



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

“Obtención y estudio de películas de $Ba_{1-y}Bi_{2-y}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ a partir de blancos superconductores mediante la técnica de ablación láser”

TESIS

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

Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta: M. en C. Maylú Guadalupe Romero Sánchez

Dirigido por: Dr. Francisco Javier De Moure Flores

CU, SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO. OCTUBRE, 2018



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Obtención y estudio de películas de
BayBi₂-ySr₂Can-1CunOx a partir de blancos
superconductores mediante la técnica de ablación
láser

por

Maylú Guadalupe Romero Sánchez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQDCC-281324



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Química e Ingeniería
Especialidad en Doctorado en Ciencias de la Energía

“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DE $Ba_yBi_{2-y}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ A PARTIR DE BLANCOS SUPERCONDUCTORES MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER”

Tesis

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

Presenta:

M. en C. Maylú Guadalupe Romero Sánchez

Dirigido por:
Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Co dirigido por:
Dr. José Guadalupe Quiñones Galván

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

Firma

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván
Secretario

Firma

Dr. José Santos Cruz
Vocal

Firma

Dra. Iryna Ponomaryova
Suplente

Iryna Ponomaryova

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña

Nombre y Firma
Director de la Facultad

Nombre y Firma
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Querétaro
Agosto del 2018

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
AGRADECIMIENTOS	3
1 Introducción.....	3
2 Marco de referencia	5
2.1 Tipos de Magnetismo	5
2.2 Antecedentes de la superconductividad.....	6
2.2.1 Definición de un superconductor y sus diferencias con un conductor convencional	6
2.2.2 Fenómeno de la superconductividad y sus características físico-cuánticas principales	7
2.2.3 Teorías de la superconductividad	21
2.2.4 Tipo de materiales superconductores y clasificación.....	30
2.3 Sistema basado en bismuto	39
2.3.1 Impurificación del superconductor	42
2.4 Aplicaciones de los Superconductores.....	47
2.4.1 Capacidad de los materiales superconductores en la transmisión y almacenamiento de la energía eléctrica.....	47
3 Planteamiento del Problema	50
3.1 Justificación.....	50
3.2 Descripción del problema.....	51
4 Propuesta de solución.....	52
4.1 Objetivo general	52
4.2 Objetivos particulares.....	52

4.3	Hipótesis	52
5	Metodología	53
5.1	Reactivos, materiales y equipos para blancos superconductores	53
5.2	Fabricación de blancos – reacción de estado solido	54
5.3	Blancos, materiales y equipos para blancos superconductores	55
5.4	Depósito de películas	55
5.4.1	Ablación láser	56
5.4.2	Tratamiento térmico de las películas	56
5.5	Caracterización	56
5.5.1	Resistividad por el método de medición por 4 puntas	57
5.5.2	Espectroscopia Raman.....	59
5.5.3	Difracción de Rayos X	62
5.5.4	Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y Microscopia electrónica de barrido	64
5.5.5	Espectroscopia Raman.....	68
5.5.6	Efecto Meissner	69
6	Resultados y discusión.....	71
6.1	Caracterización de los blancos obtenidos	71
6.1.1	Análisis de Blancos impurificados con bario	71
6.1.2	Análisis de películas delgadas.....	81
6.1.3	Análisis de Blancos con adición con bario.....	101
7	Conclusiones.....	112
8	Glosario.....	114
9	Bibliografía	127

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Comparación del comportamiento eléctrico entre un conductor normal y un superconductor.....	6
Figura 2.2. Comportamiento del campo magnético dentro de un anillo superconductor	16
Figura 2.3 Comportamiento de la resistencia de un metal con respecto a su temperatura en 1908.	22
Figura 2.4. SQUID empleado en Magnetómetros con materiales superconductores ((Magaña S, 2012)	27
Figura 2.5. Interacción de electrones con espines invertidos con un Fonón.....	28
Figura 2.6. Movimiento electrónico. a) Desplazamiento de electrones a temperatura ambiente. b) Formación de la región de carga positiva e interacción de electrones. c) Formación del par de Cooper. d) Interacción de pares de Cooper.....	29
Figura 2.7 Comportamiento físico del superconductor tipo I, con relación al incremento de $ \psi ^2$ y la disminución del del B en una longitud desde superficie del superconductor.	32
Figura 2.8 Comportamiento físico del superconductor tipo I, con relación al incremento de $ \psi ^2$ y la disminución del del B en una longitud desde superficie del superconductor.	33
Figura 2.9 Esquema de la técnica deposito por Ablación Laser	37
Figura 2.10. Estructura Perovskita con aniones X, cation B y catión A (Juarez L, 2016).....	40
Figura 2.11. Estructura Perovskita con catión A en el centro del cubo y catión B en los vértices. Los aniones X están en centro de cada lado del cubo (Juarez L, 2016).....	40
Figura 2.12. Estructura cristalina de la Fase Bi-2201, Bi-2212 y Bi-2223 (Ríos M. 2011)	41
Figura 2.13 Diagrama de fase de los superconductores de cuprato dopados con electrones y huecos. Los compuestos originales son aislantes Mott y muestran antiferromagnetismo local con un vector de onda de (π, π) . La región de fase antiferromagnética (rojo) se extiende a la de la superconductividad (amarillo) y en la región de superposición los dos coexisten o compiten entre sí. Por encima de la T_C de Néel y/o superconductor está presente la llamada fase “pseudogap” (Charnukha 2014).	43
Figura 5.1 Proceso general para la fabricación del blanco	54
Figura 5.2 Método de 2 puntas para medición de resistencia (Schroder,2006)	57
Figura 5.3 Método de 4 puntas para medición de resistencia (Schroder,2006)	58
Figura 5.4 Circuito del módulo de medición con el material superconductor	59
Figura 5.5. Difracción de rayos X en relación a la ecuación de Bragg (Skoog, 2007).	63
Figura 5.6. Esquema de un tubo de rayos X (Skoog, 2007).	64
Figura 5.7 Dibujo esquemático del barrido del haz incidente de electrones se muestran algunas de las señales generadas, las cuales pueden ser empleadas para caracterizar la microestructura. (Quiñones Galván J., 2008).	68

Figura 6.1 Espectros Raman de blancos con impurificación de Ba (0.1, 0.05, 0.025) y el blanco BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h.....	72
Figura 6.2 Difracción de rayos X de los blancos con impurificación de Ba (0.1, 0.05, 0.025) y el blanco BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h.....	75
Figura 6.3 Estimación del tamaño de cristal de los blancos superconductores con impurezas de Ba y el blanco precursor BiPb-2223 sinterizadas a 860°C durante 130 h relacionado a la fase obtenida.	77
Figura 6.4 Dislocación de los blancos con impurezas de Ba sinterizadas a 860 °C durante 130 h relacionado a la fase obtenida	78
Figura 6.5. Imágenes SEM de blancos: BiPb, BaBiPb-0.025 y BaBiPb-0.05 sinterizado a 860 °C durante 130 h	79
Figura 6.6. Curvas de R vs T _c de los blancos impurificados con Ba	81
Figura 6.7. Difractogramas de las películas delgadas depositas por PLC a una longitud de onda de $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) de con el blanco superconductor Bi-Pb-2223 sin tratamiento térmico.....	82
Figura 6.8 Difracción de rayos X de películas delgadas con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) con el blanco BiPb-2223, y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20, 25, 30 mm.	83
Figura 6.9 Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223 con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20,25, 30 mm	86
Figura 6.10 Imágenes SEM de las películas delgadas con el tratamiento térmico 1: 860°C-10 min con longitud de onda 532 nm.....	87
Figura 6.11 Imágenes SEM de las películas delgadas con el tratamiento térmico 1: 860°C-10 min con longitud de onda 1064 nm.....	88
Figura 6.12 Difracción de rayos X de películas delgadas con tratamiento térmico 2: 860 °C durante 30 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) con el blanco BiPb-2223, y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20,25, 30.....	89
Figura 6.13 Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223 con tratamiento térmico 2 a 860 °C durante 30 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20,25, 30 mm.....	91
Figura 6.14 Difracción de rayos X de películas delgadas con tratamiento térmico 3: 840 °C durante 15 min con un tratamiento de oxigenación a 400°C por 15 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=1064$ nm (Rojo) con el blanco BiPb-2223, y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30 mm.....	92
Figura 6.15 Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223 con tratamiento térmico 3: 840°C por 15 min y un tratamiento de oxigenación de 400°C por 15 min depositadas por PLD a una longitud de onda de $\lambda=1064$ nm (Rojo) y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20,25, 30 mm	94

Figura 6.16. Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1 con tratamiento térmico a 860°C por 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda de $\lambda=532$ nm) y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25 y 30 mm	96
Figura 6.17. Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1 con tratamiento térmico a 860°C por 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda de $\lambda=1064$ nm) y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25 y 30 mm	97
Figura 6.18 Comparación de espectros raman de las películas delgadas: BiPb-0, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05, BaBiPb-0.1 a una distancia de 25 mm con $T_s=400^\circ\text{C}$ durante 20 min por PLD a una longitud de onda de: 532 nm y 1064 nm, respectivamente.	99
Figura 6.19 Espectros Raman de blancos con adición de Ba sinterizados a 860 °C durante 130 h y el blanco precursor BiPb-2223	101
Figura 6.20 Difracción de rayos X de los blancos con adición de Ba y el blanco precursor BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h.....	103
Figura 6.21 Estimación del tamaño de cristal de los blancos con adición de Ba y el blanco precursor BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h relacionado a la fase obtenida ^a Tamaño de cristal por Williamson Hall ^b Tamaño de cristal por Debye-Sherrer.....	105
Figura 6.22 Dislocación de los blancos con adición de Ba y del blanco precursor BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h relacionado a la fase obtenida.....	106
Figura 6.23 Imágenes SEM de blancos: BiPb, Ba-BiPb-0.025 y Ba-BiPb-0.05 sinterizado a 860 °C durante 130 h	107
Figura 6.24 Comparación de espectros raman de las películas delgadas: BiPb-0, Ba-BiPb-0.025, Ba-BiPb-0.05 con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30	109
Figura 6.25 Comparación de espectros raman de las películas delgadas: BiPb-0, Ba-BiPb-0.025, Ba-BiPb-0.05 con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30	110
Figura 8.1. Magnetización de un Superconductor Tipo I al aplicar un campo magnético	114
Figura 8.2. Aproximación Armónica de iones en un sólido. (Magaña S, 2012).....	117
Figura 8.3. Interacción Electrón-Fonón-Electrón- Par de Copper (Rios M., 2011).....	118
Figura 8.4. Estado mixto de un superconductor tipo II.....	121
Figura 8.5. Vórtices de corrientes internas en los núcleos normales dentro del material superconductor.....	122
Figura 8.6. Magnetización de un superconductor Tipo II al aplicar un campo magnético.....	123
Figura 8.7. Ciclo de Histéresis por magnetización de un superconductor Tipo II (Magaña S, 2012)	124
Figura 8.8. Efecto Josephson (Magaña S, 2012).....	126

