabla 11. Prueba Meissner.....	38
Tabla12. Modos Vibracionales de las fases de superconductor.....	38
Tabla 13. Espesores de películas delgadas de BSCCO impurificadas con Pb y La.....	48
Tabla 14. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).....	51
Tabla 15. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).....	53
Tabla 16. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol)....	54
Tabla 17. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol)....	55

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de energía y de servicios conexos, con miras al desarrollo social y económico y a la mejora del bienestar y la salud de las personas, va en aumento. Todas las sociedades necesitan de servicios energéticos para cubrir las necesidades humanas básicas y para los procesos productivos (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2011).

Los superconductores de alta temperatura crítica ofrecen una solución a estos requerimientos, dada su capacidad de transportar corriente sin pérdidas con menos uso de materiales y espacios. De tal forma que se ha propuesto el uso de cables de corriente directa, los cables hechos con superconductores a diferencia de sus contrapartes basadas en cobre o aluminio son capaces de transmitir la energía sin pérdidas en forma de calor. (Constaín, 2016).

Los materiales superconductores de alta temperatura (HTS) presentan una resistencia eléctrica casi nula a su temperatura de funcionamiento de aproximadamente $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Nexans, 2010). Los cables superconductores no sólo ahorran energía al no producir calor, sino que también admiten la transferencia de mucha mayor potencia que un cable de cobre con el mismo voltaje, de vital importancia ante la creciente saturación de la red eléctrica y los consecuentes apagones. Además, no producen altos campos electromagnéticos en sus proximidades ni efectos térmicos. Por todo esto los cables se pueden enterrar en vías subterráneas ya existentes. (Granados, 2020).

Se consideran a los superconductores tipo I como superconductores de baja temperatura, debido a que todos los elementos identificados como tal presentan superconducción a temperaturas menores de 7.2 K . (Melhem, 2012).

El superconductor de base bismuto, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, donde n es un número entero que puede tomar valores de 1, 2 o 3. La fase 3 es la que se ocupará en este trabajo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) $n=3$ y $T_c=110\text{ K}$ son las fases más utilizadas para el desarrollo de aplicaciones. (Abbas, 2012).

En los últimos años se ha logrado un avance significativo respecto a la fabricación de cintas superconductoras de compuestos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, usando tubos de plata los cuales son compatibles con la fase cerámica, es decir, la plata no reacciona con el material superconductor y es permeable al oxígeno. (Mariño, 2006)

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Historia de la superconductividad

En 1908, H. Kamerlingh Onnes inició el campo de la física de baja temperatura al licuar helio en su laboratorio de Leiden. Tres años más tarde descubrió que por debajo de 4.15 K la resistencia del mercurio se redujo a cero. Con esa encontrado, el campo de superconductividad nació. Al año siguiente Onnes descubrió que la aplicación de un campo magnético axial suficientemente fuerte restauró la resistencia a su valor normal. Un año más tarde, en 1913, se descubrió que el elemento principal era superconductor a 7.2 K. Otros 17 años pasarían antes de que este récord fuera superado, por el elemento niobio ($T_c = 9.2 \text{ K}$). Pasó una cantidad considerable de tiempo antes de que los físicos se dieran cuenta de la segunda característica distintiva de un superconductor, saber su diamagnetismo perfecto. En 1933, Meissner y Ochsenfeld encontraron que cuando una esfera se enfría por debajo de su temperatura de transición en un campo magnético, excluye el flujo magnético. (Charles P. Poole, 2014).

El informe del efecto Meissner llevó a los hermanos de Londres, Fritz y Heinz, a Proponer ecuaciones que expliquen este efecto y predigan cuán lejos puede penetrar un campo magnético externo estático en un superconductor. Llegó el siguiente avance teórico en 1950 con la teoría de Ginzburg y Landau, que describía la superconductividad en términos de un parámetro de orden y proporcionó una derivación para las ecuaciones de Londres. Ambas teorías son de carácter macroscópico. (Charles P. Poole, 2014).

A principios de 1987, los científicos habían fabricado el compuesto de lantano, que fue superconductor a cerca de 40 K a presión atmosférica y hasta 52 K bajo alta presión. Poco después, el sistema de itrio-bario, que descubrió la superconducción

en la baja década de 1990. A principios de 1988, la superconductividad alcanzó 110 K con el descubrimiento de BiSrCaCuO y luego la gama 120-125 K con TlBaCaCuO. (Charles P. Poole, 2014).

2.2. Superconductividad

La superconductividad es una propiedad que presentan algunos materiales y se fundamenta en dos principios: conductividad perfecta y diamagnetismo perfecto. Un conductor perfecto, en el criterio de resistividad, ofrece una resistencia nula al paso de la corriente. Esto implica que el campo en el interior no puede variar. La primera manifestación observable del estado superconductor fue la caída de la resistencia cuando la temperatura del material baja a temperatura crítica (T_c). En la Figura 1, se muestran los efectos del campo magnético sobre un conductor ideal. En la parte superior de la Figura 1, se observa cuatro momentos del conductor. En los primeros dos se indica que el conductor ideal, es enfriado manteniendo el campo magnético externo en cero ($B = 0$), posteriormente, manteniendo enfriado el conductor se enciende un campo externo representado por las líneas que suben; debido a su perfecta conductividad el campo no puede penetrar y rodea al conductor. En la última parte, se suspende el campo magnético y el conductor no sufre cambios (Flores L. E., 2017).

En la parte inferior de la Figura 1, se observa cómo el conductor al ser sometido a un campo magnético externo y luego enfriado por debajo de la temperatura crítica (T_c), atrapa al campo y no se aprecia cambio. A continuación, se apaga el campo externo y lo que se observa es que persiste un campo residual. Este estado residual permanecerá mientras la temperatura esté por debajo de T_c . A diferencia de este comportamiento, en un superconductor se presenta, además de la resistencia cero, el efecto Meissner. (Flores L. E., 2017).

Este efecto, también conocido como diamagnetismo perfecto, es observado y es radicalmente diferente al que acabamos de describir. Para explicarlo usaremos la Figura 2. En ella, en la parte superior, se ve un proceso similar al del conductor perfecto. El material enfriado a temperatura menor que T_c , expulsa el campo magnético. Pero la diferencia se puede ver al aplicar el campo magnético externo

antes del enfriamiento. En este caso, el campo penetra en el material, pero apenas alcanza la temperatura crítica y se hace superconductor, el campo es expelido de la muestra. Al retirar el campo no queda ningún vestigio o residuo de él, pues éste ya había sido eliminado del interior del superconductor. (Flores L. E., 2017).

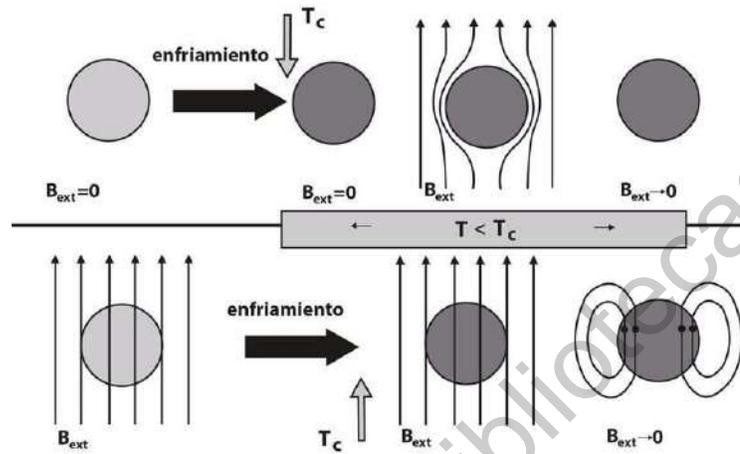


Figura 1. Comportamiento de un conductor perfecto o ideal bajo un campo Magnético. (Flores L. E., 2017).

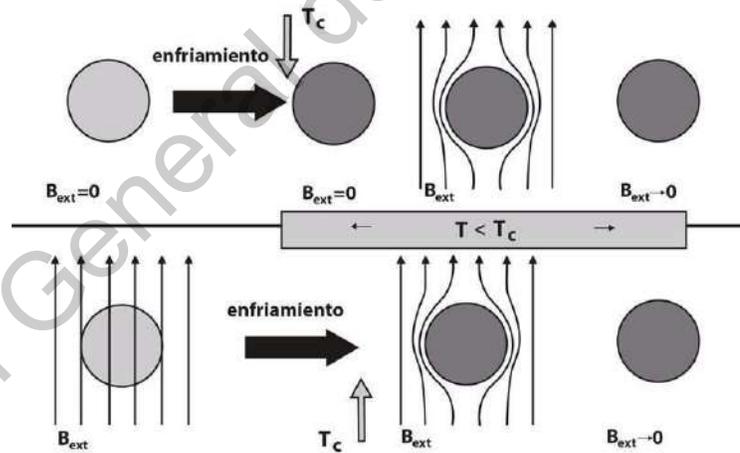


Figura 2. Comportamiento de un superconductor sometido a un campo magnético externo: Efecto Meissner-Ochsenfeld. (Flores L. E., 2017).

2.3. Corrientes de apantallamiento

Para expulsar el campo del interior del 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 dé un campo nulo en el Interior.

Como no puede existir campo en el interior, y una corriente es una fuente de campo magnético (Ley de Biot-Savart), las corrientes de apantallamiento no pueden pasar a través del superconductor, porque se crearía campo, sino que fluyen exclusivamente por la superficie. Su distribución es muy complicada, y hasta el momento, desconocida para una configuración genérica. Sólo en geometrías muy particulares y con campo aplicado uniforme, se ha podido calcular estas corrientes de apantallamiento. (Gil, 2002)

2.4. Conductividad perfecta

En la Figura 3 se observa una comparación de la resistividad en función de la temperatura entre un metal normal y un superconductor. La dispersión de electrones de los fonones en un metal normal disminuye con la temperatura debido a que la vibración reticular disminuye. La resistividad en estado normal ($T > T_c$) alcanza una saturación a un valor diferente de cero determinado por la dispersión de las impurezas en el material. A T_c el material entra en un estado condensado de electrones (estado de superconductividad) que permite una resistencia cero al paso de la corriente directa. (Melhem, 2012)

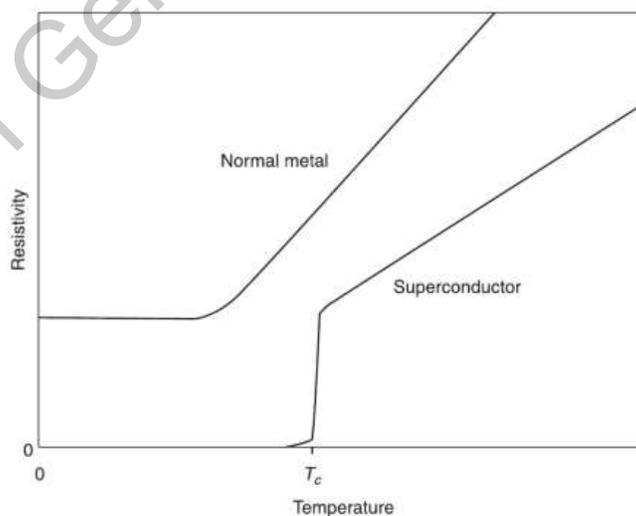


Figura 3. Comparación entre metales normales y superconductores de la dependencia entre la temperatura y la resistividad. (Melhem, 2012).

2.5. Superconductores tipo I

En estos superconductores, la densidad de corriente crítica es un límite. Si se supera su valor, el estado superconductor desaparece. Como en este tipo de superconductores H_c es muy pequeño, J_c es consecuentemente pequeño. Ver Figura 4. Esta es la razón por la que este tipo de superconductores es poco interesante para aplicaciones eléctricas o magnéticas. (Melhem, 2012).

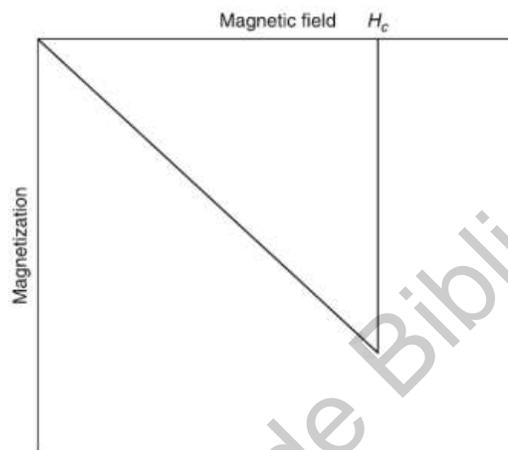


Figura 4. Superconductor tipo I. (Melhem, 2012).

2.6. Superconductores tipo II

En los superconductores tipo II esta relación es mucho más complicada y la relación entre T_c , H_C y J_c , como se puede ver en la Figura 5. Cuando se pasa al estado mixto, la corriente fluye por todo el material. Coexisten dentro del material vórtices de flujo, en zonas de estado normal y corriente en zonas en estado superconductor. Puesto que en los límites de los tubos hay un decaimiento exponencial del flujo, parte del mismo penetra en la zona por donde pasa corriente eléctrica, produciéndose fuerzas que tienden a mover los vórtices. Se produce entonces una variación de campo magnético que provoca un campo eléctrico. Este campo eléctrico actúa sobre los electrones que están en la zona normal del material, o sea, con resistencia no cero, produciendo disipación de energía. En resumen, en un superconductor tipo II, la corriente crítica es cero. Para evitar este contratiempo se introducen centros de anclaje que impidan la migración de los vórtices. Se puede

decir que la corriente crítica de un material depende de la habilidad que tiene el fabricante de introducir defectos en la red que permitan un fuerte anclaje de los tubos de flujo. (Melhem, 2012).

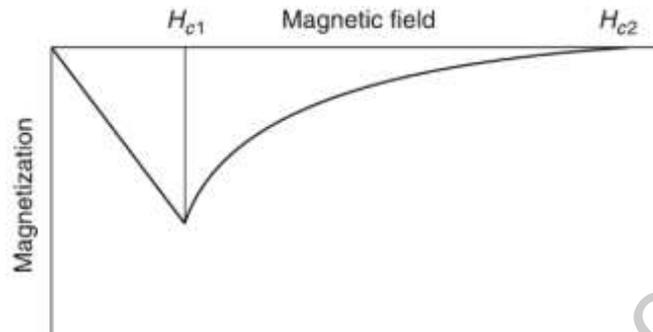


Figura 5. Superconductor tipo II. (Melhem, 2012).

2.7. Fuerza de Levitación

Los sistemas de levitación magnética basados en imanes permanentes son sistemas inestables. En cambio, cuando se utilizan superconductores, el comportamiento respecto a la levitación valía radicalmente, convirtiéndose en un sistema totalmente estable. (Barcelona, 2010).

Cuando acercamos un imán a un superconductor o viceversa, en un principio, el campo magnético del imán no penetra en el interior del superconductor, generándose una serie de corrientes de apantallamiento en este último que repelen el campo. De este modo, aparece una fuerza de repulsión entre ellos. Si continuamos acercándolos, llega un momento que se supera el primer campo en el superconductor. Debido al anclaje de los vórtices, el campo que se va introduciendo queda atrapado. Si ahora se intenta aumentar la separación relativa entre el imán y el superconductor, al estar el campo atrapado en ese último, se genera una tensión magnética que se traduce en una fuerza de atracción mutua. Esta distancia relativa es pues un punto de equilibrio estable. (Barcelona, 2010).