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación de tipos de magnetismo y sus características	5
Tabla 2.2. Línea del tiempo sobre el descubrimiento en la superconductividad (I. Vanderah, 1991)	21
Tabla 2.3. Materiales superconductores y Temperaturas Críticas (K).....	30
Tabla 2.4. Comparación de efectividad entre cables HTS y Convencionales. (Hirose, Yamada, Masuda, & Hata, 2006)	49
Tabla 6.1 Modos característicos de BiPbSrCaCuO.....	73
Tabla 6.2. Resistencia eléctrica a temperatura ambiente de los blancos superconductores con impurificación de Ba (0.1,0.05, 0.025) y el blanco BiPb-2223	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.3.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.4 Estimación del porcentaje de fracción de volumen para Bi-2223, Bi-2223 y otras, tamaño del cristal por la ecuación de Williamson-Hall de las películas delgadas superconductoras BiPb-2223 depositadas por PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm) con el tratamiento térmico 2.....	90
Tabla 6.5 Estimación del porcentaje de fracción de volumen para Bi-2223, Bi-2223 y otras, tamaño del cristal por la ecuación de Williamson-Hall de las películas delgadas superconductoras BiPb-2223 depositadas por PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm) con el tratamiento térmico 3.	93
Tabla 6.6 Estimación de espesores de las películas delgadas: BiPb-0, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1 depositadas PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm), y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30 mm.	98
Tabla 6.7 Resistencia eléctrica a temperatura ambiente de los blancos superconductores con adición de Ba (0.1,0.05, 0.025) y el blanco BiPb-2223	108
Tabla 6.8 Estimación de espesores de las películas delgadas: BiPb-0, Ba-BiPb-0.025, Ba-BiPb-0.05 depositadas PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm), y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30 mm.....	111

RESUMEN

El uso de materiales superconductores en dispositivos eléctricos con aplicaciones energéticas ha sido de gran impacto en los últimos años debido a su gran potencial de transportar ~~grandes~~ corrientes sin pérdidas eléctricas y sin disipación de calor. Dentro de los diversos materiales superconductores se ha estudiado el sistema superconductor de base bismuto debido a su estabilidad química, facilidad tanto de manufactura como de procesamiento y alta temperatura de transición.

El presente trabajo se enfocará en el depósito de películas delgadas por la técnica de ablación láser de compuesto superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$, el cual será modificado con bario/~~mercurio~~ a fin de obtener $\text{Ba}_y\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$, con el fin de estudiar las propiedades físicas y químicas de dicho compuesto.

Primero, se obtendrá un blanco superconductor mediante la técnica de reacción por estado sólido. Una vez obtenido el blanco superconductor se caracterizará mediante **espectroscopia de dispersión de energía de dispersiva** (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y pruebas de efecto Meissner, esto para conocer las propiedades físicas y químicas del compuesto obtenido.

Una vez obtenido el blanco superconductor, se realizarán los depósitos de la película delgada por la técnica de ablación láser sobre sustratos de Si (111) y cuarzo. Finalmente se realizará un tratamiento térmico a las películas obtenidas para cada tipo de compuesto, con el propósito de estabilizar la fase que se desea obtener. Las películas delgadas serán caracterizadas mediante las técnicas de EDS, DRX y espectroscopia Raman, ~~se estudiarán las propiedades del material,~~ finalmente se realizarán caracterización eléctrica del material por medio de la técnica de cuatro puntas para obtener la temperatura de transición hacia el estado superconductor.



El prototipo tiene como propósito demostrar la aplicación de los superconductores como cables de conducción eléctrica con espesores muy delgados sobre cintas de cobre, que pueden adaptarse a dispositivos que generen energía eléctrica o la transporten.

ABSTRACT

The use of superconducting materials in electrical devices ~~with~~ energy applications has been of great impact in recent years due to its great transport potential in **current currents** and in the dissipation of ~~calories~~. Within the various materials, **superconductors, the superconducting** database system has been studied, for reasons of chemical stability, ease of manufacture, processing and high transition temperature.

The present work focuses on the deposit **of the films**. The **signals of the ablation** technique are those of superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$, which has been modified with barium ~~/ mercury and~~ **in order** to obtain $\text{Ba}_y\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$, **in order** to study the physical and chemical properties of ~~said~~ **compound**.

First, it is a **white superconductor** by the solid-state reaction technique. Once the **white superconductor** is obtained, it is characterized by ~~dispersion energy dispersion~~ (EDS) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), ~~spectroscopy~~ and Meissner effect tests.

Once the **white superconductor** is obtained, we will make the deposits of the thin film by the technique ~~of~~ **laser ablation** on substrates of Si (111) and quartz. Finally, with the purpose ~~of stabilizing the phase that you want to obtain~~. Thin films will be characterized by EDS, XRD and spectroscopy techniques. The properties of the material will be studied, ~~finally the characteristic of the electricity of the medium~~ of the four-point technique ~~will be realized~~ to obtain the temperature of the transition towards the superconducting state.

The purpose of the prototype is to demonstrate the application of superconductors as electric conduction cables with very thin thicknesses over copper ribbons, which can be adapted to devices that generate electrical energy or transport it.

AGRADECIMIENTOS

Por su apoyo financiero, se agradece al CONACYT - BECAS NACIONALES para la realización, manutención y finalización de este proyecto científico.

A la Universidad Autónoma de Querétaro por el acceso de sus instalaciones, laboratorios, equipos especializados a través de la facultad de Química e Ingeniería.

Agradezco el apoyo al FONDO ESTUDIANTIL "TODOS SOMO QUIMICAS 2021" con fondo económico para el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al comité tutorial por su apoyo, asesoría y acceso al conocimiento adquirido durante este periodo académico. Un agradecimiento especial a las bibliotecas digitales de acceso remoto del Instituto Politécnico Nacional, Universidad Nacional Autónoma de México, e-libro y CONRICYT, por extender sus accesos a la investigación internacional y el acceso a cursos.

Agradecimientos al Dr. Francisco J. de Moure Flores, Dr. José G. Quiñones, Dr. Santos Cruz, Dra. Sandra Mayen, M. en C. Jorge Cruz, M. en C. Bruno Renato Flores Hernández, Dra. Daniela K. Calvo Ramos, Ing. Mónica Colunga Saucedo, M. en C. Tania Sánchez, M. en C. M. en C. Cuauhtémoc Guerrero León, M. en C. Rafael Olvera y el Dr. José Manuel Juárez López, por su asesoría académica, mediciones realizadas y predisposición al abrir nuevos cursos y talleres. Tienen mi eterna gratitud y esperando retribuir más adelante las mismas facilidades que se me ofrecieron de su parte.

Agradecimientos especiales a la Dra. Iryna Ponomaryova y a mi mentora Diana Salcedo, grandes investigadoras, seres humanos y excelentes asesoras.

Finalmente, agradezco el apoyo emocional a mis padres, a mis abuelos, a mi hermano y seres queridos, que aún en la distancia se han preocupado por mí, por brindarme su tiempo y por todo el amor real que me ofrecen

Mauricio Romero

Lucía Sánchez

Maximino Sánchez

Margarita Rodríguez

Emanuel Romero

Fernanda Morales D.

Lorena Ramírez G.

Manuel Juárez

Eduardo Galicia

Cuauhtémoc Guerrero L

1 Introducción

En México, el costo de energía eléctrica generada por combustibles fósiles ha sufrido aumentos por los altos precios de combustóleo y diésel, que son empleados en las centrales de generación eléctrica. En el año 2016 se reporta que el 71.2 % de la generación del país corresponde a centrales eléctricas convencionales y el 28.8% es de centrales con energías renovables, además de tener una tasa de crecimiento medio anual de 2.4%, por lo que los nuevos proyectos de infraestructura y desarrollo están enfocados a la instalación de centrales eléctricas con energías renovables, ante el alza de los precios.

El sector de Energías Renovables está constituido por todas las formas de energías que se renuevan de forma continua. En México existe un organismo gubernamental que coordina la política energética en materia de energía eléctrica, llamado secretaria de Energía (SENER), en su perspectiva de energías renovables 2017-2031, menciona que, al aumentar la capacidad instalada de energías renovables a nivel mundial, se han reducido los efectos de emisiones de gases de efecto invernadero, ya que están en constante mejora las eficiencias energéticas de cada sector (SENER, 2017). En el 2016, la capacidad eléctrica mundial instalada con energía renovable fue de 2,001,3332 MW, un incremento anual de 8.8% con respecto al 2015 (SENER, 2017).

Con los datos anteriores, se percibe que las energías renovables han aumentado su capacidad instalada y proyectos futuros gracias a la introducción e implementación de nuevas tecnologías que se han encargado de desarrollar equipos o dispositivos de generación de energía eléctrica más eficientes, contribuyendo a la generación de energía sin pérdidas de potencia, lo cual puede ocurrir gracias al continuo desarrollo y creación de nuevos materiales.

La distribución y transmisión de corriente eléctrica se transporta mediante las líneas de cables eléctricos ya sean de corriente alterna o corriente directa, sin embargo, cuando es corriente directa presentan mayores pérdidas durante la transmisión. En México se pierde el 15% de la energía generada durante el transporte en forma de calor, debido a la resistencia del material de los que están hechos los cables,

comúnmente cobre (CFE, 2014). Además, se adjuntan limitantes térmicas, de voltaje y factores de operación del sistema de transmisión. Adicionalmente los cables convencionales de cobre generan campos magnéticos que interfieren con otros sistemas; por ejemplo, equipos de comunicaciones, y deben colocarse alejados de éstos. Estas características no son deseables debido a las pérdidas de energía, los riesgos a la salud y la interferencia con otros dispositivos.

Existe una necesidad de generar energía eléctrica mediante recursos renovables y transportar dicha energía de forma eficiente, satisfaciendo la demanda energética y con el menor porcentaje pérdidas eléctricas. Una alternativa es el desarrollo científico para obtener materiales superconductores, enfocado en estudiar y analizar su comportamiento eléctrico con este tipo de investigaciones se puede profundizar sobre las propiedades del estado superconductor tanto físicas como químicas, para ser aplicadas en dispositivos eléctricos implementados en ellos a largo plazo.

2 Marco de referencia

2.1 Tipos de Magnetismo

Las sustancias pueden ser magnetizadas en mayor o menor medida por un campo magnético. Hay varios tipos de magnetismo, cada uno de ellos está caracterizado por su propia estructura. En la tabla 2.1, se clasifican los diferentes tipos de magnetismo.

Tabla 2.1 Clasificación de tipos de magnetismo y sus características

Tipo de material	Características
<i>No magnético</i>	No afecta el paso de las líneas de campo magnético, como el vacío, ya que no hay existencia de dominios magnéticos, que son agrupaciones de imanes permanentes elementales dentro del material metálico.
<i>Diamagnético</i>	Material débilmente magnético. Si se sitúa una barra magnética cerca de él, este lo repele, ya que los dominios dentro del material se alinean en la misma dirección, pero en sentido opuesto a las líneas de fuerza del campo externo, como son los superconductores, Bismuto (Bi), Plata (Ag), Plomo (Pb), Cobre (Cu)
<i>Paramagnético</i>	Presenta un magnetismo ligero. Una barra magnética lo atrae, debido a que, en presencia de un campo externo, algunos de sus dominios se alinean con las líneas de fuerza del campo externo en la misma dirección. Ejemplo: Paladio (Pd).
<i>Ferromagnético</i>	Magnético con mayor fuerza. Es atraído por la barra magnética (Si se somete el material por encima a su Temperatura Curie ¹ , se vuelve paramagnético). En este caso todos los dominios dentro del material se alinean en la misma dirección del campo magnético. Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni).
<i>Antiferromagnético</i>	No magnético aun cuando se le aplica un campo magnético inducido, en este caso los dominios se alinean, pero con direcciones opuestas uno de otro, como el óxido de manganeso (MnO ₂)

¹Temperatura de Curie es la temperatura en la cual un cuerpo ferromagnético pierde sus propiedades magnéticas al ser calentado, comportándose como un material paramagnético

2.2 Antecedentes de la superconductividad

2.2.1 Definición de un superconductor y sus diferencias con un conductor convencional

En los conductores comunes se permite el flujo de electrones a partir de la inducción de una diferencia de potencial. Sin embargo, el flujo de electrones interactúa con imperfecciones en la red cristalina del material, así como con colisiones con iones que tienen vibraciones fuera de su posición de equilibrio, ocasionando una resistencia al paso de los electrones (Magaña Solís 2012). Al presentarse estas interacciones en el conductor, se propicia una pérdida de energía en forma de calor (Efecto Joule) que es ascendente a partir del incremento de la resistencia eléctrica del material. Al disminuir la temperatura del conductor eléctrico durante la transición de corriente eléctrica, se experimenta una disminución considerable en la resistencia eléctrica, teniendo el comportamiento similar al de un conductor perfecto.

La superconductividad se define como el estado que presenta un material en el cual existe nula resistencia eléctrica, es decir, sin disipación de energía al pasar corriente eléctrica por un material superconductor, además, no permite que el campo de fuerza de un imán penetre en su interior (Efecto Meissner) (Magaña Solís 2012).

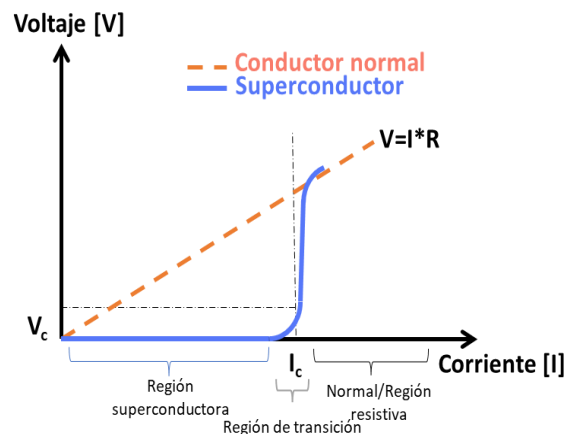


Figura 2.1. Comparación del comportamiento eléctrico entre un conductor normal y un superconductor

La diferencia evidente entre un conductor normal y un superconductor es la nula resistencia a una determinada temperatura crítica (T_c = Temperatura en la que un material se vuelve superconductor). En la figura 2.1, se observa la comparación de ambos casos con relación a su voltaje y corriente.

2.2.2 Fenómeno de la superconductividad y sus características físico-cuánticas principales

2.2.2.1 Ecuación de Schrödinger en un campo magnético

La función de onda de la ecuación de Schrödinger se aplica solamente a una o hasta dos partículas. La función de onda de este estilo para una sola partícula es un “campo” o una función de la “posición”, sin embargo, no tiene un significado clásico como sucede con la función de onda del campo eléctrico o del potencial vectorial en la mecánica clásica. Pero existe una excepción donde la función de onda cuántica si tiene un significado clásico, ya que existen peculiaridades de la mecánica cuántica que pueden aparecer a escala macroscópica (Feynman et al. 2000).

A bajas temperaturas, donde la energía de las partículas disminuye a estados cercanos al estado fundamental, como nos describen el fenómeno denominado condensación de Bose-Einstein (Arora 2001).

El comportamiento de una partícula en un campo magnético usando la ecuación de Schrödinger, en donde el campo magnético externo sea un potencial vectorial, como se describe en la ecuación 2.1:

$$\langle b \perp a \rangle_{dentro A} = \langle b \perp a \rangle_{A=0} \cdot e \left\{ \frac{iq}{\hbar} \int_a^b A \cdot ds \right\} \quad (2.1)$$

Se menciona que la amplitud de que una partícula vaya de un punto a otro a través de un cierto camino en ausencia del campo, multiplicada por la exponencial de la integral de línea de *potencial vectorial*, por la carga dividida por la constante de Plank. La ecuación de Schrödinger de una partícula cargada (sin spin) sin el potencial vectorial es ecuación 2.2:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) \psi + q\phi\psi \quad (2.2)$$

Donde ϕ es el potencial eléctrico y, por lo tanto $q\phi$ es la energía potencial.

Para unificar el potencial vectorial con la energía potencial, se reemplaza en cada caso por el gradiente menos qA que aparecen en el hamiltoniano, quedando la ecuación 1.3:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - qA \right) \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - qA \right) \psi + q\phi\psi \quad (2.3)$$

Esta es la ecuación de Schrödinger para una partícula de carga q que se mueve en un campo electromagnético A , ψ (sin spin).

2.2.2.2 Ecuación de continuidad para probabilidades para definir la densidad de corriente.

Una parte importante de la ecuación de Schrödinger para una sola partícula es la idea de que la probabilidad de encontrar la partícula en una posición está dada por el cuadrado de la función de onda.

El electrón tiene una continuidad en el sentido de que, si la probabilidad disminuye en un lugar y se forma en otro lugar, debe existir una cierta especie de flujo entre los dos.

Si alguna energía desaparece existe un flujo correspondiente de energía, por lo que para encontrar una “corriente” de probabilidad donde si hubiese un cambio de la densidad de probabilidad (probabilidad de ser encontrado en una unidad de volumen), se le pudiese considerar como originario por el flujo entrante o saliente de una corriente. Esta corriente sería un vector, donde la componente x sería la probabilidad total por segundo y por unidad de área de que una partícula atraviese en la dirección x en un plano paralelo al plano y - z . cuando pasa hacia $+x$ se considera un flujo positivo y cuando pasa en dirección opuesta un flujo negativo (Feynman et al. 2000).

Para representar la densidad de probabilidad P ó $\rho(r, t)$ es importante recordar que esta dada en términos de función de onda como en la ecuación 2.4:

$$P(r, t) = \psi^*(r, t)\psi(r, t) \quad (2.4)$$

Para poder saber si existe una corriente J se tiene que ecuación 2.5:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (2.5)$$

Al derivar con respecto al tiempo, se obtiene la ecuación 2.6:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \quad (2.6)$$

Otra forma de expresarlo de manera más simplificada sería:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \psi^* \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right) + \psi \left(\frac{1}{(-i)\hbar} \hat{H} \psi \right) \quad (2.7)$$

Para la expresión $\frac{1}{i\hbar}$, se puede expresar como $-\frac{i}{\hbar}$; se debe denotar que para el conjugado existe una inversión del signo en el término imaginario.

Empleando la ecuación de Schrödinger para $\frac{\partial \psi}{\partial t}$, tomando el complejo conjugado para obtener $\frac{\partial \psi^*}{\partial t}$ se obtiene entonces la ecuación 2.8:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\psi^* \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - qA \right) \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - qA \right) \psi + q\phi \psi^* \psi - \psi \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \right. \\ \left. qA \right) \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + qA \right) \psi^* - q\phi \psi \psi^*] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Notamos la propiedad:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi] &= \nabla \psi \cdot \nabla \psi^* + \psi \nabla^2 \psi^* - \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi - \psi^* \nabla^2 \psi \\ &= \psi \nabla^2 \psi^* - \psi^* \nabla^2 \psi \end{aligned}$$

Por lo tanto, obtenemos la ecuación 2.9:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \nabla \cdot \{ \psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi \} \quad (2.9)$$

Como existen términos semejantes y opuestos estos se cancelan, describiendo una divergencia, donde la ecuación 2.10 queda como:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot \left\{ \frac{1}{2m} [\psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - qA \right) \psi + \psi \left(-\frac{\hbar}{i} \nabla - qA \right) \psi^*] \right\} \quad (2.10)$$

La operación se puede establecer como el operador momentum \hat{p} menos qA y obtener la ecuación 2.11, de la corriente de la forma:

$$J = \left[\frac{\hat{p} - qA}{m} \right] \psi^* \psi + \psi^* \left[\frac{\hat{p} - qA}{m} \right] \psi \quad (2.11)$$

La ecuación nos indica que la probabilidad se conserva, si una partícula desaparece de una región, no puede aparecer en otra a menos que fluya entre ellas (Feynman et al. 2000).

La probabilidad de encontrar el electrón en algún lugar dentro de la superficie es la integral de volumen de P. Pero también se sabe que la probabilidad total de encontrar la partícula en el interior no puede variar. Solo se puede variar algo de probabilidad hacia afuera si alguna probabilidad se acerca a la superficie. Entonces la partícula solamente sale si atraviesa una superficie (Feynman et al. 2000).