En realidad, la fuerza de recuperación que coloca al superconductor en el punto de equilibrio no es sólo vertical, sino que cuando se produce un desplazamiento lateral también aparece una fuerza que lo devuelve al estado anterior de equilibrio. Por lo

tanto, este sistema es totalmente estable, volviendo siempre a la posición de equilibrio después de una perturbación. (Barcelona, 2010).

2.8. Superconductores de baja y alta temperatura

Los superconductores se clasifican por su temperatura crítica en superconductores de baja temperatura (LTS por sus siglas en inglés) y superconductores de alta temperatura (HTS). Se consideran como superconductores de baja temperatura los materiales con una temperatura crítica por debajo de 30 K. Tradicionalmente los superconductores de baja temperatura han sido comúnmente utilizados en aplicaciones que requieren altos campos magnéticos, tales como los sistemas de resonancia magnética y levitación magnética. (Constaín, 2016).

Se consideran a los superconductores tipo I como superconductores de baja temperatura, debido a que todos los elementos identificados como tal presentan superconducción a temperaturas menores de 7.2 K. (Melhem, 2012).

Los superconductores de alta temperatura (HTS) fueron descubiertos en 1986 con la fabricación de LaBaCuO con una T_c de 30 K por Georg Bednorz y Alex Muller. Se le acredita a Paul Chu el descubrimiento del primer material con una T_c por encima del punto de ebullición del nitrógeno, el YBaCuO con una temperatura crítica de 90 K. (Melhem, 2012).

2.9. El sistema BSCCO

El superconductor de base bismuto, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (BSCCO), donde n es un número entero que puede tomar valores de 1, 2 o 3. Las fases superconductoras del material y sus propiedades dependen de la sustitución de n . La fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2201) con sustitución $n = 1$ (Figura 6) tiene una temperatura crítica $T_c = 20$ K que se considera como una fase parasitaria. La fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) para $n=2$ (Figura 7) y una $T_c= 85$ K y la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) $n=3$ (Figura 8) y $T_c=110$ K son las fases más utilizadas para el desarrollo de aplicaciones. (Abbas, 2012).

La textura requerida para el transporte de corriente de este material es uniaxial, un factor que permite que estos materiales sean usados como conductores en forma de tubos y cables (Melhem, 2012). Se considera el material más adecuado para aplicaciones energéticas debido a su estabilidad química y su flexibilidad de manufactura y procesamiento. (Blanca, 2012).

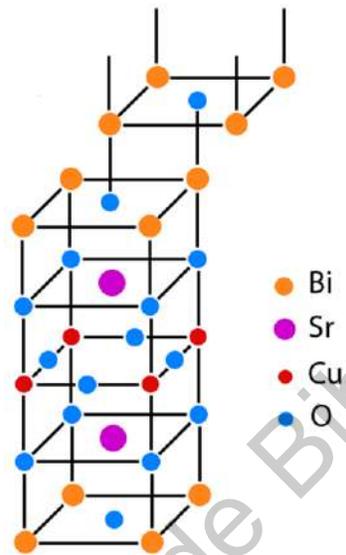


Figura 6. Estructura cristalina de la fase Bi-2201, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Melhem, 2012).

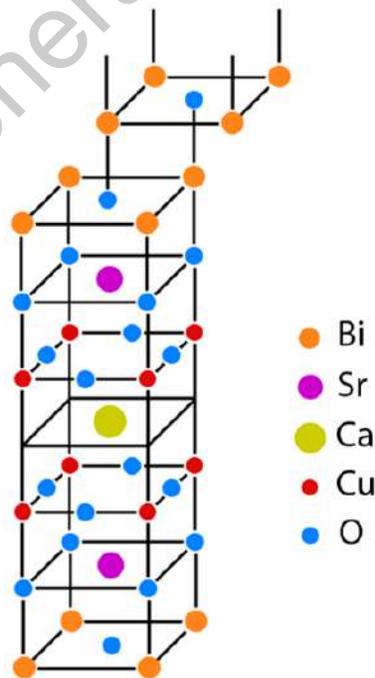


Figura 7. Estructura cristalina de la fase Bi-2212, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Melhem, 2012).

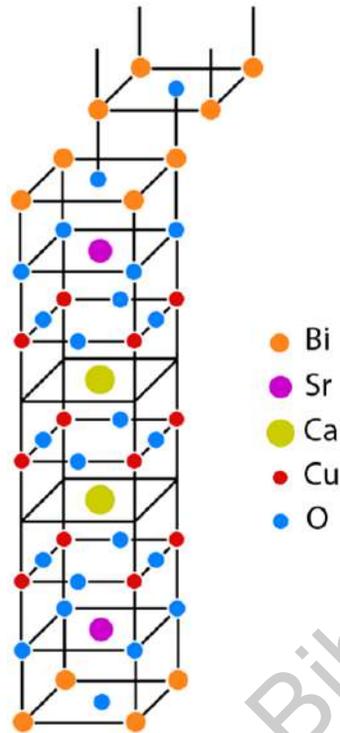


Figura 8. Estructura cristalina de la fase Bi-2223, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (Melhem, 2012).

La estructura cristalina consiste de dos bloques de construcción genéricos: las capas de cupratos superconductores y los bloques de capas aislantes que actúan como depósitos de cargas electrónicamente activos para la donación de huecos o electrones a las capas de cupratos. Las capas de cupratos se derivan de la estructura tipo perovskita por la denticulación de oxígeno de entre los planos de cupratos, mientras que los bloques aislantes se derivan de la estructura cúbica. (Melhem, 2012).

Los componentes de bismuto se observan como empaquetamientos de capas de CuO_2 intercaladas con capas de SrO y teniendo adicionalmente una superestructura inconmensurable, la inconmensurabilidad de esta modulación estructural previene la determinación completa de la estructura y por lo tanto la localización de oxígenos extra o de espacios vacíos, lo cual también impide un completo entendimiento de los mecanismos de dopado en las fases. (Vanderah, 1992)

La estructura Bi-2212 es considerada de mayor utilidad para imanes de altos campos magnéticos, mientras que el Bi-2223 es considerado de mayor utilidad para la preparación de cables superconductores. (Xiaobo Ma, 2016)

La densidad de corriente crítica es una propiedad importante del superconductor para sus aplicaciones tecnológicas. Se requieren grandes densidades de corriente además de un aumento de proporción de fase Bi-2223 durante su procesamiento, de modo que se pueda reducir el problema de acoplamiento débil en los límites de grano. El transporte de corriente en los superconductores granulares no depende solamente de la naturaleza de los granos, también de las interconexiones entre ellos. Se ha observado que los métodos de procesamiento aumentan la densidad de corriente crítica al mejorar la estequiometría de los límites de grano, el acoplamiento intergranular y la alineación de los granos. El método convencional de reacción en estado sólido es la técnica más utilizada para producir superconductores cerámicos, en ésta los materiales iniciales usualmente incluyen óxidos, carbonatos y otras sales, las cuales son mezcladas, homogeneizadas y tratadas térmicamente a una temperatura específica. (M. Anis-us-Rehmanm, 2012)

2.10. Procesamiento por reacción en estado sólido

El procesamiento del material es la clave para las aplicaciones de todos los materiales de ingeniería. Como resultado el desarrollo de técnicas de procesamiento apropiadas para la obtención de las propiedades y formas deseadas de los superconductores es fundamental para alcanzar las aplicaciones tecnológicas de estos materiales. Debido a sus calores específicos altos a altas temperaturas, los superconductores de alta temperatura en volumen son térmicamente estables, y por lo tanto pueden ser utilizados para varias aplicaciones en ingeniería. (Constaín, 2016)

A fin de producir materiales superconductores en volumen a partir de polvos iniciales, dependiendo de los requerimientos específicos, es crucial el controlar cuidadosamente los polvos durante todo proceso. El polvo precursor generalmente es empacado en un tubo metálico y sometido a sucesivos pasos de molienda y sinterizado. La densidad del material inicial es de vital importancia para evitar la

formación y huecos y grietas durante los tratamientos mecánicos y térmicos. Una distribución de granos finos y una morfología de grano uniforme son requerimientos clave para obtener conductores largos de buena calidad. La obtención de las propiedades deseadas debe de estar balanceadas con respecto a costos aceptables. (Constaín, 2016)

El procesamiento por reacción en estado sólido (SSR) de ambos YBCO y BSCCO es muy similar, involucra mezclar los polvos de los reactivos en la proporción apropiada. Por lo general estos reactivos son usualmente óxidos o carbonatos precursores. El punto clave al momento de elegir los polvos precursores es que los reactivos deben de ser la alta pureza y químicamente estables a temperatura ambiente lo cual permita un control exacto de la estequiometría durante la molienda de los polvos precursores. Los reactivos homogeneizados pueden ser prensados en forma de pastillas y calcinados a temperaturas relativamente altas por periodos prolongados en un horno eléctrico a fin de producir la composición deseada. (Ginley, 2003)

La ruta de reacción en estado sólido presenta varios inconvenientes: El primero es que durante la molienda se pueden introducir impurezas químicas a los reactivos. El segundo es que los reactivos son mezclados a nivel de partículas individuales, lo cual dificulta la obtención de homogeneidad química a nivel molecular en el producto final, el tercero es que los polvos fabricados por reacciones en estado sólido son generalmente agregados, y su morfología y tamaño de partícula es difícil de controlar. Finalmente, la ruta de reacción en estado sólido generalmente requiere altas temperaturas (la descomposición de los carbonatos requiere altas temperaturas) y por lo tanto el consumo de energía es mayor. (Berdan Özkurt, 2013).

El utilizar un molino de bolas planetario para realizar una molienda de alta energía resulta en una mezcla homogénea con una microestructura optimizada con densidad de corriente alta en los límites de grano y una alta energía reticular, lo cual incrementa los centros de sujeción al ser sometidos a un campo magnético, es además una técnica de bajo costo, al realizar la molienda, se recomienda detener

el molino durante 5 minutos por cada 25 para enfriar el sistema y evitar la formación de fases no controlada debido al sobrecalentamiento del material. (A. Hamrita, 2012).

El tratamiento térmico está influenciado por el dopado, los superconductores dopados requieren mayor tiempo de tratamiento térmico para promover el crecimiento de la fase de alta T_c , temperaturas y ciclos de tratamiento térmico inadecuados pueden llevar a una reacción entre los precursores y el óxido añadido. (N. Boussouf, 2009). Varios factores, incluyendo la composición, polvos precursores, contenido de plomo, alineación del grano, conectividad intergranular, parámetros de sinterizado y los iones de dopado influyen de manera significativa en los parámetros del tratamiento térmico, y por lo tanto en las propiedades físicas finales de las muestras. Cabe destacar que el prolongar el tiempo de sinterizado demasiado resulta en defectos en la estructura, además del estado superconductor de alta temperatura (Abbas et al., 2012).

Sea demostrado que un control en la temperatura de sinterizado es muy relevante para obtener una T_c mayor de 100 K. Se ha reportado que la fase de Bi-2223 se forma entre 827 °C y 856 °C, y se ha demostrado que es termodinámicamente estable a temperaturas mayores de 856°C. Un tratamiento térmico durante 50-100 h es necesario para desarrollar proporciones significativas de fases de alta T_c , pero un tiempo de sinterizado más largo puede ser perjudicial debido a de desdensificación debida a la evaporación de bismuto y plomo. Se desarrolló posteriormente un procedimiento de molienda repetitiva para romper los límites de grano seguido de prensado y recocido para obtener la fase deseada de Bi-2223 en el material (Cardwell y Ginley, 2003).

La presión uniaxial utilizada durante la formación de pastillas se ha encontrado que también influye en las propiedades del material. Los valores de T_c y J_c dependen de la concentración de huecos y el contenido de oxígeno de la muestra. La presión influye en la formación de la fase, al aumentar la temperatura hasta 392 MPa aumenta el volumen de Bi-2223 formada y disminuye la formación de Bi-2212. Una

alta presión uniaxial prolonga los granos, disminuye la porosidad y mejora el acoplamiento de los granos. (D. Marconi, 2013)

2.11. Crecimiento de fase Bi-2223.

La evolución de la fase Bi-2212 a Bi-2223 es descrita por dos mecanismos, uno involucra la fase líquida rica en Ca-Cu, el mecanismo de nucleación y crecimiento. (Zhi-Xiong Cai, 1995).

Este mecanismo ocurre con la disolución de la fase Bi-2212 en el líquido, y posteriormente la nucleación de la fase Bi-2223 en la superficie del grano seguido de un crecimiento como granos separados. El segundo mecanismo ocurre en el estado sólido: La fase Bi-2223 puede aparecer como resultado de la intercalación de capas extra de CaCuO_2 en la estructura inicial Bi-2212. Un modelo inicial sugirió que las capas extras de CaCuO_2 son insertadas a lo largo del eje b en una sola dirección o en direcciones opuestas. (Li-jun Wu, 1997).

Un segundo modelo sugiere la difusión iónica de una capa Ca-Cu a lo largo del plano a-b a través de dislocaciones creadas por la inserción de los planos CaCuO_2 . Un modelo diferente sugiere un mecanismo de intercambio basado en el movimiento de intercrecimiento hacia la superficie de los granos como resultado de la frecuente presencia de fallas de apilamiento que permite distancias de difusión muy cortas entre Bi-2223 y la celda adyacente Bi-2212 a lo largo del eje c. (Zhi-Xiong Cai, 1995).

Más recientemente se ha propuesto un modelo de difusión unidimensional a lo largo del eje c. En este modelo la fase Bi-2223 crece capa por capa después de la reacción entre la fase Bi-2212 y los cupratos Ca-Sr, la cual avanza a través del material debido al movimiento de iones a través de la región transformada a Bi-2223. (Wen Zhu, 1999)

2.12. Impurificación del superconductor

La impurificación del material superconductor se realiza para maximizar las propiedades intrínsecas y extrínsecas de ambos, la base superconductora y el metal de dopado, cambiando las propiedades y el comportamiento del material. A fin de

controlar la impurificación del material, es esencial armonizar y ajustar sus propiedades eléctricas, electroquímicas, ópticas y magnéticas. (Zhuiykov, 2014)

El optimizar la concentración de portadores mejora las propiedades de superconducción de los cupratos. La concentración de portadores puede ser controlada con sustitución de cationes y variando el contenido de oxígeno. La T_c de los compuestos superconductores cupratos depende de la densidad de huecos móviles en los planos de CuO_2 , y por lo tanto de la valencia promedio de Cu. La formación y estabilidad de la fase Bi-2223 puede ser modificada por varios métodos ya sea por adición o sustitución de elementos de radios iónicos y características de enlace diferentes. Se dice que esta variación está relacionada con la densidad de portadores en los planos de CuO. (G. Yildirim, 2013)

Las propiedades mecánicas de los superconductores de alta temperatura siguen siendo importantes a considerar en la mayoría de las aplicaciones de alta T_c además de la densidad de corriente crítica. Lo anterior es debido a que estos materiales presentan relativamente bajas propiedades mecánicas lo cual limita sus aplicaciones prácticas. Una de las estrategias más importantes para mejorar las propiedades mecánicas del sistema BSCCO pueden ser alcanzado al realizar una sustitución por Y. Se ha observado que una sustitución por Y mejora la conexión entre los granos superconductores, y consecuentemente la resistencia mecánica aumenta. Un comportamiento similar es reportado con sustitución de Cd en el sitio de Ca. (A. Sedky, 2012).