2.2.2.3 Momento o momentum en el contexto clásico al cuántico

El momentum es una cantidad vectorial (tiene una magnitud y dirección), de modo que, se puede predecir la dirección resultante y la velocidad de movimiento de la partícula, cuando está choca con un objeto, desde el punto clásico.

Comúnmente se representa de la siguiente manera, ecuación 2.12:

$$p = mv \quad (2.12)$$

Donde m: es la masa de la partícula y v: es su velocidad

En mecánica cuántica, se le denomina operador de momento o momentum (\hat{p}) que es asociado al momento lineal (similar al momento clásico de la ecuación anterior) pero en este caso, el operador se representa a través de un operador diferencial. Para una partícula en una dimensión se encuentra como en la ecuación 2.13:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.13)$$

Para tres dimensiones se emplea el uso del gradiente con respecto a la posición (no en el tiempo), donde la solución de una onda plana de la ecuación de Schrödinger es, ecuación 2.14:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r - \omega t)} \quad (2.14)$$

Donde ω : es la frecuencia angular de la onda plana, respecto al tiempo.

El gradiente se multiplica por la ecuación y se aplica el vector unitario ($e_{x,y,z}$): $\nabla\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}\widehat{e}_x + \frac{\partial\psi}{\partial y}\widehat{e}_y + \frac{\partial\psi}{\partial z}\widehat{e}_z$

Resolviendo las derivadas parciales, donde r es un vector de posición para tres dimensiones $r = r(x, y, z) = x\widehat{e}_x + y\widehat{e}_y + z\widehat{e}_z$, queda como en la ecuación 2.15:

$$\nabla\psi = \frac{i}{\hbar}(p_x\widehat{e}_x + p_y\widehat{e}_y + p_z\widehat{e}_z)e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r - \omega t)} = \frac{i}{\hbar}\widehat{p}e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r - \omega t)} = \frac{i}{\hbar}\widehat{p}\psi \quad (2.15)$$

Despejando a \widehat{p} el momento queda como en la ecuación 2.16:

$$\widehat{p} = -i \hbar \nabla \quad (2.16)$$

Nota: el signo menos (-) aparece de la propiedad de los algoritmos donde $\frac{1}{i} = i^{-1} = -i$

El operador de momentum, o en algunos lugares definido como impulso, está en el espacio de posición porque las derivadas parciales se tomaron con respecto a las variables espaciales.

Unificando el concepto clásico con el cuántico, se encontró que en la mecánica clásica cuando se encontró que el momentum se podía definir de dos maneras. La primera se le denominó momentum cinético o cantidad de movimiento que ya fue definido al inicio. El segundo se le denomina momentum dinámico que es el que es definido en la mecánica cuántica donde su significado es simplemente matemático, pero donde se debe considerar la carga de la partícula (Feynman et al. 2000).

2.2.2.4 Significado de la función de onda

Cuando existen demasiadas partículas exactamente en el mismo estado, es posible una interpretación física nueva de las funciones de onda. La densidad de carga y la corriente eléctrica se pueden calcular directamente a partir de las funciones de onda y estas toman un significado físico que se extiende a situaciones macroscópicas clásicas.

El electrón en su estado no fundamental no es aplicable para la ecuación de Schrödinger y tanto una representación macroscópica, pero en el estado superconductor los electrones se encuentran en el mismo estado.

2.2.2.5 Superconductividad

El resultado de las interacciones de los electrones con las vibraciones de los átomos de la red de ciertos metales existe una pequeña atracción efectiva resultante entre los electrones. El resultado es que los electrones forman pares ligados.

Un electrón es descrito como un fermión (spin de $\frac{1}{2}$), pero cuando se empareja con otro actúa como un bosón (spin=1).

La energía de apareamiento (atracción resultante) es muy débil y se necesita una diferencia de temperatura mínima para separar a los electrones a causa de la agitación térmica y convertirlos en electrones o fermiones. Pero en el estado fundamental y a una temperatura cerca al cero absoluto se reúnen en pares.

Se debe aclarar que los pares no se comportan como una sola partícula, sino por el contrario estos se encuentran separados por una distancia, e incluso varios pares ocupar el mismo espacio al mismo tiempo.

La ecuación de Schrödinger de la ecuación 2.3 aplicada a un par de Cooper será similar, con la diferencia de que la carga q será el doble de la carga de un electrón. Se debe tomar en cuenta que la masa efectiva "m" se desconoce dentro de la red cristalina.

Como los pares Cooper son bosones, existe una gran cantidad de que ellos se encuentren en el mismo estado y que otros pares vayan al mismo estado. Por lo

tanto, los pares se verán confinados a la energía más baja en exactamente el mismo estado y que no será fácil obtener uno de ellos en otro estado.

La función de onda de un par en el estado más bajo de energía será ecuación 2.17:

$$\psi(r) = \rho(r)e^{i\theta(r)} \quad (2.17)$$

Donde ρ : densidad de carga y θ :factor de fase son funciones reales de r (cualquier función compleja)

Donde el significado físico del facto de fase θ , se expresa atraves de la densidad de corriente J en función de las variables: ρ y θ , expresada de la siguiente forma como en la ecuación 2.18:

$$J = \frac{\hbar}{m} (\nabla\theta - \frac{q}{\hbar}A)\rho \quad (2.18)$$

Puesto que la densidad de corriente como la densidad de carga tienen un significado físico directo para la nube electrónica del superconductor, tanto ρ como θ son cosas reales. La fase entonces es parte de la densidad de corriente J.

Se puede deducir a la densidad de corriente J como la densidad de carga por la velocidad de desplazamiento del fluido electrónico, o sea ρv , como en la ecuación 2.19:

$$J = mv = \hbar\nabla\theta - qA \quad (2.19)$$

Quedando el mometum mv con dos términos, el primero es una contribución al potencial vectorial y el otro a una contribucion a causa del comportamiento de la función de onda. Por lo que, $\hbar\nabla\theta$ es el momentum p (Feynman et al. 2000).

2.2.2.6 Efecto Meissner

Consta de someter a un superconductor a un campo magnético, el material superconductor no permite que el campo magnético penetre en su interior, entonces se deduce que el campo magnético inducido es igual a cero, además no depende cual haya sido el procedimiento para crear el campo magnético externo.

Al no existir resistencia eléctrica todos los electrones están colectivamente en el mismo estado de energía. En el flujo ordinario de corriente se puede sacar un electrón o el otro del flujo regular, deteriorando así gradualmente el momentum general. Pero separar un electrón de lo que están haciendo todos los demás es muy difícil debido a la tendencia de todos los bosones a ir al mismo estado. Una vez que empieza una corriente, no se destruye.

Supongamos que tomamos un trozo de metal superconductor que forma un todo. Entonces, en una situación estable, la divergencia de la corriente debe ser cero porque no tiene donde ir. Es conveniente escoger que la divergencia de A sea igual a cero. Hay un fondo de carga positiva en este metal debido a los iones atómicos de la red. Si la densidad ρ de carga es uniforme no hay ni carga neta ni campo eléctrico. Si hubiese cualquier acumulación de electrones en una región, la carga no se neutralizaría y haría una repulsión impresionante tratando de separar los electrones. La densidad de carga de los electrones en el superconductor es casi perfectamente uniforme y constante. La ecuación siguiente nos dice que la corriente es proporcional a ρ por A . por lo tanto, en un material superconductor la corriente es proporcional al potencial vectorial, ecuación 2.20:

$$J = -\frac{q}{m} A \rho \quad (2.20)$$

Donde se debe aclarar que $\nabla\theta$ es cero en todos los puntos interiores y θ es constante

Como ρ y q tiene el mismo signo negativo y como ρ es una constante, puedo poner que $\frac{\rho q}{m} = -(cierta\ constante)$; se obtendría: $J = -(cierta\ constante)A$

El potencial vectorial se relaciona con la densidad de corriente media (ecuación 2.21):

$$\nabla^2 A = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} J \quad (2.21)$$

Empleando la ecuación anterior en J , se tiene (ecuación 2.22):

$$\nabla^2 A = \lambda^2 A \quad (2.22)$$

Y donde λ^2 es cualquier constante nueva (ecuación 2.23):

$$\lambda^2 = \rho \frac{q}{\epsilon_0 m c^2} \quad (2.23)$$

Si el metal superconductor es muy grande comparado con $1/\lambda$. Todo el resto del interior está libre de campo (efecto Meissner)

Para saber el valor de λ , se debe tomar el radio electromagnético r_0 del electrón (2.8×10^{-13} cm), dado por (ecuación 2.24):

$$m c^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (2.24)$$

Se debe tomar en cuenta que q es el doble de carga de un electrón (ecuación 2.25):

$$\frac{q}{\epsilon_0 m c^2} = \frac{8\pi r_0}{q_e} \quad (2.25)$$

Igualando a ρ como $q_e N$, donde N es el número de electrones por centímetro cubico se obtiene la ecuación 2.26:

$$\lambda^2 = 8\pi N r_0 \quad (2.26)$$

Para un metal como el plomo hay alrededor de 3×10^{22} átomos por cm^3 , por lo que, si cada uno contribuye solamente con un electrón de conducción, $1/\lambda$ seria alrededor de 2×10^{-5} cm.

2.2.2.7 Cuantización del flujo

La ecuación de London se propuso para tener en cuenta los efectos de la superconductividad observados, incluyendo el efecto Meissner.

Si se tomara el caso de un anillo cuyo espesor es grande comparado con $1/\lambda$ (Figura 2.2), y al mismo un campo magnético estuviera atravesándolo, después se enfriaría hasta llegar al estado superconductor, lo que ocurriría es que el campo es forzado fuera del material. Además, el flujo a través del agujero del anillo aun

existiría. Al quitar el campo externo, las líneas de fuerza que atraviesa al agujero quedan atrapadas.

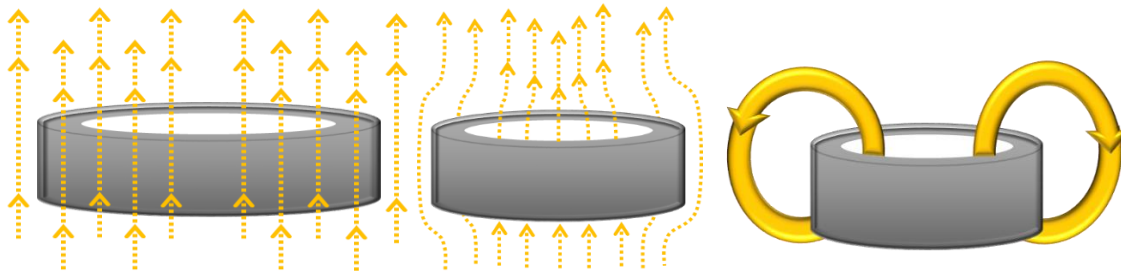


Figura 2.2. Comportamiento del campo magnético dentro de un anillo superconductor

El flujo Φ a través del centro no puede disminuir, ya que $\partial\Phi/\partial t$ debe ser igual a la integral de línea de E alrededor del anillo que es cero en un superconductor.

A medida que se extrae el campo externo se origina una supercorriente que fluye alrededor del anillo para conservar el flujo a través del anillo, parecidas a las corrientes parasitarias, pero con una resistencia cero. Sin embargo, estas corrientes fluirán cerca de la superficie (hasta una profundidad de $1/\lambda$). Estas corrientes pueden mantener el campo magnético fuera del anillo y producir igualmente el campo magnético atrapado permanentemente.

Para el análisis de un anillo, θ no debe tomarse como una constante, ya que en el interior del anillo la densidad de corriente J es cero; por lo que la ecuación 7.1 es:

$$\hbar\nabla\theta = qA \quad (2.27)$$

La integral de línea de A es una curva Γ (*Gamma*), alrededor del anillo cerca del centro de su sección y nunca cerca de la superficie, la ecuación 2.28 será:

$$\hbar \oint \nabla\theta \cdot ds = q \oint A \cdot ds \quad (2.28)$$

La integral de línea de A en cualquier camino cerrado es igual al flujo de B a través de dicha espira (ecuación 2.29):

$$\oint A \cdot ds = \Phi \quad (2.29)$$

La ecuación que se obtiene es la siguiente (ecuación 2.30):

$$\oint \nabla\theta \cdot ds = \frac{q}{\hbar} \Phi \quad (2.30)$$

La integral de línea de un gradiente desde un punto hasta otro será la diferencia de los valores de la función en dos puntos (ecuación 2.31):

$$\int_1^2 \nabla\theta \cdot ds = \theta_2 - \theta_1 \quad (2.31)$$

Si los dos puntos extremos forman una espira, se puede suponer que θ_2 sería igual a θ_1 y de ese modo la integral de la ecuación sería cero. Esto sería válido para una espira en un pedazo simplemente conectado del superconductor, pero no es necesariamente válido para un pedazo en forma de anillo. El único requisito es que puede haber solamente un valor de la función de onda para cada punto. Haga lo que haga θ , cuando dan una vuelta al anillo, al llegar al punto de partida la θ que obtengan debe dar el mismo valor para la función de onda $\psi = \sqrt{\rho}e^{i\theta}$.

Esto sucederá si θ varía en $2\pi n$, siendo n cualquier valor entero. Al dar una vuelta completa al anillo, el primer miembro de la ecuación debe ser $\hbar \cdot 2\pi n$. Obteniendo la ecuación 2.32 siguiente:

$$\hbar \cdot 2\pi n = q\Phi \quad (2.32)$$

El flujo atrapado debe ser siempre un entero por $\hbar \cdot 2\pi/q$. Si se considera el anillo como un objeto clásico de conductividad perfecta idealmente, donde cualquiera que fuese el flujo que hubiese inicialmente, este se conservaría, sin atrapar ninguna cantidad de flujo. Pero en la teoría cuántica de la superconductividad dice que el flujo puede ser cero o $\hbar \cdot 2\pi/q$, o $\hbar \cdot 4\pi/q$, o $\hbar \cdot 6\pi/q$, etc., pero no puede ser ningún valor intermedio. Debe ser un múltiplo de la unidad cuántica básica.

London predijo que el flujo atrapado por un anillo superconductor estaría cuantizado y dijo que los valores posibles del flujo estarían dados por la ecuación $\hbar \cdot 2\pi n = q\Phi$, con q igual a la carga electrónica. Según London la unidad básica de flujo debería ser $\hbar \cdot 2\pi/q$ que es alrededor de 4×10^{-7} gauss*cm².

Sin embargo, según la teoría de la superconductividad de Barden, Cooper y Schrieffer, la q que aparece en la ecuación $\hbar \cdot 2\pi n = q\Phi$, es la carga de un par de electrones, por lo tanto, es igual a $2q$. el flujo básico unitario es (ecuación 2.33):

$$\Phi = \frac{\hbar\pi}{q} = 2 \times 10^{-7} \text{ gauss} - \text{cm} \quad (2.33)$$

O sea, la mitad de lo que London predijo.

2.2.2.8 Dinámica de la superconductividad

Se han descrito la expresión Ψ en ecuaciones de densidad de carga y corriente. En la ecuación completa de Schrödinger, se obtienen las ecuaciones para ρ y para θ . Si se considera un fluido de pares de electrones con una densidad de carga ρ y θ , se puede obtener ecuaciones para este fluido.

Sustituyendo la función de onda en la ecuación de Schrödinger, tomando en cuenta que ρ y θ son funciones reales de x , y y z , se obtiene (ecuación 2.34):

$$\frac{\hbar}{m} \left(\nabla\theta - \frac{q}{\hbar} A \right) = v \quad (2.34)$$

Se puede decir que:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \rho v \quad (2.35)$$

Como ρv es J , se obtiene la ecuación de continuidad.

La otra ecuación predice la variación de θ (ecuación 2.36):

$$\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{m}{2} v^2 + q\Phi - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 (\sqrt{\rho}) \right\} \quad (2.36)$$

Esta ecuación se reconoce como la ecuación de movimiento para un fluido cargado eléctricamente, donde se observa que $\hbar\theta$ con el potencial de velocidades.

La ecuación describe la derivada de la cantidad $\hbar\theta$ respecto al tiempo esta dada por un término de energía cinética $\frac{1}{2}mv^2$, más un término de energía potencial $q\Phi$, con un término adicional que contiene el factor \hbar^2 , llamado energía cuántica.

Para el termino ρ , se suele despreciar en la práctica ya que se conserva muy uniformemente mediante las fuerzas electrostáticas, pero si se tiene un límite entre dos superconductores o donde este valor cambie rápidamente, se puede debe considerar importante.

Al hallar el gradiente y expresando $\nabla\theta$ en función de A y de v , se obtiene (ecuación 2.37):

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{q}{m} \left(-\nabla\Phi - \frac{\partial A}{\partial t} \right) - v \times (\nabla \times v) - (v \times \nabla)v - \nabla \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2(\sqrt{\rho}) \right\} \quad (2.37)$$

Donde recordando la ley de Faraday-Lenz, se tiene que:

$$-\nabla\Phi - \frac{\partial A}{\partial t} = E \quad (2.38)$$

Y al calcular el rotacional de la ecuación 8.4, se obtiene (ecuación 2.39):

$$\nabla \times v = -\frac{q}{m} \nabla \times A \quad (2.39)$$

El rotacional de un gradiente es cero, pero $\nabla \times A = B$, por lo que se puede describir la ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{q}{m} (E + v \times B) \quad (2.40)$$

Finalmente, $\frac{\partial v}{\partial t}$ representa la derivada respecto al tiempo de la velocidad del fluido en un punto. Si se fijan en una sola partícula, su aceleración es la derivada total de v (aceleración sustancial):

$$\left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{sustancial} = \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla)v \quad (2.41)$$

Este término adicional también aparece con un tercer término en el segundo miembro de la ecuación 2.37. Pasándolo al primer miembro, puede escribir la ecuación 2.42 como:

$$m \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{sustancial} = q(E + v \times B) - \nabla \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2(\sqrt{\rho}) \right\} \quad (2.42)$$

También de la ecuación 2.39 se puede expresar como:

$$\nabla \times v = -\frac{q}{m} B \quad (2.43)$$

Estas dos ecuaciones son las ecuaciones de movimiento de un fluido electrónico superconductor.

La primera ecuación es simplemente la ley de Newton para un fluido cargado situado en un campo magnético. Donde la aceleración de cada una de las partículas del fluido cuya carga es q proviene de la fuerza de Lorentz ordinaria $q(E + v \times B)$, más una fuerza adicional, que es el gradiente de algún potencial cuántico (esta fuerza no es muy grande excepto en la juntura de dos superconductores).

La segunda ecuación dice que el fluido es ideal es decir la divergencia de B es siempre nula. Esto significa que la velocidad se puede obtener de un potencial de velocidades. Ordinariamente se escribe que $\nabla \times v = 0$ para un fluido ideal, pero un fluido ideal cargado en un campo magnético queda como la ecuación descrita.

La ecuación de Schrödinger para los pares electrónicos de un superconductor nos da las ecuaciones de movimiento de un fluido ideal cargado eléctricamente.

Para el análisis anterior se despreciamos las interacciones entre partículas al usar aproximación de partículas independientes, donde las fuerzas electrostáticas tienen a conservar ρ casi constante en el interior de un superconductor.

2.2.3 Teorías de la superconductividad

Desde el año 1911, se dio inicio al primer paso para el descubrimiento de los superconductores. El camino de la investigación aun es un tema de interés, sin embargo, ha sido un largo periodo de descubrimientos, como se visualiza en la Tabla 2.1.

Tabla 2.2. Línea del tiempo sobre el descubrimiento en la superconductividad (I. Vanderah 1991)

Año	Descubrimiento	Autores
1911	Superconductividad en el Hg	H. Kamerlingh Onnes
1933	Efectos de la exclusión del campo magnético	W. Meissner/ R. Ochsenfeld
1934	“Modelo de dos fluidos” una relación termodinámica	Corter and Casimir
1935	Ecuaciones de London	Fritz y Heinz London
1950	Efecto Isotopo $T_c \sim M^{-1/2}$	Maxwell/Reynolds, et al.
1950	Teoría de la Superconductividad	V.Ginzburg y L. Landau
1957	Teoría BSC	Bardeen/Cooper/Schrieffer
1960	Efecto Túnel	Giaever y Esaki
1962	Efecto Josephson,	B.Josephson
1973-4	Temperatura crítica de 23 K es encontrada en Nb ₃ Ge,	J. Gavaler/Westinghouse y Bell Labs
1986	Evidencia de alta Tc en La-Ba-Cu-oxides	Miller y Bednor
1987	Tc de 95 K en Y-Ba-Cu-O	Chu y Wu

El descubrimiento de los materiales superconductores se logró gracias a los físicos del siglo XIX, ya que mantenían un gran interés por la licuefacción de todos los gases descubiertos hasta entonces. En 1967, Louis Caillet logro licuar el Oxígeno a 90.2 K, dicho descubrimiento mostraba la posibilidad de licuar el aire, y posteriormente al Helio, donde previamente, en 1877 Raoul Pictet licuo el oxígeno con un técnica diferente, para después en 1898 James Dewar licuara el hidrogeno con una temperatura de ebullición de 20 K-252.36 °C, pasaron 10 años antes de que Heike Kamerlingh Onnes en 1908, obtuviera la técnica particular para el Helio Liquido (4.22 K -273.16°C), posteriormente lograron dicho objetivo y se enfocaron a vislumbrar los fenómenos en los materiales a temperaturas bajas (Magaña Solís 2012).