La sustitución además permite suprimir el movimiento de vórtices. El dopado con Y aumenta la sujeción del flujo al reducir la anisotropía de red al fortalecer el acoplamiento entre planos de CuO_2 y optimiza los portadores por lo tanto previniendo el movimiento del flujo. El acoplamiento es lo suficientemente fuerte para prevenir el movimiento de vórtices. Una mayor fuerza de acoplamiento entre capas puede alcanzarse con un dopado con Y óptimo al 25%. El Y-BSCCO muestra comportamiento metálico en el estado normal. Concentraciones de Y entre 0-28% suprimen la resistividad y aumentan el T_c . Un aumento mayor del contenido de Y hasta 49% resulta en estado normal con mayor resistencia y una disminución de T_c .

El mayor valor de campo magnético se ha encontrado en 30% de Y (Blanca et al., 2013). Se ha encontrado que al reemplazar Ca_{2+} por Y_{3+} no influye en la pureza de la fase de Bi-2212, mientras que los parámetros de red como son distorsión ortorrómbica, morfología de superficie, concentración de oxígeno y portadores de huecos por ion de Cu son afectados. (M. Erdem, 2010)

El efecto de la sustitución en el sitio de Cu es mucho más fuerte porque afecta directamente las propiedades de superconducción al existir cambios en los planos de CuO_2 , mientras que la sustitución en el sitio de Ca afecta en su mayoría al bloque de almacenamiento de carga. Se observa una disminución en la T_c con una sustitución por una impureza magnética, tal como el níquel, o con una no-magnética como es el caso de Zn o Pr. El dopado con Ni afecta además las propiedades físicas en el estado normal. Una sustitución de Cu por Co o Zn en la fase Bi(Pb)-2212 resulta en una reducción de T_c . La superconductividad es suprimida por la presencia de iones magnéticos debido a un mecanismo de rompimiento (M. Erdem, 2010)

Se ha reportado que el dopado con Fe suprime las propiedades de superconductividad a menores concentraciones que el Ni, debido a que la fase ferromagnética y las fases superconductoras no se encuentran separadas, pero constituyen una fase única. El dopado con Fe no solo disminuye la T_c , sino que también amplía la transición de estado superconductor a normal. Este efecto está acompañado de una mejora de la pureza de la fase. El dopado con Fe es posible a bajas concentraciones si está acompañado de Pb. La presencia del plomo permite la sustitución de Cu por Fe en una razón prohibida en el compuesto libre de plomo. (F. Bouaïcha, 2009).

2.13 Cintas Superconductoras

En los últimos años se ha logrado un avance significativo respecto a este último punto mediante la fabricación de cintas superconductoras de compuestos de BSCCO, usando tubos de plata los cuales son compatibles con la fase cerámica, es decir, la plata no reacciona con el material superconductor y es permeable al

oxígeno. Por otra parte, las propiedades mecánicas de las cintas obtenidas. (Mariño, 2006)

El sistema BSCCO de alta T_c ha atraído la atención de muchos investigadores ya que, si bien la densidad de corriente crítica es baja con relación al YBCO, ha sido posible gracias a sus propiedades, fabricar cintas superconductoras por el método OPIT las cuales son usadas principalmente tanto en la producción de grandes campos magnéticos como en la fabricación de componentes de circuitos electrónicos y como cables para transmisión de energía. (Mariño, 2006)

3. JUSTIFICACIÓN

El interés en materiales avanzados ha aumentado debido a los requerimientos energéticos del mundo actual, como ejemplos: la generación no convencional de energía, el transporte y almacenamiento de energía. El 80% de las pérdidas eléctricas ocurren durante la distribución. (Raúl Jiménez, 2014).

Si se observa desde un punto de vista de energías renovables, las cuales se encuentran de forma localizada en lugares donde el recurso es rentable, las pérdidas durante el transporte de energía se convierten en un factor el cual puede entorpecer el desarrollo de este tipo de energías, por lo cual la investigación de nuevos materiales que no presenten resistencia al paso de la energía es primordial; los superconductores son materiales que cumplen con esta característica. (Flores J. H., 2012).

Se realiza el estudio sobre el sistema BSCCO debido a su estabilidad química y relativa facilidad para su manufactura, además de que debido a que presenta una estructura cristalina que permite el transporte de corriente de forma uniaxial, factor que permite que estos materiales sean usados como conductores en forma de tubos y cables, que posteriormente pueden ser utilizados en líneas de transmisión de energía. (Tixador, 2012).

El compuesto BSCCO, como el resto de los superconductores de alta temperatura, no cuenta con una estequiometría definida, y las propiedades de superconductividad dependen de las vacancias de oxígeno dentro de su estructura.

La absorción de oxígeno está definida por el tratamiento térmico al que es sometido el material, por lo cual es imperativo encontrar los ciclos que permitan el crecimiento de fases superconductoras y eviten el crecimiento de fases impuras.

El problema principal de los superconductores es que solo pueden usarse a bajas temperaturas, en el caso del material BSCCO alrededor de los 100 K, por lo cual se necesita realizar una impurificación con elementos que amplíen el rango de temperatura de uso. (Cardwell, 2003)

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

- Obtener un superconductor de alta temperatura, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ impurificado con Pb y La, mediante reacción en estado sólido para la aplicación en cintas superconductoras.

4.2 Objetivos Particulares

- Obtener el superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ mediante la técnica de reacción en estado sólido.
- Realizar un estudio que permita obtener los parámetros críticos de crecimiento del compuesto superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$.
- Determinar las fases cristalinas presentes en el material superconductor y su calidad cristalina, mediante difracción de rayos X.
- Obtener las propiedades eléctricas del material superconductor, mediante medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura a fin de encontrar la temperatura crítica.

5. METODOLOGÍA

5.1. Técnica de Reacción en Estado Sólido

El método más recurrido para preparar sólidos policristalinos (polvos) es la reacción directa en estado sólido o ruta cerámica de una mezcla homogénea de materia prima. El proceso de reacción en estado sólido se divide en dos etapas: la nucleación del producto y el crecimiento.

La reacción química y el proceso de nucleación no se pueden realizar a temperatura ambiente, en esta etapa se presentan estructuras cristalinas diferentes, se deben emplear altas temperatura de reacción por arriba de los 1000 °C. El esquema inferior muestra las etapas a seguir por reacción en estado sólido destacando: el peso de la materia prima, la mezcla de los óxidos, la molienda (puede ser en seco o húmedo). Este paso involucra varias repeticiones de molienda y de varios ciclos de calentamiento para homogeneizar el tamaño de partícula. (West, 2014)

Otra etapa consiste en un modelado y consolidado de los polvos a formas geométricas en particular, en forma de pastillas, cilindros o toroides, dependiendo de las características y de sus propiedades. Se fija una temperatura y tiempo de síntesis para que se lleve a cabo la reacción completa y densificación de material. Pueden realizarse tratamientos térmicos posteriores para crecer el grano, a estos se les conoce como un sinterizado. (Buriticá, 2015).

5.2. Preparación de superconductor.

En la preparación del superconductor se determinará los factores que tengan un mayor impacto sobre el crecimiento de la fase de alta temperatura crítica Bi-2223. Los factores se resumen en la Tabla 1:

Tabla 1. Factores del experimento.

Parámetros	1	2	3	4	5	6	7	8
Factores	Impurificación La, Pb (X=0.35 mol)				Impurificación Pb			
%	1.6%	2.8%	4.0%	5.0%	1.0%	2.0%	4.0%	6.5%
mol	0.060	0.100	0.145	0.180	0.054	0.108	0.214	0.350
Calcinado (3 ciclos)	800°C x 12 horas							
Tiempo Sinterizado	860°C x 140 horas							

Para la obtención del material superconductor se emplearon los reactivos de alta pureza en polvos; óxido de bismutoso (Bi_2O_3), óxido de plomo (PbO), óxido de lantano (La_2O_3), carbonato de estroncio (SrCO_3), carbonato de calcio (CaCO_3), óxido de cobre (CuO) para la preparación del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$.

Se utilizó como base la siguiente reacción de BSCCO sin impurificar.

Tabla 2. Estequiometria de BSCCO sin dopar.

Producto	Reactivos	Producto Final
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$ $\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{SrCO}_3+2\text{CaCO}_3+3\text{CuO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Cu}_3\text{O}_3$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_8$

Se utilizó la siguiente reacción para la obtención de la composición nominal Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.060$ mol), $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$:

Tabla 3. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.060$ mol).

Producto	Reactivos	Producto Final
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$ $.765\text{Bi}_2\text{O}_3+.35\text{PbO}+.06\text{La}_2\text{O}_3+2\text{SrCO}_3+2\text{CaCO}_3+3\text{CuO}$	$\text{Bi}_{1.53}\text{O}_3+\text{Pb}_{.35}\text{O}+\text{La}_{.12}\text{O}_3+\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Cu}_3\text{O}_3$ $\text{Bi}_{1.53}\text{Pb}_{.35}\text{La}_{.12}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$

De la misma forma, se utilizó para las siguientes reacciones, Pb ($y=0.350$ mol) y La ($x=0.100$ mol, 0.145 mol, 0.180 mol), $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$:

Tabla 4. Estequiometria de BSCCO dopado Pb ($x=0.350$ mol) y La ($x=0.100$ mol).

Producto	Reactivos	Producto Final
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$ $.725\text{Bi}_2\text{O}_3+.35\text{PbO}+.1\text{La}_2\text{O}_3+2\text{SrCO}_3+2\text{CaCO}_3+3\text{CuO}$	$\text{Bi}_{1.45}\text{O}_3+\text{Pb}_{.35}\text{O}+\text{La}_{.2}\text{O}_3+\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Cu}_3\text{O}_3$ $\text{Bi}_{1.45}\text{Pb}_{.35}\text{La}_{.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$

Tabla 5. Estequiometria de BSCCO dopado Pb (x=0.350 mol) y La (x=0.145 mol).

Producto	Reactivos
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$ $.68\text{Bi}_2\text{O}_3+.35\text{PbO}+.145\text{La}_2\text{O}_3+2\text{SrCO}_3+2\text{CaCO}_3+3\text{CuO}$
→	←
Producto Final	
$\text{Bi}_{1.36}\text{O}_3+\text{Pb}_{.35}\text{O}+\text{La}_{.29}\text{O}_3+\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Cu}_3\text{O}_3$ $\text{Bi}_{1.36}\text{Pb}_{.35}\text{La}_{.29}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$	

Tabla 6. Estequiometria de BSCCO dopado Pb (x=0.350 mol) y La (x=0.180 mol).

Producto	Reactivos
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$ $.645\text{Bi}_2\text{O}_3+.35\text{PbO}+.18\text{La}_2\text{O}_3+2\text{SrCO}_3+2\text{CaCO}_3+3\text{CuO}$
→	←
Producto Final	
$\text{Bi}_{1.29}\text{O}_3+\text{Pb}_{.35}\text{O}+\text{La}_{.36}\text{O}_3+\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Cu}_3\text{O}_3$ $\text{Bi}_{1.29}\text{Pb}_{.35}\text{La}_{.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$	

Para las otras composiciones, se utilizó las siguientes composiciones Pb (x=0.054 mol, 0.108 mol, 0.214 mol, 0.350 mol)

Tabla 7. Estequiometria de BSCCO dopado Pb (x=0.350 mol).

Producto	Reactivos
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}+\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3+\text{CuO}$ $.825\text{Bi}_2\text{O}_3+.35\text{PbO}+2\text{SrCO}_3+2\text{CaCO}_3+3\text{CuO}$
→	←
Producto Final	
$\text{Bi}_{1.65}\text{O}_3+\text{Pb}_{.35}\text{O}+\text{Sr}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6+\text{Cu}_3\text{O}_3$ $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_9$	

Tabla 8. Estequiometria de BSCCO dopado Pb (x=0.214 mol).

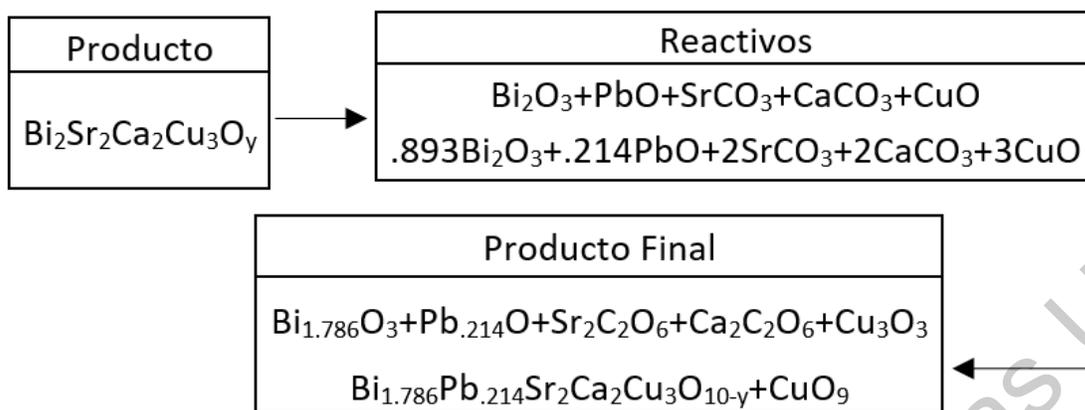


Tabla 9. Estequiometria de BSCCO dopado Pb (x=0.108 mol).

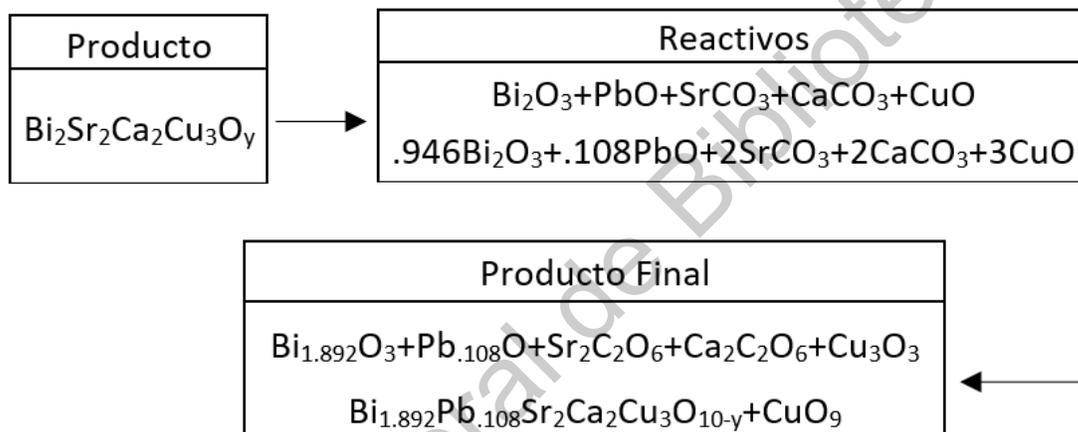
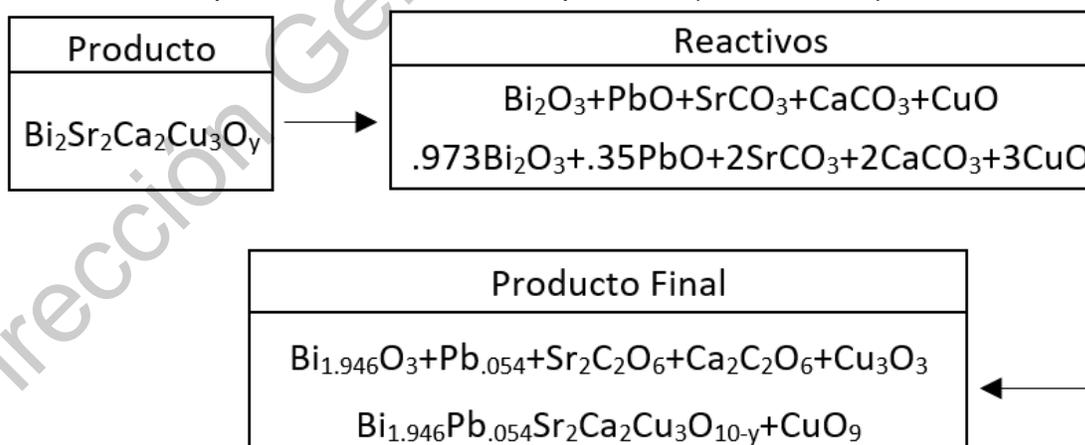


Tabla 10. Estequiometria de BSCCO dopado Pb (x=0.054 mol).



5.3. Molienda.

Las cantidades pesadas de cada composición se molieron por una hora en un mortero de ágata para dejar una mezcla homogénea, se utilizó alcohol isopropílico como lubricante, posteriormente se dejaron secar los polvos a temperatura ambiente.

Para moler los residuos grandes se utilizó un molino de bolas, para las composiciones impurificadas con La y Pb, se molieron por una hora y las de composición impurificadas con puro Pb se molieron por 2 horas con intervalos de una hora dejando reposar el polvo por 15 minutos ya que se deseaba una mezcla completamente homogénea.

5.4. Tratamientos térmicos y formación de pastillas.

Los polvos precursores fueron tratados térmicamente en un crisol de alúmina, esto consistió en tres ciclos de calcinado a 800 °C por 12 horas con una molienda manual de 5 minutos con alcohol isopropílico para humectar un poco el polvo para luego terminar de moler en el molino de bolas por 1 hora.

Posteriormente, los polvos fueron sometidos a un prensado uniaxial de 1000 psi para obtener unas pastillas de $\frac{1}{4}$ " de diámetro y finalmente se realizó un sintetizado a 860 °C por 140 horas.

5.5. Caracterización.

Las propiedades estructurales y morfológicas de las pastillas fueron evaluadas mediante espectroscopia Raman y Microscopía electrónica de barrido respectivamente.

Las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para la obtención de Tc se realizaron mediante el método de medición a cuatro puntas.

5.5.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de un material basada en el efecto Raman. El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica

de luz: el fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material, de forma que el fotón dispersado presentará energía inferior o superior a la energía del fotón incidente. Las diferencias de energía entre la luz incidente y dispersada están relacionadas a las diversas propiedades vibracionales presentes en el material. A diferencia del IR, cuyas medidas se realizan por absorción de radiación en la región del infrarrojo, en la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por haces intensos de un láser en la región UV-visible, y se observa la luz dispersada. La luz dispersada puede ser de dos tipos: la dispersión de Rayleigh, fuerte y de igual frecuencia que el haz incidente, y la dispersión Raman, muy débil. Raman calcula las frecuencias por diferencia entre luz incidente y dispersada. (Larkin, 2011).

El fotón que interactúa con el cristal crea un "estado virtual". Este estado virtual no es una absorción completa del fotón, en su lugar es una perturbación de la molécula la cual excita o des-excita estados de energía vibracional o rotacional. Por lo tanto, es considerado un proceso de dispersión inelástica debido a que el fotón no resonante dispersa los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas en lugar de absorber energía. Si la molécula dispersa con la misma energía (dispersión elástica) se le llama dispersión Rayleigh. Si la energía del fotón incidente es almacenada y liberada ya sea como vibraciones o rotaciones en la molécula, entonces esa diferencia de energía se observa como luz dispersada. Lo anterior significa que la luz dispersada tiene un cambio en la longitud de onda. Si la luz dispersada tiene una energía menor que los fotones incidentes es una dispersión Raman Stokes. Si la luz dispersada tiene una energía mayor que los fotones incidentes, entonces se le conoce como dispersión Raman anti-Stokes. (Larkin, 2011).

Con esta técnica, se utiliza para identificación de fases y compuestos de forma no destructiva, y no exige preparación de muestras. Brinda información complementaria a la obtenida por la espectroscopia de infrarrojo. (Larkin, 2011).

La mayoría de los materiales presenta un espectro Raman único constituido por bandas estrechas y bien definidas, asociadas a vibraciones locales o de red. La

técnica permite también la identificación de oxianiones, ya que son buenos dispersantes de la luz (Mac-Millan, 1988).

Los láseres de gas operan en su mayoría en la región visible del espectro electromagnético. Los componentes básicos del láser de gases nobles se encuentran ilustrados en la Figura 9. Una descarga de corriente alta pasa a través del gas noble contenido en el tubo de plasma. Afuera del tubo se hace pasar agua para enfriarlo. La descarga ioniza el gas y produce un estado excitado. Ambos espejos se encuentran recubiertos para reflejar la luz a longitudes de onda deseados. El espejo de salida transmite una fracción de la energía almacenada en la cavidad, y la radiación transmitida se convierte en el haz de salida del láser. Un prisma es insertado entre los dos espejos para forzar el láser a de salida a una específica longitud de onda (Ferraro et al., 2003).

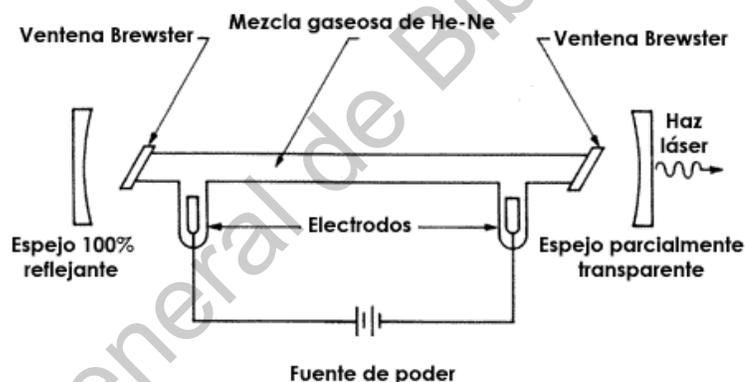


Figura 9. Esquema básico de un láser de He-Ne.

Para la caracterización de las pastillas del superconductor de base Bismuto se utilizó un sistema micro-Raman, utilizando un láser verde con una longitud de onda de 532 nm, pero al no obtener modos definidos se decidió usar el láser azul de una longitud de onda de 473 nm como fuente de excitación y con este se obtuvieron unos modos vibracionales más definidos.

5.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

Es un instrumento muy versátil, permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información morfológica y

de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado. Su versatilidad está dada en su alta resolución (de 20 a 50 Å) y apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de foco.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite caracterizar una gran variedad de materiales, como nano-estructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales y en algunos casos muestras con alto contenido en humedad. Los materiales restrictivos para realizar análisis son aquellos con propiedades magnéticas, a menos, que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención.

Podemos concluir mencionando que la microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales. Los equipos modernos permiten trabajar con muestras conductoras, no conductoras, secas y húmedas, sin embargo, el éxito del análisis depende en gran medida de la preparación de la muestra.

5.5.3. Medición de Temperatura Crítica.

El método más común para la medición de resistencias es el método a dos puntas, utilizando un multímetro u óhmetro para medir la resistencia deseada. Sin embargo, la resistencia medida por el instrumento es la suma de las resistencias de cableado y la resistencia incógnita.

El método de medición a cuatro puntas hace uso de dos circuitos vinculados alimentados por una fuente de corriente continua: uno por el cual circula corriente proveniente de la fuente medida con un amperímetro, y otro en paralelo a la resistencia incógnita, que contiene un voltímetro. Como los voltímetros poseen una resistencia interna muy grande (usualmente, del orden de los 10 MΩ), prácticamente no circula corriente por el circuito interno. Además, la resistencia de los cables uniendo los circuitos es baja, por lo que la caída de tensión sobre estos es despreciable.

De esta manera, el método de medición a cuatro puntas permite medir resistencias pequeñas, ya que elimina la contribución de la resistencia de cableado en la medición y de los potenciales de contacto. Además, es conveniente utilizar una fuente que regule la corriente de alimentación del circuito, manteniendo una dada tensión entre sus extremos, y fijando un límite para la corriente alimentada. Esto permitirá limitar la potencia disipada por el circuito a los límites permitidos por los instrumentos y elementos mediante la corriente máxima de alimentación y al mismo tiempo trabajar con una tensión constante sobre el circuito.

5.6. Ablación Láser.

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

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

El uso de radiación láser pulsada de alta intensidad, enfrente de la superficie del objetivo, genera un plasma y el material vaporizados expulsa en una corriente directa. La física y la química de todo el proceso se dividen a grandes rasgos en el régimen de la interacción de fotón/blanco en el sitio de destino, el régimen en el que la formación de plasma y la expansión adiabática isotérmica inicial se lleva a cabo, el régimen de la expansión adiabática, el transporte, la relajación y la interacción

con gases en la fase de plasma y finalmente, la condensación sobre el sustrato. Es una de las más versátiles y poderosas técnicas para el crecimiento de películas, ya que brinda la posibilidad de trabajar con altas presiones de gases reactivos y con una capacidad de producir un crecimiento epitaxial muy superior al de otras técnicas físicas en fase de vapor. La técnica de ablación láser también es conocida como láser epitaxial en el caso de aplicar un láser de baja potencia para vaporizar materiales (Ma et al., 2007). En la Figura 9 se representa el proceso de ablación láser es el siguiente:

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

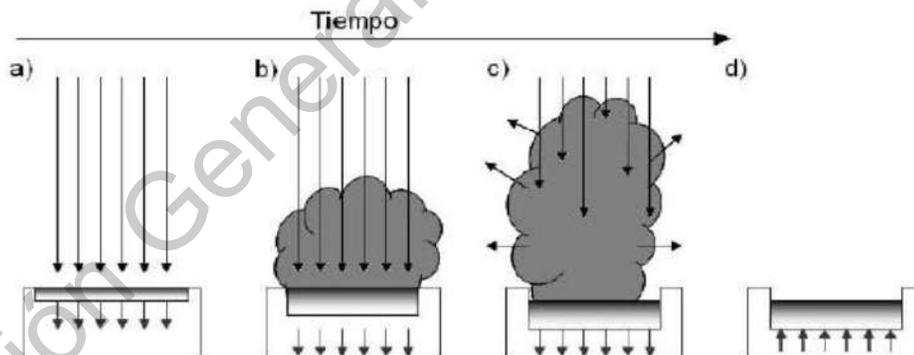


Figura 10. Ilustración esquemática del proceso de ablación láser.

El láser que se utilizó para la realización de las películas fue un IR con una longitud de onda de 1064 nm y una potencia de 680 mJ. El blanco a utilizar fue el silicio y se colocó a una distancia de 20 mm de la muestra. La película fue expuesta a 20 minutos a este proceso de ablación, para finalizar con un tratamiento térmico de 10 minutos.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se representan los resultados de las caracterizaciones, estructurales, morfológicas y eléctricas de las muestras y películas con su discusión.

6.1. Pruebas Meissner.

Con base a esta prueba se seleccionaron las pastillas a las que se les realizará las caracterizaciones correspondientes, en la Tabla 2 se muestran esos resultados. (*mejor resultado).

Tabla 11. Prueba Meissner.

Composición de Pastilla (moles)	Prueba Meissner
Pb (x=0.350), La (x=0.180)	Negativa
Pb (x=0.350), La (x=0.145)	Negativa
Pb (x=0.350), La (x=0.100)	Positiva
Pb (x=0.350), La (x=0.060)	Positiva
Pb (x=0.350)	Positiva*
Pb (x=0.214)	Positiva
Pb (x=0.108)	Positiva
Pb (x=0.054)	Positiva

Las pruebas se repitieron dos veces y de ambos lados de las pastillas ya que el tipo de superconductor BSCCO no genera un campo magnético tan grande como su contraparte el YBCO.

6.2. Espectroscopia Raman (Pastillas).

En la tabla 3 se muestran los modos vibracionales y asignaciones teóricas de las fases de superconducción del sistema de base bismuto. Modos Raman obtenidos correspondiente al superconductor de base bismuto. (Thomsen, 2002) (Huong, 1993).

Tabla12. Modos Vibracionales de las fases de superconductor.

Fase	Simetría	Band (cm ⁻¹)
Bi-2212	B _{1g}	115
(Bi/Pb)2223	A _{1g}	464
(Bi/Pb) 2223	A _g	522
(Bi/Pb)2223	A _{1g}	624

En la Figura 10 se muestran los espectros Raman de BSCCO dopado con una composición nominal de Pb ($x=0.350$ mol) y La ($b=0.180$ mol, 0.145 mol, 0.100 mol, 0.060 mol) $\text{Bi}_{a+2}\text{Pb}_x\text{La}_{b+2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$, a las cuales se le aplico un tratamiento de calcinación inicial a 800 °C durante 12 horas por tres ciclos. Posteriormente fueron sinterizadas durante 140 horas a una temperatura de 860 °C.

En la figura 11 se encuentran los espectros de las cuatro muestras, en donde se puede observar que en 115 cm^{-1} se presenta una banda de baja intensidad perteneciente al modo B_{1g} de la fase Bi-2212 de igual intensidad se presenta una banda en 624 cm^{-1} al modo A_{1g} de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223. (Huong, 1993).

En los espectros con la composición de La ($b=0.180$ mol, 0.145 mol) se observa que en 464 cm^{-1} se presenta una banda de baja intensidad perteneciente al modo A_{1g} de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223 y en 522 cm^{-1} se observa una banda con una mayor intensidad perteneciente al modo A_g de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223. (Thomsen, 2002).

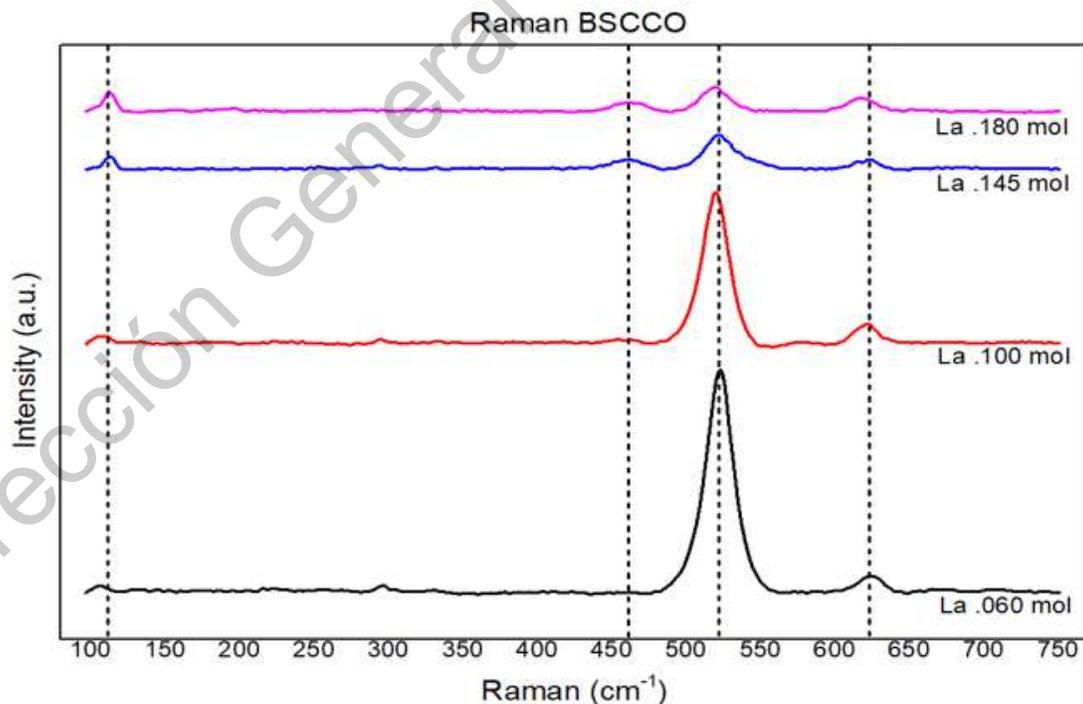


Figura 11. Raman del superconductor BSCCO dopado con diferentes cantidades molares de Lantano y Plomo.