Por lo tanto, el estado superconductor es la combinación de efectos eléctricos y magnéticos. Descubierta a principios del siglo XX, en 1911 por el Doctor H.K. Onnes (1856-1926) quien, en su investigación sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas, este hecho condujo a la producción del helio líquido, que pudo disponer de un baño térmico a bajas temperaturas, el Doctor Onnes logro licuar el helio, llegando a probar el estado de superconductividad en el mercurio (Hg), seleccionado por su pureza en esa época, al someter dicho material al helio líquido (-269 °C). En ese tiempo, ya se planteaban teorías sobre la resistividad eléctrica de los metales con relación a bajas temperaturas, donde se tenían 3 suposiciones visuales en la Figura 2.1 (Magaña Solís 2012).

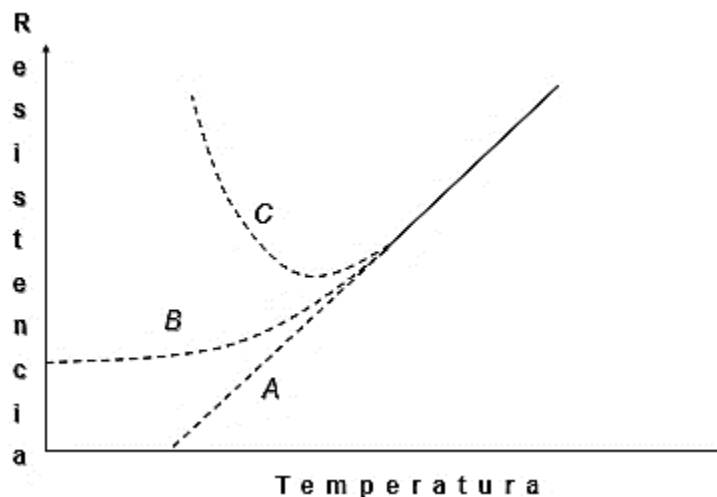


Figura 2.3 Comportamiento de la resistencia de un metal con respecto a su temperatura en 1908.

1. La curva A, se producía cuando la resistencia eléctrica tenía una dispersión de los electrones al sufrir vibraciones en la red atómica (Karl-Heinz Bennemann and John B. Ketterson 2008) (Buckel and Kleiner 2004)
2. La curva B, las dispersiones ocurrirían por las impurezas que estuvieran presentes, fuesen importantes (Magaña Solís 2012)
3. La curva C, se producía si los electrones de conducción (electrones libres moviéndose por el metal) disminuían rápidamente su número al decrecer la temperatura. Este efecto, sería posible si al bajar la temperatura y la energía de movimiento de los electrones, éstos quedarían atrapados alrededor de los iones del metal (Magaña Solís 2012)

Después de la experimentación por el Dr. Onnes, en el mismo año Gilles Holst, tomo un tubo capilar lleno de mercurio y lo rodeo de un baño térmico de helio Líquido, donde obtuvo como resultado la resistividad eléctrica del mercurio a un temperatura inferior a 4.22 K era menor con un factor de 10^{-11} , con aquel resultado, se creyó que la hipótesis de la curva A era cierta, pero al continuar con más experimentación se descubrió con mayor certeza que la resistividad no disminuía de manera continua como el caso de la curva A, sino que desaparecía muy abruptamente a una temperatura a 4.15 K, se observó también que el comportamiento no se alteraba al introducir impurezas en el mercurio. Se pudo concluir que existía un nuevo estado del Mercurio, en donde no existía resistividad eléctrica, encontrando un valor de densidad de corriente eléctrica que pasa por el superconductor, denominado “*Densidad de Corriente Crítica*” (J_c) donde el material regresa a su estado normal. El valor de la corriente depende de la temperatura a la que se encuentra el material (Feynman et al. 2000).

Hacia 1914, Kamerlingh Onnes y su equipo, además del descubrimiento del fenómeno de superconductividad, estableció que dicho estado podía destruirse, ya sea elevando la temperatura del material suficientemente, aplicando una densidad de corriente suficientemente alta a través del material o colocando el material en el centro de un campo magnético muy intenso. Si la temperatura $T < T_c$, el estado superconductor podría ser destruido por la aplicación de un campo magnético con intensidad mayor a un cierto campo magnético crítico, por otro lado, si la temperatura $T < T_c$ en la ausencia de un campo magnético, el estado superconductor se destruye cuando aumenta la corriente por arriba de su valor crítico y también si la temperatura de transición (T_c) disminuye cuando la corriente que pasa por el superconductor aumenta. Sus investigaciones continuaron hasta denotar a los superconductores cerámicos convencionales.

2.2.3.1 Teoría de Fritz and Heinz London

Esta teoría menciona que, en el superconductor a partir de la interacción con un campo magnético externo, se crean corrientes superficiales por una cantidad finita de portadores de carga libres por unidad de volumen (n_s) que se convierten en

supercorrientes debido a que no hay resistencia eléctrica en el material, generando un campo magnético superficial y opuesto al de la interacción inicial; obteniendo un estado diamagnético en el interior del superconductor. Sin embargo, estas supercorrientes y campos magnéticos superficiales solo existirán en un determinado espesor, de tal manera que, al incrementar el campo magnético hacia el superconductor se incrementara la longitud de penetración (λ_L) de las líneas del campo magnético, rompiendo el estado superconductor (Adriaanse 1992; London et al. 1935).

La obtención de la ecuación de la λ_L del campo magnético a partir de la teoría de London se determina a partir de la segunda ley de Newton y las ecuaciones de Maxwell. Si se hace una analogía a partir de la fuerza en función de la masa y la aceleración (2.44), con respecto a la fuerza eléctrica (2.45)

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2.44)$$

$$q\vec{E} = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \quad (2.45)$$

Si consideramos que

$$\vec{E} = \Lambda \vec{J} \quad (2.46)$$

Donde $\Lambda = \frac{m}{n_s q^2}$ siendo m la masa de los portadores de carga se desarrolla

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s q^2} \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (2.47)$$

Desarrollando los rotacionales en ambos lados de la igualdad

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{m}{n_s q^2} \nabla \times \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (2.48)$$

Aplicando la igualdad con la Ley de Faraday en la ecuación de Maxwell

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.49)$$

$$\frac{m}{n_s q^2} \nabla \times \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{n_s q^2} \nabla \times \vec{J} + \vec{B} \right) = 0 \quad (2.51)$$

Considerando que el campo magnético y el flujo eléctrico en el interior son cero, es posible aplicar la Ley de Ampere y la Ley de Gauss para el campo magnético, se obtiene

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad (2.52)$$

$$\nabla^2 \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.53)$$

$$-\frac{m}{\mu_0 n_s q^2} \nabla^2 \vec{B} + \vec{B} = 0 \quad (2.54)$$

En esta teoría se indica que la λ_L es dependiente de n_s en estado de superconductividad, de tal manera que

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}} \quad (2.55)$$

Sustituyendo a λ_L en la ecuación 2.54, obtenemos la ecuación de la teoría de London que explica la formación de un campo magnético en la superficie a partir de supercorrientes superficiales que están limitadas por λ_L al aplicar un campo magnético al superconductor.

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda_L^2} \quad (2.56)$$

No obstante, esta teoría no explica totalmente el comportamiento de los superconductores.

2.2.3.2 Teoría de Ginzburg – Landau

La teoría de Ginzburg – Landau toma como base a la teoría de los hermanos London, agregando la relación de las propiedades de interacción electromagnéticas de un superconductor con respecto a la T_c , a partir de la densidad finita de portadores de carga en estado superconductor n_s , en forma de función de onda compleja de energía libre en el material $\psi = |\psi|e^{i\phi}$ con modulo $|\psi|$ y en fase ϕ considerando a $|\psi|^2 = n_s$, con la capacidad de generar supercorrientes a partir de la disminución de la temperatura ambiente hasta llegar a la T_c (Fossheim 2013)

También, que cada superconductor tiene sus propiedades eléctricas y magnéticas caracterizadas a partir de dos magnitudes, la longitud de coherencia, que es la longitud de interacción entre los portadores carga característica de cada superconductor (ξ) (Ec.14) y la longitud de penetración del campo magnético aplicado (λ) (Fossheim 2013)

Esto se debe a que, a partir de la magnitud del campo magnético aplicado en el superconductor, este puede o no penetrar uniformemente en el material debido a la presencia de imperfecciones estructurales en el mismo, obteniendo una mezcla de regiones normales y superconductoras (Hummel 2011)

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^*\alpha}} \quad (2.57)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*}{4\mu_0 q^2 \psi_0^2}} \quad (2.58)$$

A partir de los valores de ξ y λ es posible obtener el parámetro de Ginzburg – Landau κ (Ec. 16), el cual clasifica a los tipos de superconductores a partir de su reacción a la aplicación de un campo magnético hasta llegar a la magnitud del campo crítico (H_c) en donde se pierde el estado superconductor, como se describe en la ecuación 2.43 (Adriaanse 1992; Fossheim 2013; Hummel 2011).

$$\kappa = \xi/\lambda \quad (2.59)$$

$$\kappa = 1/\sqrt{2} \quad (2.60)$$

Si el valor de $\kappa < 1/\sqrt{2}$ en el superconductor analizado se clasifica como superconductor tipo I, y si el valor de $\kappa > 1/\sqrt{2}$ se clasifica como superconductor tipo II (Fossheim 2013)

2.2.3.3 Teoría BSC

Posteriormente en 1957, J. Bardeen, L. Cooper y R. Schrieffer enunciaron su teoría de la superconductividad o teoría BSC, que habla en términos generales se basa sobre la existencia de los “pares de Cooper”, que son parejas de electrones ligados entre sí y que se forman, donde según la teoría, es factible por la interacción atractiva de dos electrones inducida por un fonón (Magaña Solís 2012)

Un estudiante doctorado de la Universidad de Cambridge, después de la postulación de la teoría BSC, descubrió que el flujo de corriente entre los materiales superconductores aun cuando existe una barrera tipo aislante y después junto a Leo Esaki completo el descubrimiento con el efecto de tunelamiento electrónico en los materiales semiconductores y por ultimo Ivan Giaever completo la investigación del efecto de tunelamiento pero en materiales superconductores llamado Efecto Josephson, aplicado actualmente en dispositivos electrónicos, como el SQUID (Figura 1.13), que permite medir campos magnéticos en pequeñas cantidades de intensidades útil en instrumentación medica e ingenieril. (Magaña S, 2012)



Figura 2.4. SQUID empleado en Magnetómetros con materiales superconductores ((Magaña S, 2012)

Esta teoría considera que un par de electrones cercanos al nivel de Fermi que están en movimiento y que al tener una interacción con un Fonon, se supera el estado de

repulsión Coulombiana, permitiendo la ligadura de estos electrones; y que esta interacción ocasiona un estado relación de momentos de igual magnitud y opuestos entre sí ($\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$), así como sus espines de igual manera son opuestos ($k \uparrow, -k \downarrow$), denominando a este conjunto como par de Cooper como se muestra en la Figura 2.5 (Bardeen et al. 1957)

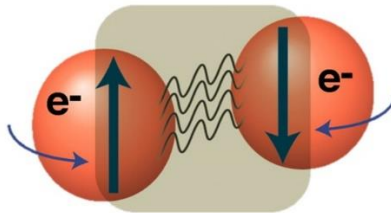


Figura 2.5. Interacción de electrones con espines invertidos con un Fonón

Un par de Cooper a T_c se comporta como una partícula individual de espín cero, como un bosón, de tal manera que es posible estar en el mismo estado cuántico y estado energético, sin obedecer el principio de exclusión (Adriaanse 1992; Wang and Lee 2011).

El comportamiento de los pares de Cooper se describe como una función de onda macroscópica, en donde se mantiene una coherencia de fase con una distancia con el valor de la longitud de coherencia intrínseca (ξ_0), que es la distancia entre los pares de Cooper.

Además, las funciones de onda de los pares de Cooper a T_c , son causa de un defecto colectivo debido a la baja velocidad a la que se desplazan los iones positivos, permitiendo que las funciones de onda se solapen entre sí, formando una coherencia de estado como se observa en la Figura 2.6.

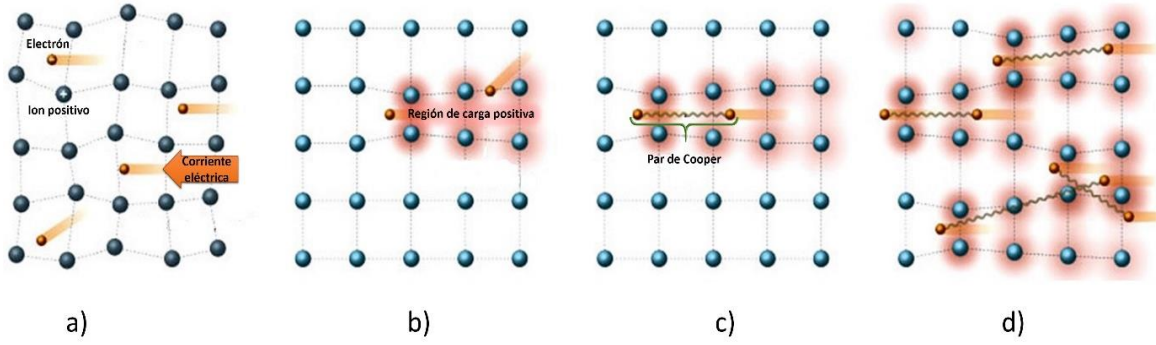


Figura 2.6. Movimiento electrónico. a) Desplazamiento de electrones a temperatura ambiente. b) Formación de la región de carga positiva e interacción de electrones. c) Formación del par de Cooper. d) Interacción de pares de Cooper.

En la teoría BCS, se establece la función de los estados excitados (E_{κ}), siendo (Δ) el Gap del superconductor y (ϵ_{κ}) la energía cinética medida con respecto a E_F

$$E_{\kappa} = \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_{\kappa}^2} \quad (2.61)$$

$$\epsilon_{\kappa} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m^*} - E_F \quad (2.62)$$

La energía del sistema se reduce al generarse los pares de Cooper, a una magnitud igual a la energía de enlace entre los electrones (2Δ), que a su vez es el valor de la energía necesaria para estar en el primer estado de excitación del sistema.

La determinación de la densidad los estados superconductores $N_s(E_{\kappa})$ y la densidad de estados normales $N_n(\epsilon_{\kappa})$ en transición superconductor se obtiene a partir de la ecuación 2.63 (Bardeen et al. 1957).

$$\frac{dN_s(E_{\kappa})}{dE_{\kappa}} = \frac{dN_n(\epsilon_{\kappa})}{d\epsilon_{\kappa}} \left(\frac{d\epsilon_{\kappa}}{dE_{\kappa}} \right) \quad (2.63)$$

Al considerar a la energía de Fermi como referencia, y con valores de $\epsilon_{\kappa} \rightarrow 0$, se considera que $N_n(\epsilon_{\kappa})$ es constante e igual a $N_n(E_F = 0)$, se obtiene el análisis de la ecuación 2.64.

$$\frac{N_s(E_{\kappa})}{N_n(0)} = \begin{cases} 0 & E_{\kappa} < \Delta \\ \frac{E_{\kappa}}{\sqrt{E_{\kappa}^2 - \Delta^2}} & E_{\kappa} > \Delta \end{cases} \quad (2.64)$$

En 1959, L. P. Gor'kov logro unificar las teorías BCS con la de Ginzburg – Landau, señalando que un superconductor a una $T \approx T_c$, la función de onda compleja ψ de Ginzburg – Landau es la función de los pares de Cooper y es directamente proporcional al Gap Δ en estado superconductor de BCS (Gor'kov 1959).

Obteniendo las ecuaciones de las longitudes de penetración (2.66) y coherencia (2.65) a partir de la temperatura, donde ξ_0 y λ_0 son los valores de la longitud de coherencia y penetración del campo magnético en $T_c=0$ K.

$$\xi(T) = 0.74\xi_0 \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (2.65)$$

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (2.66)$$

Sin embargo, estas teorías no explican el comportamiento en todos los superconductores de alta T_c (Behnia 2017; Prakash et al. 2017), permitiendo desarrollar nuevas teorías que unifiquen los comportamientos físicos para todos los superconductores.

En específico con los materiales a base de cupratos (Singh 2020), debido a la interacción electrónica que se presenta en su celda unitaria, originado por la cantidad de planos cobre – oxígeno en su interior. Permitiendo desarrollar nuevas teorías que unifiquen los comportamientos físicos para todos los superconductores.

2.2.4 Tipo de materiales superconductores y clasificación

Existen en la actualidad una enorme variedad de materiales superconductores con correspondencia a sus temperaturas de transición o temperatura críticas (T_c), como se muestra en la Tabla 2.3:

Tabla 2.3. Materiales superconductores y Temperaturas Críticas (K)

Sustancias	Temp. Crítica (K)	Aleaciones	Temp. Crítica (K)
W-Wolframio	-0.01	Nb _{0.6} Ti _{0.4}	9.80
Ir- Iridio	0.014	V ₃ Ga	15.00
Ti-Titanio	0.39	V ₃ Si	17.10

Ru-Rutenio	0.49	Nb ₃ Sn	18.30
Zr-Zirconio	0.55	PuCoGa ₅	18.50
Cd-Cadmio	0.56	Nb ₃ Al	18.80
Os-Osmio	0.66	Nb ₃ Ga	20.30
U-Uranio	0.68	Nb ₃ Ge	23.30
Zn-Zinc	0.88	BaLa ₄ Cu ₅ O _{13.4}	35.00
Mo-Molibdeno	0.92	MgB ₂	39.00
Ga-Galio	1.09	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90.00
Al-Aluminio	1.19	YBa ₄ Cu ₅ O _x	98.00
Th-Torio	1.37	HgBa ₂ CuO ₄₊	94-98
Re-Renio	1.70	Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	99.00
In-Indio	3.40	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₁₀	110.00
Sn-Estaño	3.72	HgBa ₂ Ca _{1-x} Sr _x Cu ₂ O ₆₊	123-125
Hg-Mercurio	4.15	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125.00
Ta-Tantalio	4.48	HgBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₀₊	125-126
V-Vanadio	5.30	HgBa ₂ Ca ₃ Cu ₃ O _{8+x}	133.00
La-Landano	5.91	Hg _{0.8} Tl _{0.2} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.33}	138.00
Pb-Plomo	7.19	H ₂ S	203
Tc-Tecnecio	8.20		
Nb-Niobio	9.46		
C-Carbono	15.00		

Los materiales superconductores metálicos, tienen ciertas características (Magaña Solís 2012) que no cambian durante la transición al estado superconductor como:

1. El patrón de difracción de los rayos X no cambia, que indica que no hay cambio en la simetría de la red cristalina ni en la intensidad del patrón de difracción (estructura electrónica).
2. Sus propiedades ópticas no tienen cambios drásticos del material, pero si con la conductividad eléctrica.
3. Cuando hay ausencia de un campo magnético que se esté aplicando en la muestra no hay calor latente en la transición.
4. Las propiedades elásticas y de expansión térmica no cambian en la transición.

También existen características propias de los superconductores metálicos (Magaña Solís 2012) que si cambian como:

1. En el estado superconductor las propiedades magnéticas cambian radicalmente, por lo que se dice que no hay penetración de flujo magnético en el material.

2. El calor específico es afectado por el cambio discontinuo de la temperatura para llegar a la de transición o crítica, que además si se somete a un campo magnético produce un calor latente durante el proceso.
3. Los efectos termoeléctricos desaparecen en el estado superconductor.
4. La conductividad térmica cambia de manera desigual cuando se destruye el estado superconductor por la presencia de un campo magnético.