A diferencia de los espectros con la composición de La ($b=0.100$ mol, 0.060 mol) en 464 cm^{-1} no se puede observar alguna banda, pero en 522 cm^{-1} se observa una banda de alta intensidad perteneciente al modo A_g de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223. Esto indica que al tener mayor concentración de La, las bandas en 464 cm^{-1} y 522 cm^{-1} son de una intensidad similar, al disminuir esta concentración se puede observar que la banda 464 cm^{-1} empieza a perder intensidad al punto de desaparecer, a diferencia de la banda 522 cm^{-1} que su intensidad aumenta considerablemente y esto indica que existe una mayor contribución asociada a esta fase. Estas mismas muestras son las que dieron positivo en la prueba Meissner. (Huong, 1993) (Thomsen, 2002).

En la Figura 12 se muestra los espectros Raman de BSCCO dopado con una composición nominal de Pb ($x = 0.350$ mol, 0.214 mol, 0.108 mol, 0.054 mol), $\text{Bi}_{a+2}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_9$ a las cuales se le aplico un tratamiento de calcinación inicial a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas por tres ciclos. Posteriormente fueron sinterizadas durante 140 horas a una temperatura de $860\text{ }^\circ\text{C}$.

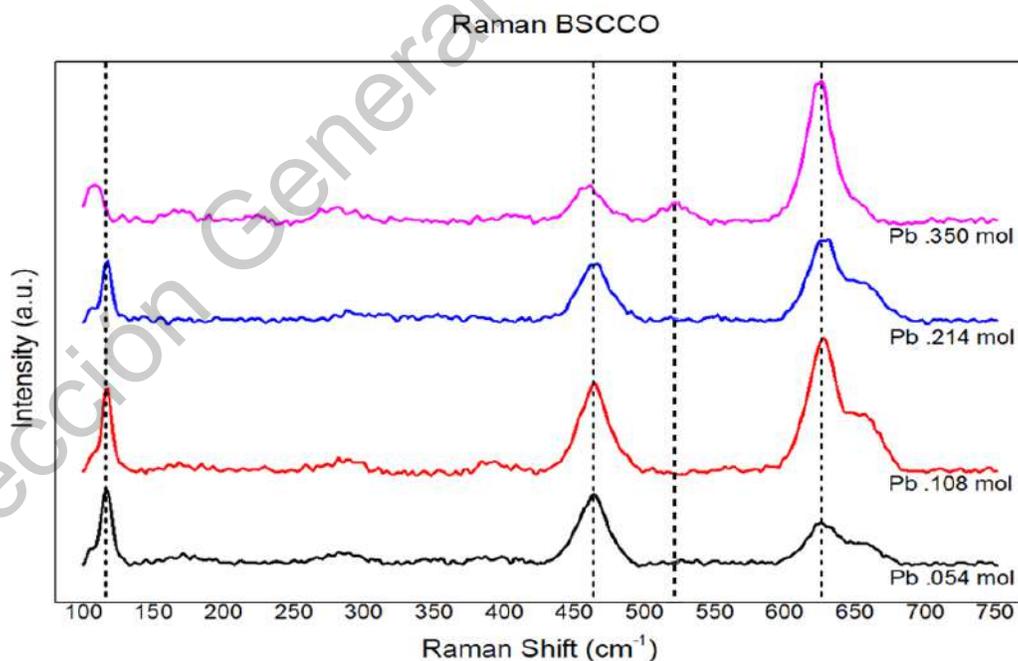


Figura 12. Raman del superconductor BSCCO dopado con diferentes cantidades molares de Plomo.

En la Figura 12 se encuentran los espectros de las cuatro muestras en donde se puede observar que en 115 cm^{-1} se presenta una banda que pertenece al modo B_{1g} de la fase Bi-2212 que va creciendo de intensidad al reducir la cantidad de Pb. Se observa un comportamiento similar en 464 cm^{-1} correspondiente a la banda que pertenece al modo A_{1g} de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223 al crecer su intensidad al reducir la cantidad de Pb.

En la muestra con Pb ($x = 0.350\text{ mol}$). en 522 cm^{-1} se observa una banda de baja intensidad que pertenece al modo A_g de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223, es la única que presenta esta banda de las cuatro muestras.

En las muestras con Pb ($x = 0.350\text{ mol}$, 0.108 mol) en 624 cm^{-1} se observa una banda de alta intensidad que pertenece al modo A_{1g} de la fase de muy alta temperatura (Bi/Pb) 2223. A diferencia de las muestras con Pb ($x = 0.214\text{ mol}$, 0.054 mol) en 624 cm^{-1} se observa una banda de menor intensidad comparadas con las muestras anteriores, esta diferencia se puede atribuir a la hora de la fabricación de las pastillas al no quedar completamente homogéneas.

De acuerdo a los resultados obtenidos en espectroscopia Raman se consideran como las mejores muestras aquellas con una composición nominal Pb ($x=0.350\text{ mol}$) y La ($b=0.060\text{ mol}$), $\text{Bi}_{1.53}\text{Pb}_{0.350}\text{La}_{0.12}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$ y Pb ($x=0.350\text{ mol}$), $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.350}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_9$, ya que estas presentan una mayor intensidad en las fases de superconductividad y una menor intensidad en las otras fases, esto hace que no tengamos mezclas de fase. Esto fortalece el resultado que las pruebas Meissner nos dieron.

6.3. Microscopia Electrónica de Barrido.

En esta sección se muestran las micrografías obtenidas mediante, microscopia electrónica de barrido, de las pastillas que dieron positivas en prueba Meissner, estas imágenes son la superficie de la pastilla, observando cúmulos de diferentes tamaños y crecimiento de formas de cristal en ciertas regiones de la superficie. Los tamaños de partícula que se muestran en las imágenes son de un campo de visión de 76.4 micrómetros y 19.1 micrómetros .

Las Figuras 13, 14, 15 y 16 se muestran las micrografías de las pastillas que solo están impurificadas con Pb. Se puede observar que hay formación de cristales en forma de aguja o láminas y otros en formas equiaxiales, los tamaños de cristales van desde los 5 micrómetros a los 10 micrómetros; Al aumentar la concentración nominal de Pb la forma de los cristales se vuelve más esféricos como dendritas, con la excepción de la Figura 15 que en ella se puede observar en mayor cantidad cristales en formas de láminas. (Berdan Özkurt, 2013)

Las Figuras 17 y 18 se muestran las micrografías correspondientes de las pastillas que están dopadas con Pb y La; Se puede observar que hay formación de cristales en forma de dendritas o granos redondeados, los tamaños de cristales van desde los 5 micrómetros a los 10 micrómetros; La que contiene mayor concentración nominal de La presenta una mayor cantidad de granos pequeños con formas más esféricas. (Berdan Özkurt, 2013)

De acuerdo a los resultados obtenidos de micrografía el tamaño de grano y la forma es el esperado, comparada con otra investigación de fase de alta temperatura dopadas con Pb. (Mikio Takano, 1988)

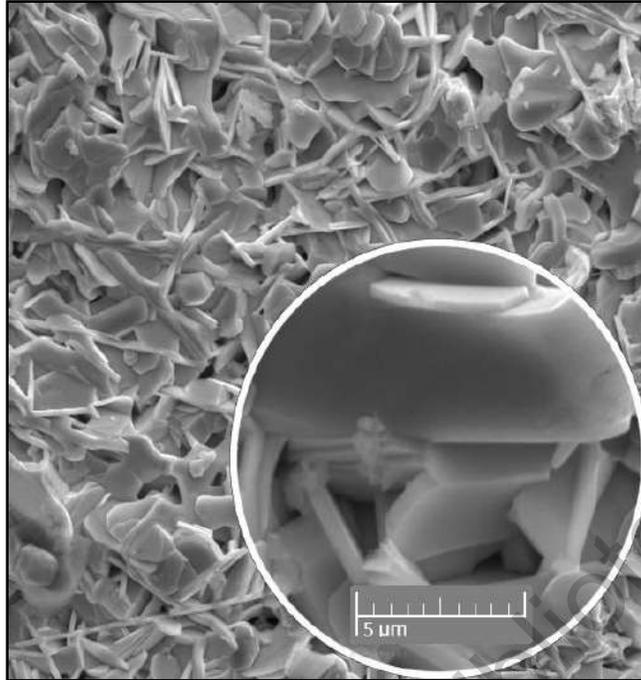


Figura 13. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.054$ mol).

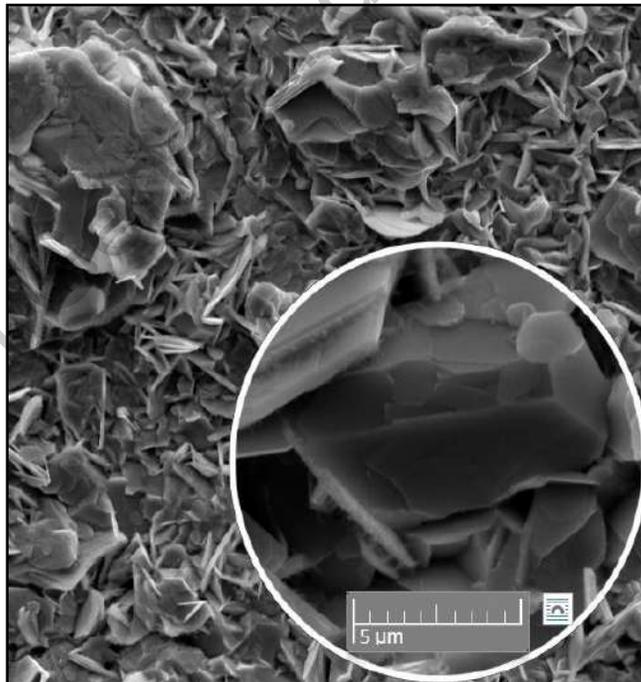


Figura 14. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.108$ mol).

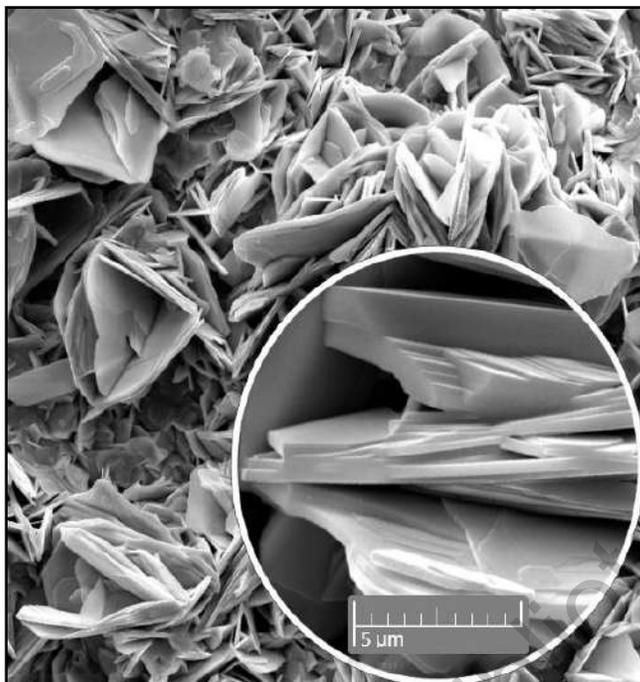


Figura 15. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.214$ mol).

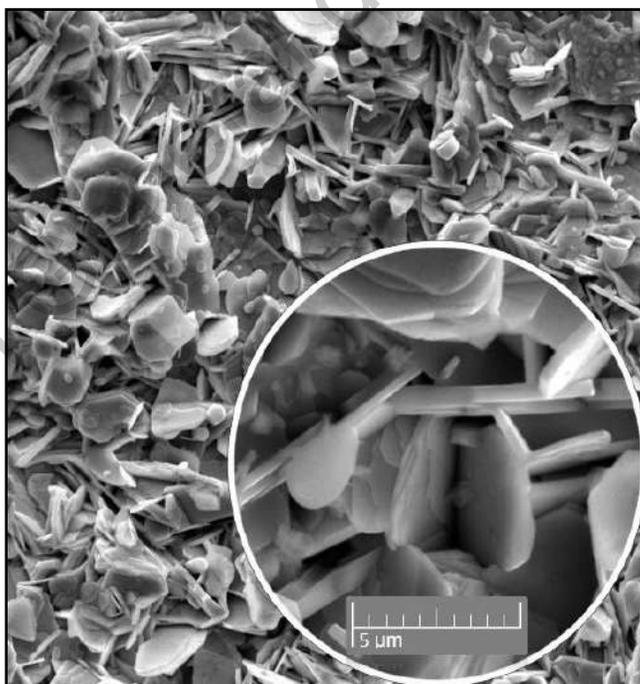


Figura 16. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol).

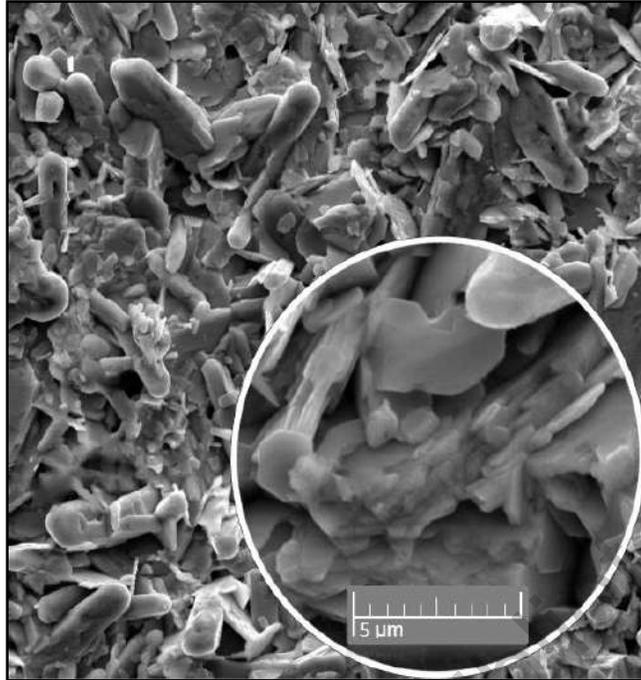


Figura 17. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).

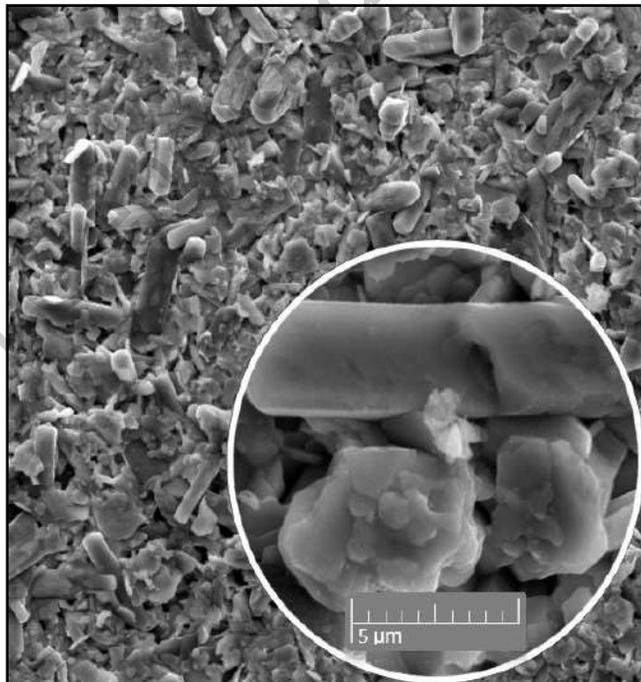


Figura 18. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.100$ mol).

6.5. Temperatura Crítica.

Se eligió la muestra de $\text{Pb } x = 0.350 \text{ mol}$, $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.350}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y} + \text{CuO}_9$ con base a los resultados de efecto Meissner.

En la Figura 19 se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura donde se muestra una transición superconductor de dos pasos, esto sugiere la coexistencia de la fase de T_c alto con la fase de T_c bajo. (Yasunao Suzuki, 1989)

La fase de T_c alto va desde 72 K a 102 K y la de T_c bajo desde 102 K a 113 K.

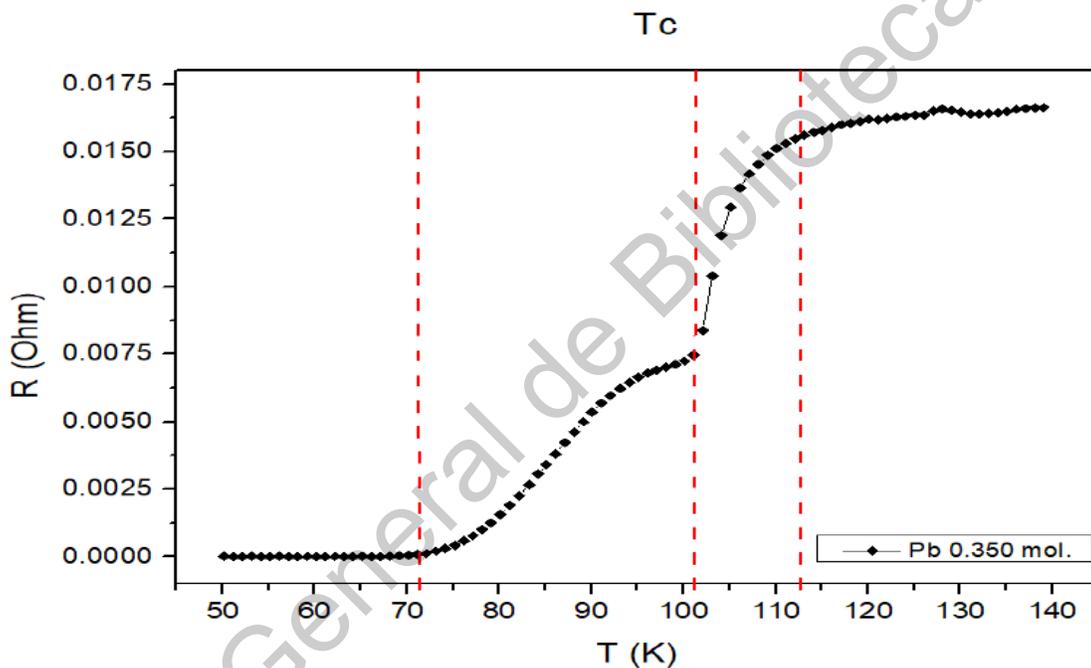


Figura 19. Curva de una transición superconductor con Pb 0.350 mol.

En la Figura 20 se muestran las temperaturas críticas de las dos fases, la de alto es de 86 K y la de baja 104 K.

Se eligió la muestra de $\text{Pb } x = 0.350 \text{ mol}$ y $\text{La } x = 0.180 \text{ mol}$, $\text{Bi}_{1.29}\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y} + \text{CuO}_{12}$ con base a los resultados de efecto Meissner, en la Figura 21 se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura donde se muestra una transición superconductor de dos pasos, esto sugiere la coexistencia de la fase de T_c alto con la fase de T_c bajo. (Yasunao Suzuki, 1989).

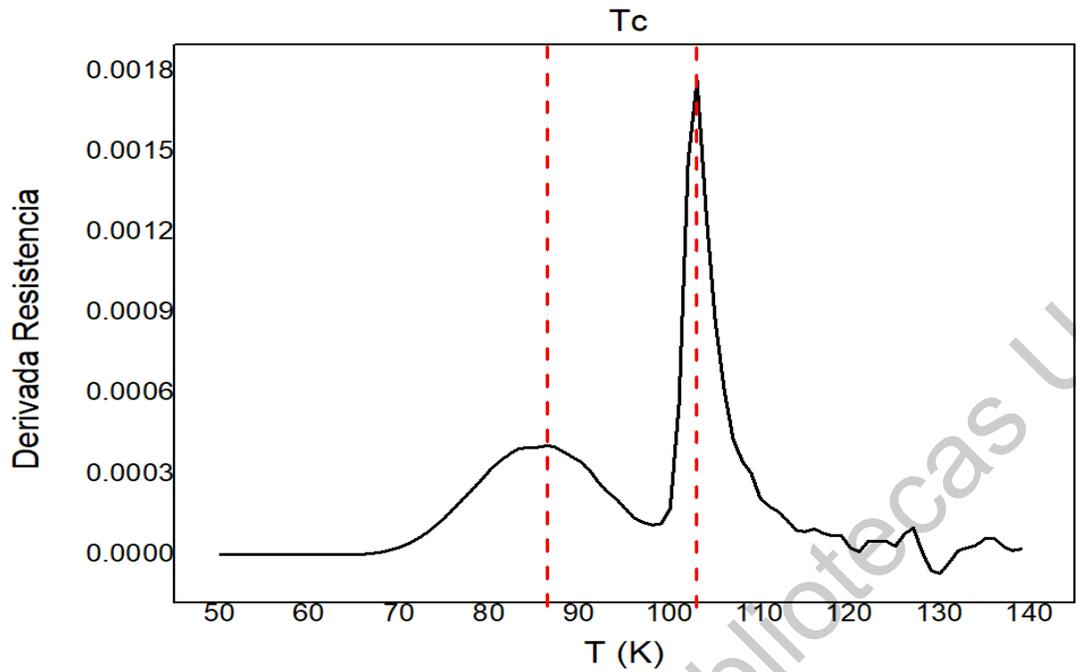


Figura 20. Temperatura crítica de las fases de alto y bajo para la muestra $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_9$.

La fase de Tc alto va desde 70 K a 97 K y la de Tc bajo desde 97 K a 112 K.

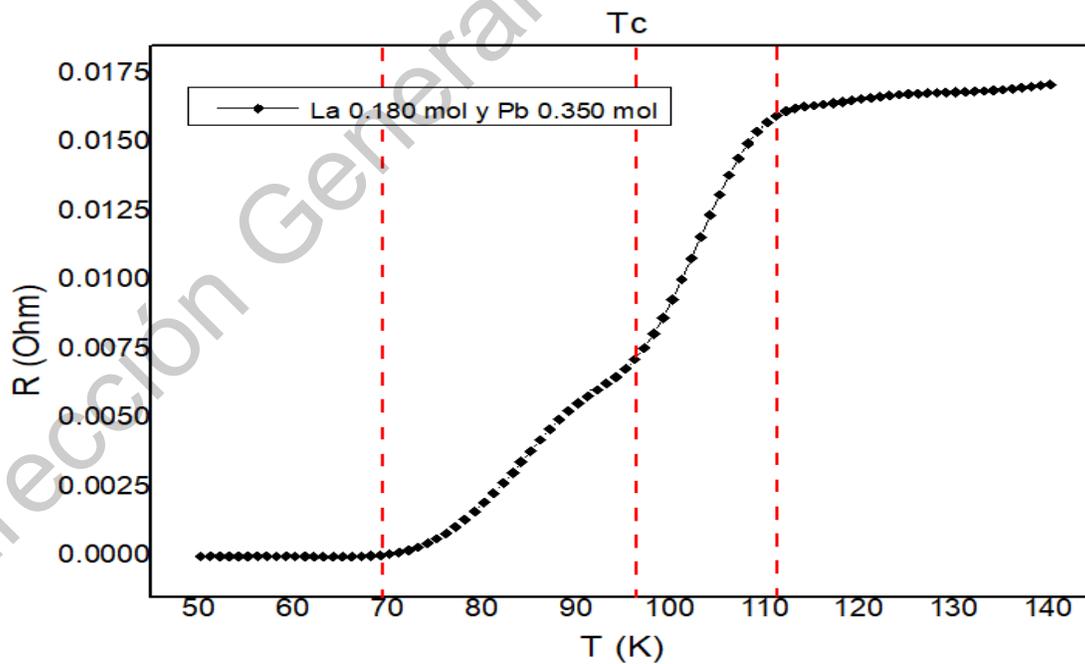


Figura 21. Curva de una transición superconductor La 0.180 mol y Pb 0.350 mol.

En la Figura 22 se muestran las temperaturas críticas de las dos fases, la de alto es de 84 K y la de baja 103 K.

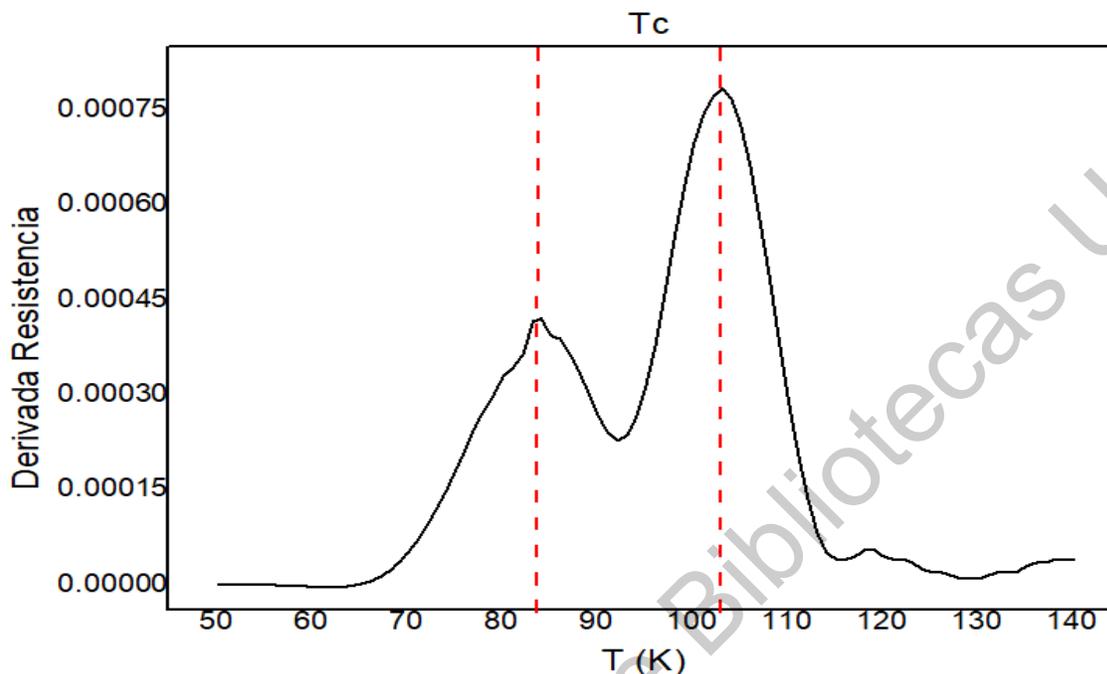


Figura 22. Temperatura crítica de las fases de alto y bajo para la muestra $\text{Bi}_{1.29}\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$.

6.6. Películas delgadas de BSCCO.

En la Tabla 13 se muestran los diferentes espesores de las películas de BSCCO expuestas por 20 minutos a laser IR con longitud de onda de 1064 nm y una potencia de 680 mJ, para finalizar con un tratamiento de 10 minutos a 800 °C.

Tabla 13. Espesores de películas delgadas de BSCCO impurificadas con Pb y La.

Composición de Cintas (moles)	Espesor de la Película (nm)
Pb (x=.350), La (x=.100)	430
Pb (x=.350), La (x=.060)	47
Pb (x=.350)	330
Pb (x=.214)	615
Pb (x=.108)	600
Pb (x=.054)	442

Todas las películas quedaron dentro del espesor deseado excepto la que tiene una concentración nominal de Pb de $x = 0.350$ mol y La de $x = 0.060$ mol ya que se tuvo problemas con la película al quedar como corroída y esto se le atribuye al

tratamiento térmico ya que no se sacaron al terminar los 10 minutos de la mufla apagada.

6.7. Microscopia Electrónica de Barrido de Películas Delgadas de BSCCO.

El crecimiento y estudio de las películas de BSCCO se llevó a cabo sobre un sustrato de silicio. En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos de la micrografía. En la micrografía de la figura 23 se observan dos compuestos, el sustrato de silicio y el superconductor BSCCO, esto se muestra claramente en la micrografía en los puntos 001, 002, 003, 004, 005 que corresponde al depósito de BSCCO y los puntos 006, 007, 008 al sustrato de silicio. Los tamaños de muestra van desde los 10 micrómetros a 20 micrómetros aproximadamente.

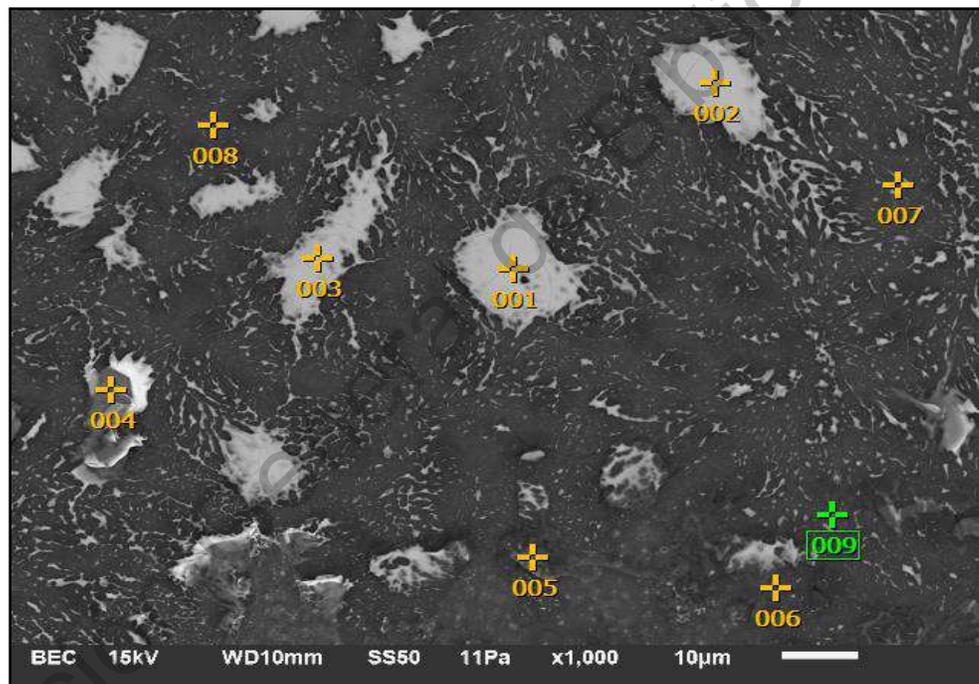


Figura 23. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).

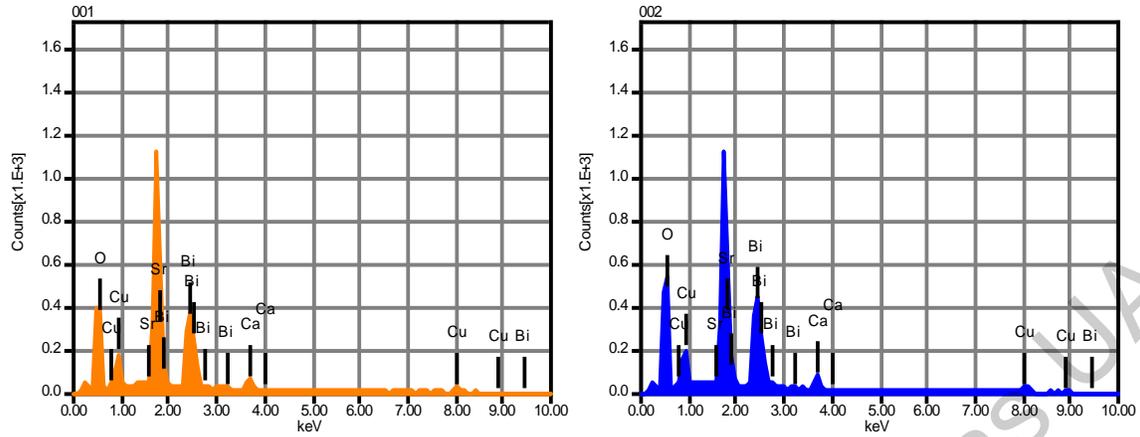


Figura 24. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol), correspondiente a los puntos (001 y 002).

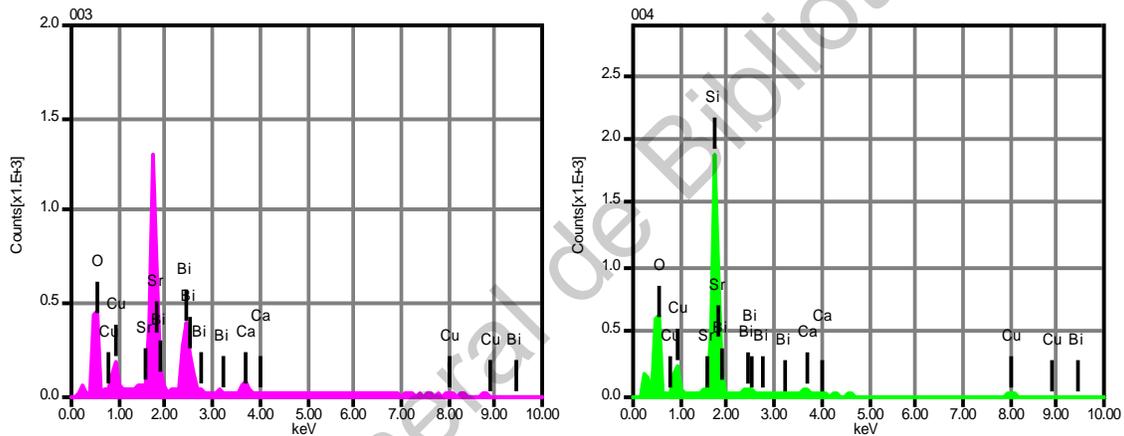


Figura 25. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol), correspondiente a los puntos (003 y 004).

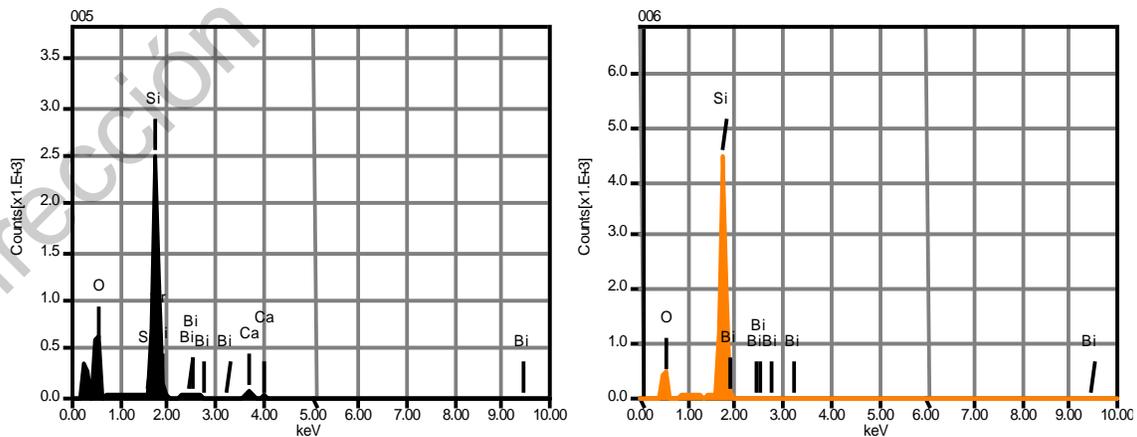


Figura 26. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol), correspondiente a los puntos (005 y 006).

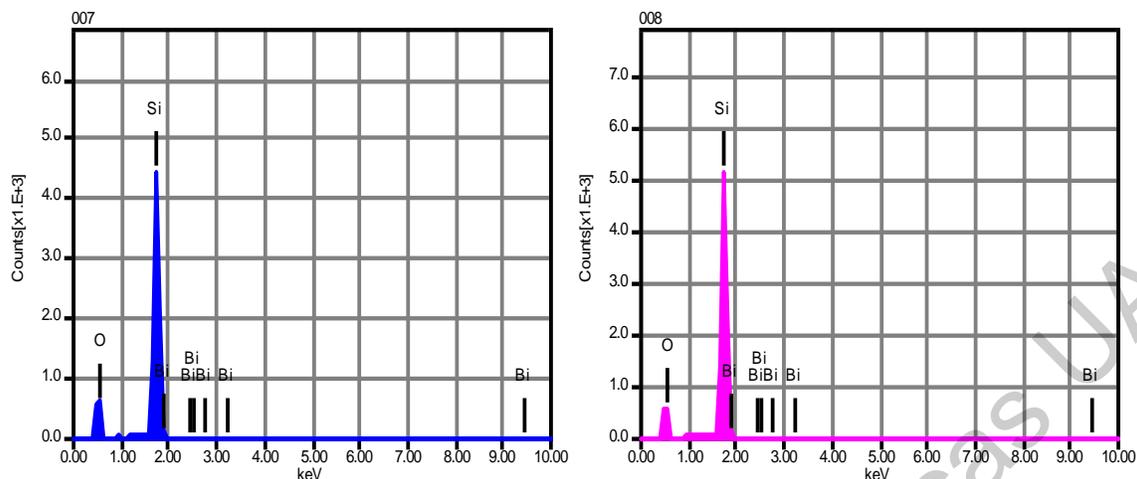


Figura 27. Resultados de EDS de la muestra BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol), correspondiente a los puntos (007 y 008).

En la Tabla 14 se pueden observar los diferentes porcentajes de elementos detectados en los diferentes puntos del depósito. En los puntos 001, 002, 003 de color blanco se puede observar una capa solida del depósito de BSCCO; los puntos 004, 005 de color gris se observa una capa delgada del BSCCO ya que empieza a presentar Si y un menor porcentaje de BSCCO; los puntos 006, 007, 008 de color negro se observa únicamente el sustrato de silicio.

Tabla 14. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).

	O	Si	Ca	Cu	Sr	Bi
001	19.51	-	4.23	13.14	nd	63.12
002	19.42	-	3.83	12.40	nd	64.35
003	21.03	-	4.38	13.98	nd	60.61
004	29.91	37.14	3.29	12.45	11.09	6.13
005	33.87	52.34	3.62	-	6.04	4.13
006	22.91	76.55	-	-	-	0.54
007	25.74	72.56	-	-	-	1.71
008	23.00	74.45	-	-	-	2.55
Promedio	24.42	62.61	3.87	12.99	8.56	25.39
Desviación	5.16	17.23	0.45	0.74	3.57	30.95

En los puntos 001, 002, 003 el Sr se detecta, pero por debajo de la precisión del equipo, los elementos faltantes con los que se impurificó el BSCCO (Pb, La) no se muestran ya que están por debajo del 3% y la técnica no los detecta.

En la micrografía de la figura 28 se puede observar del mismo modo dos compuestos, el sustrato de silicio y el superconductor BSCCO, en los puntos 001, 002, 003, que corresponde al depósito de BSCCO y los puntos 004, 005 al sustrato de silicio.

En la Tabla 15 se observan los diferentes porcentajes de elementos detectados en los diferentes puntos del depósito. En los puntos 001, 003 de color blanco se puede observar una capa del depósito de BSCCO; el punto 002 de color gris se observa una capa delgada del BSCCO ya que empieza a perder elementos y un menor porcentaje del resto de BSCCO; los puntos 004, 005 de color negro se observa únicamente el sustrato de silicio.

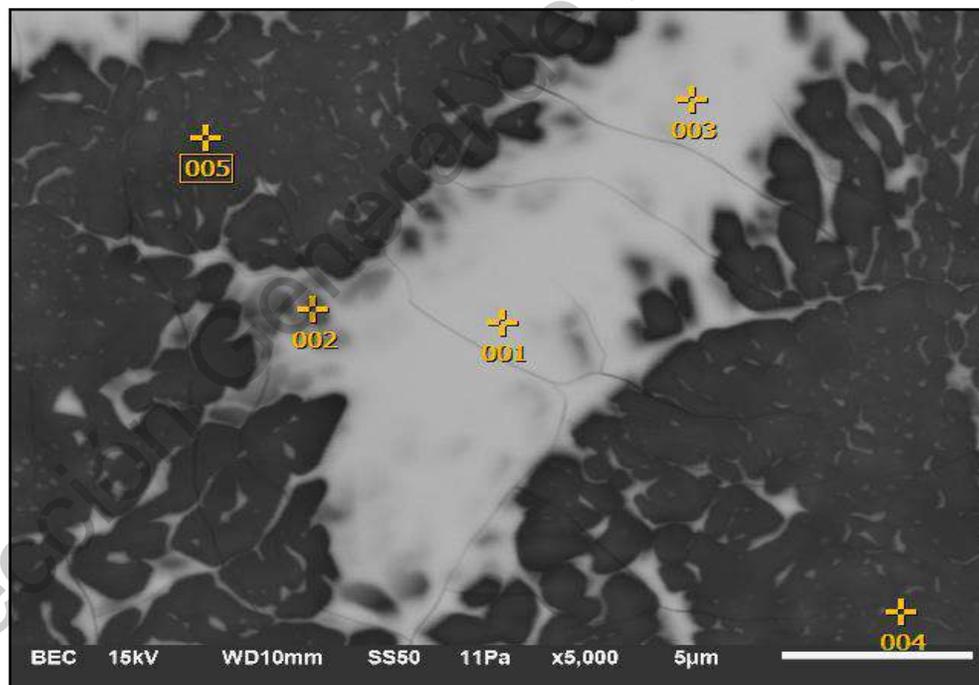


Figura 28. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).

Tabla 15. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol).

	O	Si	Ca	Cu	Sr	Bi
1	22.23	-	4.46	12.25	nd	61.06
2	56.62	-	3.01	-	nd	40.38
3	21.26	-	4.28	12.12	nd	62.33
4	24.14	74.57	-	-	-	1.29
5	24.73	72.48	-	-	-	2.79
<i>Promedio</i>	29.8	73.53	3.91	12.19	0	33.57
<i>Desviación</i>	15.06	1.48	0.79	0.09	-	30.08

En la micrografía de la figura 29 se observan dos compuestos, el sustrato de silicio y el superconductor BSCCO en pequeñas porciones, esto se muestra claramente en la micrografía en los puntos 001, 002, 003 que corresponde al depósito de BSCCO y los puntos 004, 005 006 al sustrato de silicio. Los tamaños de muestra van desde los 5 micrómetros a 10 micrómetros aproximadamente.

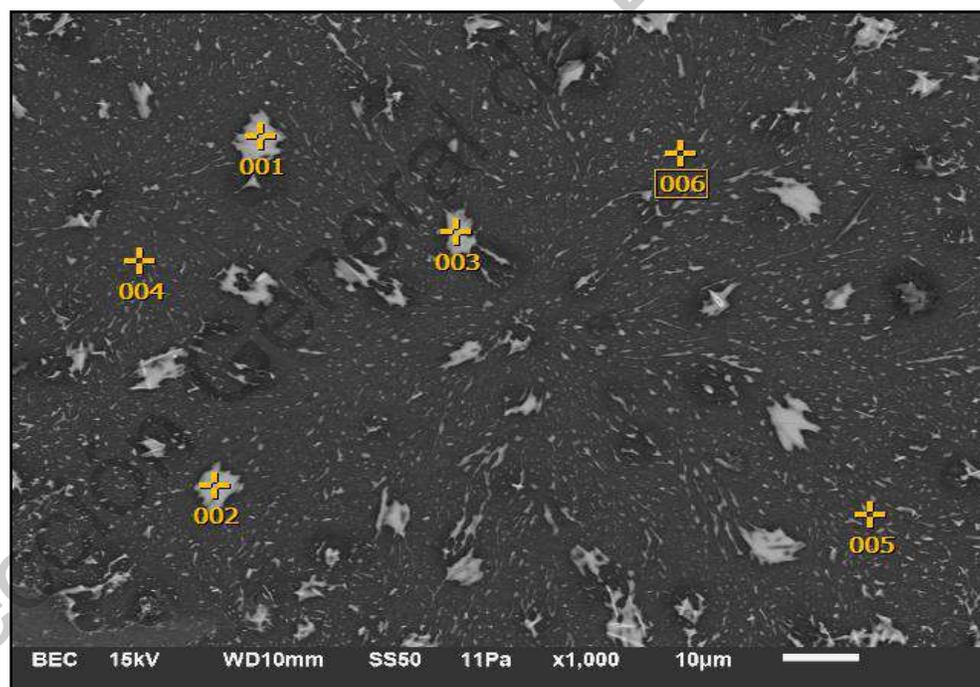


Figura 29. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol).

En la Tabla 16 se observar los diferentes porcentajes de elementos detectados en los diferentes puntos del depósito. En los puntos 001, 002, 003 de color blanco se

puede observar una capa solida del depósito de BSCCO; los puntos 004, 005, 006 de color negro se observa únicamente el sustrato de silicio.

Tabla 16. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol).

	O	Si	Ca	Cu	Sr	Bi
1	23.53	-	4.28	15.77	nd	56.42
2	24.38	-	3.92	13.75	nd	57.96
3	24.98	-	4.39	14.16	nd	56.47
4	23.64	75.35	-	-	-	1.01
5	19.24	79.07	-	-	-	1.69
6	23.82	63.46	-	-	-	12.72
Promedio	23.26	72.63	4.2	14.56	0	31.04
Desviación	2.04	8.15	0.25	1.07	-	28.69

En la micrografía de la figura 30 se observar del mismo modo dos compuestos, el sustrato de silicio y el superconductor BSCCO, en el punto 001 que corresponde al depósito de BSCCO y los puntos 002, 003, 004, 005 al sustrato de silicio.

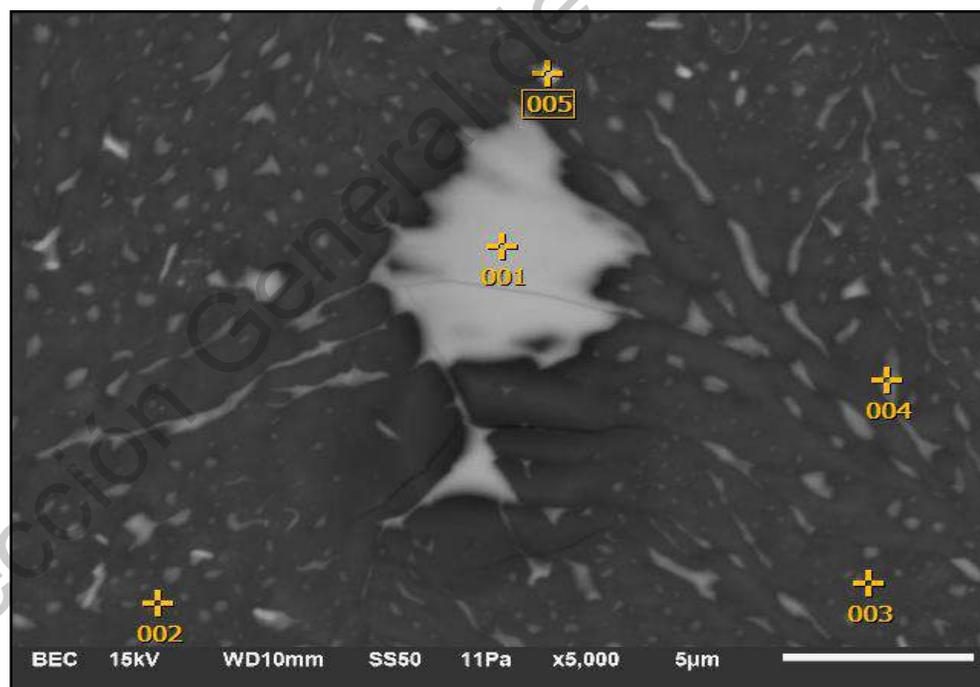


Figura 30. Micrografía obtenida por SEM correspondiente a la película de BSCCO dopado con Pb ($x = 0.350$ mol).

En la Tabla 17 se observan los diferentes porcentajes de elementos detectados en los diferentes puntos del depósito. En el punto 001 de color blanco se puede observar una capa del depósito de BSCCO; los puntos 002, 003, 004, 005 de color negro se observa únicamente el sustrato de silicio.

Tabla 17. Porcentajes de los puntos en la película delgada Pb ($x = 0.350$ mol).

	O	Si	Ca	Cu	Sr	Bi
1	22.23	-	4.28	15.77	nd	55.54
2	20.84	78.55	-	-	-	0.62
3	18.88	81.12	-	-	-	-
4	23.22	72.46	-	-	-	4.31
5	26.58	56.50	-	-	-	15.83
<i>Promedio</i>	22.35	72.16	2.88	17.57	0	19.07
<i>Desviación</i>	2.87	11.05	2.52	0	-	25.16

En ambas muestras donde se encuentra depositado el BSCCO (puntos blancos) los porcentajes de los elementos que lo componen son muy similares. La muestra que fue impurificada con Pb ($x = 0.350$ mol) tiene pequeños depósitos, pero se encuentran de manera más homogénea en toda la muestra, a diferencia de la muestra impurificada con Pb ($x = 0.350$ mol) y La ($x = 0.060$ mol) que tiene depósitos de mayor tamaño, pero se encuentran de formas más dispersas.

7. CONCLUSIONES

Se fabricaron pastillas superconductoras de BSCCO dopadas con Pb y La con una molienda de 30 minutos, se les realizaron pruebas de efecto Meissner y el resultado fue negativo, se encontró con pruebas de espectroscopia Raman que el problema fue que las pastillas no eran muy homogéneas y se optó por rehacer las pastillas, pero ahora con una molienda de 1 hora para garantizar que fueran lo suficientemente homogéneas y se obtuviera un mejor resultado. Se realizaron nuevamente las pruebas de efecto Meissner y espectroscopia Raman, los resultados fueron favorables dándonos dos pastillas positivas a prueba Meissner, teniendo estos resultados se puede decir que la mejor de estas es la de composición nominal de Pb $x=0.350$ mol y La $b=0.060$ mol, con base en el compuesto $\text{Bi}_{1.53}\text{Pb}_{.350}\text{La}_{.12}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}+\text{CuO}_{12}$.

Se realizaron otras cuatro pastillas, pero ahora dopadas con puro Pb para poder comparar los resultados con las pastillas anteriores, estas se molieron por 2 horas para ver si tenían una mejor homogeneidad. Se realizaron pruebas de efecto Meissner y espectroscopia Raman, los resultados fueron buenos dando las cuatro pastillas positivas a pruebas de efecto Meissner, dado los resultados de estas la mejor de estas es la de composición Pb ($x = 0.350$ mol), $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.350}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y} + \text{CuO}_9$. Los resultados de espectroscopia Raman corroboran la selección de las mejores pastillas de ambos procesos ya que estas presentan una mayor cantidad e intensidad de señales correspondientes a la fase de superconducción de muy alta temperatura relacionada a la fase Bi-2223 y una menor intensidad en las fases amorfas, esto hace que no tengamos mezclas de fase.

Se obtuvieron micrografías de las muestras mediante microscopia electrónica de barrido de las pastillas que dieron positivas en prueba de efecto Meissner dando como resultado un tamaño deseado de 5 micrómetros a 10 micrómetros con formas de aguja y placas.

Se realizaron mediciones de resistencia en función de la temperatura con la finalidad de determinar de temperatura crítica del compuesto. Las pruebas de temperatura crítica a las pastillas tuvieron resultados parecidos; la mejor fue la de fase de alta temperatura crítica 86 K y la de fase de baja temperatura crítica de 106 K, que fue la que tuvo un mejor desempeño en prueba de efecto Meissner.

Se obtuvieron películas delgadas con espesores de entre 400 nm y 600 nm. La Microscopia Electrónica de Barrido permitió observar que la película no es homogénea, ya que se observa el sustrato de silicio y donde había un depósito de BSCCO y ver los elementos que componen al depósito y determinar la forma del mismo.

8. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- A. Hamrita, F. B. (2012). Magnetoresistivity and microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ prepared using planetary ball milling. *Physica C: Superconductivity*, 472:34-38. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921453411004862>
- A. Juárez Hernández, H. J. (2001). *Microestructuras de solidificación y sus características de lingotes cuña en el sistema aluminio níquel* (71 ed.). (J. O. Valderrama, Ed.) Centro de Información Tecnológica. Obtenido de https://books.google.com.mx/books?id=WPLrWIW7CJAC&pg=PA3&lpq=PA3&dq=Barceinas+RAYOS+X&source=bl&ots=p2vEEsqe2_&sig=ACfU3U3plGR9O_m_uX9O-ioNDJGivCKI4w&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwjztmphtnpAhURSq0KHRmJCdUQ6AEwA3oECAoQAQ#v=onepage&q=Barceinas%20RAYOS%20X&f=false
- A. Sedky, W. A.-B. (2012). Effect of Y substitution at Ca site on structural and superconducting properties of Bi:2212 superconductor. *Physica B: Condensed Matter*, 410: 227-232. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452612009817>
- A. Hamrita, Y. S. (2014). Superconducting properties of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ prepared by sintering of ball-milled precursor powder. *Ceramics International*, 40:1461-1470. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213008249>
- Abbas, M. A. (2012). Influences of Sintering Time on the T_c of BSCCO high Temperature Superconductors. *Energy Procedia*, 18:215-224. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187661021200803X>
- Barcelona, I. o. (2010). *Tipos de Superconductores*. Barcelona: UPC. Obtenido de <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6288/07CAPITOL3.pdf?sequence=7&isAllowed=y>
- Berdan Özkurt, M. M. (2013). Modification of physical and structural properties of BiPbSrCaCuO ceramics induced by annealing. *Physica B: Condensed Matter*, 426:85-89. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452613003487>
- Blanca, G. (2012). Enhanced Flux pinning in IR PLD grown Y-doped Bi-2212 films. *Physica C: Superconductivity*, 484:74-76. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092145341200144X>
- Buriticá, I. M. (2015). *Síntesis y caracterización de polvos cerámicos para sistemas de barrera térmica TBCs*. Universidad Nacional de Colombia, Materiales y Minerales, Medellín. Obtenido de <http://bdigital.unal.edu.co/52435/1/75106445.2016.pdf>
- Callister, W. D. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (2nd ed.). Utah: Reverté.
- Cardwell, D. a. (2003).
- Charles P. Poole, J. (2014). *Superconductivity* (3rd ed.). Columbia: Elsevier. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=UWJzAwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

- Constaín, P. A. (2016). *Producción de cintas superconductoras nanoestructuradas por métodos químicos*. Física de Bajas Temperaturas y Magnetismo, Bogotá. Obtenido de <http://bdigital.unal.edu.co/55159/1/01198026.pdf>
- D. Marconi, C. L. (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. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838813014667>
- F. Bouaïcha, M.-F. M. (2009). Fe Doping effect on Structural Properties of Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂CaCu_{2-x}FexO₈. *Physics Procedia*, 2(3):1125-1128. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389209001552>
- Ferraro, J. R. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press Limited.
- Flores, J. H. (2012). *Prospectiva de Energías Renovables*. Secretaria de Energía, Secretaria de Energía, México. Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva_de_Energias_Renovables_2016-2030.pdf
- Flores, L. E. (2017). *Síntesis de Películas Superconductoras de BSCCO de Alta Temperatura mediante Deposito por Láser Pulsado*. Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Mexico.
- G. Yildirim, M. D. (2013). Formation of nucleation centers for vortices in Bi-2223 superconducting core by dispersed Sn nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 584:344-351. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838813020264>
- Gil, D. S. (2002). *Apantallamiento magnético debido a corrientes inducidas en conductores*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.B.A.
- Ginley, D. A. (2003). *Handbook of Superconducting Materials* (1st ed.). London: Institute of Physics Publishing.
- Granados, X. (Abril de 2020). *Superconductividad (ICMM-CSIC)*. Obtenido de <https://wp.icmm.csic.es/superconductividad/aplicaciones/material-electrico/>
- Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. (2011). *fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático*. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. National Geographic Stock. Obtenido de https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srren_report_es-1.pdf
- Huong, P. V. (1993). Microstructure of Bi₂₂₁₂ and (Bi/Pb)₂₂₁₂ single crystals and effect of electron donors and acceptors. *J. Alloys Compd.*, 195:133–136.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy* (1rd ed.). Elsevier.
- Li-jun Wu, Y.-L. W. (1997). Kinetics of the alignment and the formation of the Bi(2223) platelets in the powder-in-tube processed Bi(2223)yAg composite tapes. *Journal of Materials Reserch Articles*, 12(11):3055-3073. Retrieved from <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0399>
- Linares, O. C. (2004). *Sisntesis y caracterización de láminas desgadas superconductoras de altas corrientes críticas de YBa₂Cu₃O₇ Obtenidas por M.O.D*. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona.
- M. Anis-us-Rehmanm, M. M. (2012). Synthesis and enhancement of current density in cerium doped Bi(Pb)Sr(Ba)-2 2 2 3 high T_c superconductor.

- Synthetic Metals*, 162(19-20):1769-1774. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677912000999>
- M. Erdem, O. O. (2010). Effect of Gd addition on the activation energies of Bi-2223 superconductor. *Physica B: Condensed Matter*, 406(3):705-709. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452610011725>
- Ma, X. Q. (2016). Influences of Pb content on the critical current of Bi-2223 multifilamentary tapes. *Mater. Lett.*, 162:5–8.
- Mac-Millan, P. F. (1988). Infrared and Raman Spectroscopy. *Elsevier*, 65 03 45. Obtenido de <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>
- Mariño, M. L. (2006). *FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CINTAS SUPERCONDUCTORAS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA*. Momento. Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/73666/40563-187539-1-PB.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Melhem, Z. (2012). *Higt temperature superconductors (HTS) for energy applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing. Obtenido de [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=DJVwAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=High+temperature+superconductors+\(HTS\)+for+energy+applications.+Philadelphia:&ots=4YvEUhY8zP&sig=NMAffBpnnOUa9Y3m3K4zmGUrdOo#v=onepage&q=High%20temperature%20superconductors%20\(H](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=DJVwAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=High+temperature+superconductors+(HTS)+for+energy+applications.+Philadelphia:&ots=4YvEUhY8zP&sig=NMAffBpnnOUa9Y3m3K4zmGUrdOo#v=onepage&q=High%20temperature%20superconductors%20(H)
- Mikio Takano, J. T. (1988). High Tc Phase Promoted and Stabilized in the Bi, Pb-Sr-Cs-Cu-O System. *Journal of Applied Physics*, Vol. 27, pp. L1041-L1043.
- N. Boussouf, M.-F. M. (2009). The effects of Ag, Mg, and Pr doping on the superconductivity and structure of BSCCO. *Physics Procedia*, 2(3):1153-1157. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389209001606>
- Nexans. (2010). *El cable superconductor de media tensión de Nexans*. París. Obtenido de https://www.nexans.com.br/Spain/2010/EN-Endesa_Supercable_ES.pdf
- Pérez, J. P. (s.f.). *Difracción de Rayos X*. Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena. Obtenido de https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- Raúl Jiménez, T. S. (2014). *Electricidad Perdida*. Washington: Banco Interamericano de Desarrollo. Obtenido de <https://publications.iadb.org/publications/spanish/document/Electricidad-perdida-Dimensionando-las-p%C3%A9rdidas-de-electricidad-en-los-sistemas-de-transmisi%C3%B3n-y-distribuci%C3%B3n-en-Am%C3%A9rica-Latina-y-el-Caribe.pdf>
- Thomsen, C. G. (2002). Vibrational Raman Spectroscopy of Hight temperature Superconductors. *Handb, Vib.*:20.
- Tixador, P. (2012). *Superconducting magnetic energy storage (SMES) systems*. Institut Néel. Francia: Woodhead Publishing Limited.
- Vanderah, T. A. (1992). *Chemistry of Superconductor Materials*. Noyes Publications.

- Wen Zhu, C. K. (1999). Diffusion calculations for the 80-K-to-110-K Bi(Pb)SrCaCuO superconducting phase transformation. *Journal of Materials Research Articles*, 14(11):4143-4147. Retrieved from <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0560>
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (2nd ed.). Wiley.
- Woolfson, M. M. (1997). *An -introduction to X-Ray Crystallography* (2nd ed.). Cambridge University Press.
- Xiaobo Ma, Q. H. (2016). Influences of Pb content on the critical current of Bi-2223 multi-filamentary tapes. *Materials Letters*, 162:5-8. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15306066>
- Yasunao Suzuki, T. I. (1989). Synthesis and Decomposition of the High-Tc Phase of a Pb-Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor. *Journal of Applied Physics*, Vol. 28, pp. L1382-L1384.
- Zhi-Xiong Cai, Y. Z. (1995). Layer-rigidity model and the mechanism for ion-diffusion-controlled kinetics in the bismuth cuprate 2212-to-2223 transformation. *Physica B*, 52(17):13035-13040. Retrieved from <https://sci-hub.tw/10.1103/physrevb.52.13035>
- Zhuyikov. (2014). *Composite graphene/semiconductor nanostructures for energy storage*. Cambridge: Woodhead Publishing.