Las aleaciones, también llamados superconductores cerámicos, se distinguen por sus temperaturas de transición al estado superconductor muy elevadas. Los hidruros metálicos como el H₂S han alcanzado T_c de 203 K (Drozdov et al. 2015).

2.2.4.1 Clasificación entre superconductores.

Dependiendo de sus características se tienen dos tipos de superconductores (Fossheim 2013; Magaña Solís 2012):

Tipo I. También llamados suaves, son el grupo de superconductores ideales, se presenta en ciertos metales que tienen bajas temperaturas de fusión, mecánicamente suaves y de obtención fácil con alto grado de purezas y libres de esfuerzos mecánicos internos. Se caracterización por tener bajas temperaturas críticas (LTS).

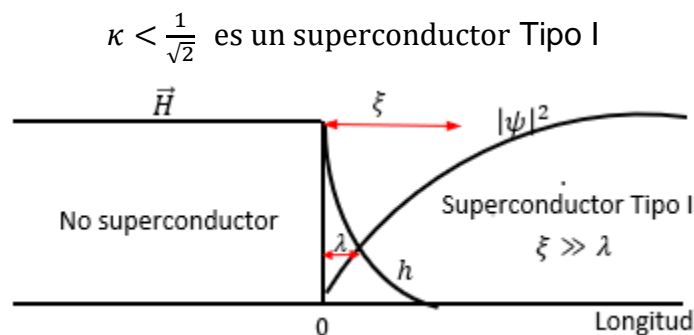


Figura 2.7 Comportamiento físico del superconductor tipo I, con relación al incremento de $|\psi|^2$ y la disminución del del \vec{B} en una longitud desde superficie del superconductor.

Tipo II. Tienden a estar en el estado superconductor y sometidos a un campo magnéticos, esto quiere decir que aun en la existencia de campos magnéticos intensos sigue existiendo superconductividad, también se les cono como duros o de campo intenso. Existen excepciones como el Vanadio (V), Tecnecio (Tc) y Niobio (Nb). Los superconductores del tipo II, pueden ser metálicos, aleaciones y

materiales cerámicos superconductores. Tienen una temperatura crítica muy alta (HTS), algunos tienen T_c mayores a 100 K (Fossheim 2013; Magaña Solís 2012).

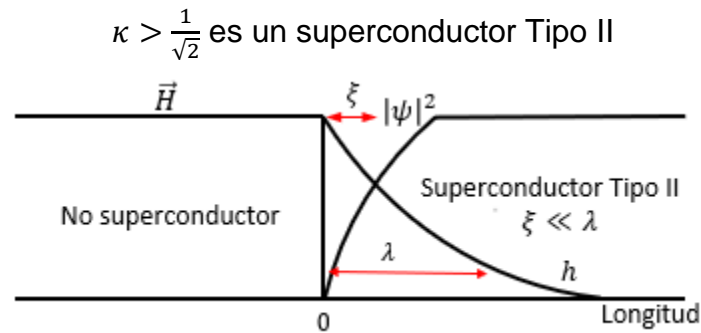


Figura 2.8 Comportamiento físico del superconductor tipo I, con relación al incremento de $|\psi|^2$ y la disminución del del \vec{B} en una longitud desde superficie del superconductor.

Los efectos de las corrientes eléctricas y de los campos magnéticos sobre el estado superconductor no son ajenos entre sí, ya que, al disminuir el valor de T_c , con el aumento de la corriente, se debe al campo magnético que la corriente produce.

2.2.4.2 Materiales superconductores cerámicos: Cupratos (Tipo II)

El material con composición: $BaLa_4Cu_5O_{13.4}$, cuyas principales características es ser un óxido metálico nuevo de cobre de valencia mixta, el cual, al variar la concentración de bario (Ba), donde puede alcanzar la superconductividad a una temperatura de 35 K, el arreglo de los iones corresponde a una geometría conocida como Perovskita, común entre los materiales ferroeléctricos (Magaña Solís 2012).

Se han encontrado que al aumentar la presión al material se puede obtener temperaturas de transición más altas, por lo que se empezó a buscar maneras de simular una “presión interna”, remplazando el lantano (La) con iones parecidos con el de itrio (Y) (Magaña Solís 2012).

La composición de este material está dada por $YBa_2Cu_3O_x$ o Y-123, con una temperatura de transición mayor de 90 K (-183.15°C), donde las propiedades superconductoras de este compuesto depende de la cantidad y el ordenamiento de oxígeno, así como de los detalles del proceso para su obtención del material cerámico (Magaña Solís 2012).

El Dr. Paul Chu y Maeda, en el año 1988 descubren un óxido superconductor con bismuto, estroncio, calcio y cobre (BSCCO). Este compuesto presenta tres fases superconductoras: Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 con diferentes T_c : 22, 85, 110 K (Ríos M. 2011).

2.2.4.3 Síntesis de elaboración de los superconductores cerámicos: Cupratos (Tipo II) en estado sólido y película delgada

Existen diversos métodos para la elaboración de superconductores cerámicos algunos de ellos son: reacción de estado sólido, coprecipitación, pirolisis de soluciones mixtas o síntesis por depósito de películas delgadas por métodos Físicoquímicos.

2.2.4.3.1 Síntesis por reacción de estado sólido

Este método se pretende que a partir de polvos precursores, se obtendrá una reacción para obtener fases cristalinas homogéneas, mediante procesos de molienda y sinterizado. Existen varios factores que influyen en el comportamiento de la reacción como: el control de los polvos, el tamaño del grano, morfología del grano, tiempo de nucleación, densidad del material inicial, que de no controlar se presenta la formación de huecos y grietas durante los tratamientos mecánicos y térmicos. La conectividad entre los granos del compuesto superconductor mejora el contacto entre los límites de granos mejorando las características eléctricas y magnéticas (López 2021; Sánchez M 2016).

La reacción de estado sólido es la más común para la elaboración de arandelas y bloques de materiales superconductores, los polvos precursores son óxidos o carbonatos, de alta pureza, químicamente estables a temperatura ambiente, ya es importante, evitar humedad en los reactivos, que afecte la estequiometría del superconductor, ya que los reactivos tienden ser hidrofílicos. Posteriormente se debe obtener una reacción homogeneizada por medio de la molienda, que se recomiendan en morteros de ágata para obtener partículas de 10 μm , aproximadamente durante 30 - 60 min (Sulca C 2016).

Los procesos de calcinado son primordiales para conseguir la fase deseada y alta pureza del superconductor, el sinterizado depende de que compuesto sea, en algunos casos se recomienda bajo una atmosfera rica de 75% de oxígeno y 25% de argón, en periodos largos o cortos, según la técnica a implementar, ya que el contenido adecuado de oxígeno afecta a los valores T_c y J_c de la muestra (Sánchez M 2016; Sulca C 2016)

Los polvos son prensados, para obtener la forma y dimensiones según sea el de su aplicación, en algunos casos los superconductores cambian su estructura cristalina, por lo que, el tamaño de carga también influye en el estado superconductor, además la presión uniaxial, elonga los granos por ende disminuye la porosidad y aumenta el acoplamiento de los granos (Magaña Solís 2012). Los superconductores de alta temperatura son térmicamente estables, en muestras de volumen (Sánchez M 2016).

2.2.4.3.2 Síntesis por depósito para la elaboración de películas delgadas

Las películas delgadas son capas de materiales que logran espesores que van desde nanómetros a micrómetros (según sea el mecanismo de depósito), esto sucede por la condensación de un material a otro, como átomos o moléculas. Actualmente se han desarrollado películas de materiales compuestos para aplicaciones electrónicas, celdas solares y en este caso películas superconductoras o recubrimientos con superconductores, por su excelente características y calidad que se puede obtener.

Los compuestos son depositados en sustratos por diferentes técnicas de fabricación como, baño químico (CVD), evaporación térmica, epitaxia en fase vapor o líquida, ablación por láser, sputtering, entre otras. Las técnicas físicas mejor conocidas como de evaporación y erosión son las más empleadas en el ámbito científico.

Las técnicas de depósito Físicas dependen de tres principales etapas:

1. *Generación de átomos desprendidos del blanco o **Target** a depositar.* Involucra la transformación del material a fase vapor-gas (Evaporación).
2. *Transporte de los átomos al sustrato.*

3. *Crecimiento de la película en el sustrato.* Puede haber variación de parámetros como temperatura y cantidad de energía que afectan las propiedades y tiempo de depósito.

Se tiene referencias de las dos técnicas de depósito más empleadas que son la erosión catódica o sputtering donde su mayor desventaja recae en la inestabilidad e inhomogeneidades del plasma que pueden afectar la morfología de la película; y ablación láser por el contrario su mayor limitación es que el haz láser no debe impactar siempre el mismo punto, por lo que el blanco debe encontrarse en movimiento y obtener un desprendimiento de átomos homogéneo en la superficie del átomo. Con la técnica por ablación láser se puede tener un transporte y crecimiento de la película sobre el **sustrato más homogéneo**, obteniendo una superficie más pura y buena adherencia al sustrato (de Vero et al. 2010b).

2.2.4.3.2.1 Ablación Láser

La técnica por ablación láser o PLD (por sus siglas en inglés Pulsed Laser Deposition) se basa en transformar la energía electromagnética de la superficie del blanco a energía electrónica, térmica, química y mecánica (Quiñones G. 2008). Se ha demostrado que es una técnica muy competitiva para la producción de materiales complejos, especialmente óxidos. Mediante una láser de alta potencia se desprende el material de un blanco, situada en una atmósfera controlada de alto vacío mediante una **bomba** a presiones de 10^{-8} a 10^{-6} mbar, así se evita la contaminación e incorporación de agentes no deseados (Figura 2.9). El blanco desprende átomos neutralizados, pero incluyen cierta cantidad de iones positivos y electrones que producen un plasma que se expande perpendicularmente de él, donde **se** sustrato debe encontrarse paralelamente enfrente de él.

El depósito por ablación láser o PLD, se basa en la utilización de un láser de alta potencia, para arrancar material de un blanco que se deposita sobre un sustrato, produciendo una película delgada, esto ocurre dentro de una cámara de alto vacío y con la posibilidad de trabajar con gases nobles y temperatura en el sustrato durante el proceso.

El material ablacionado o blanco contiene átomos, moléculas, iones entre otras partículas produciéndose una pluma o plasma, perpendicular a la incidencia de láser.

Este plasma se produce dependiendo de la duración del pulso de láser. En nuestro caso el equipo emplea pulsos ~~largos~~ de nanosegundos.

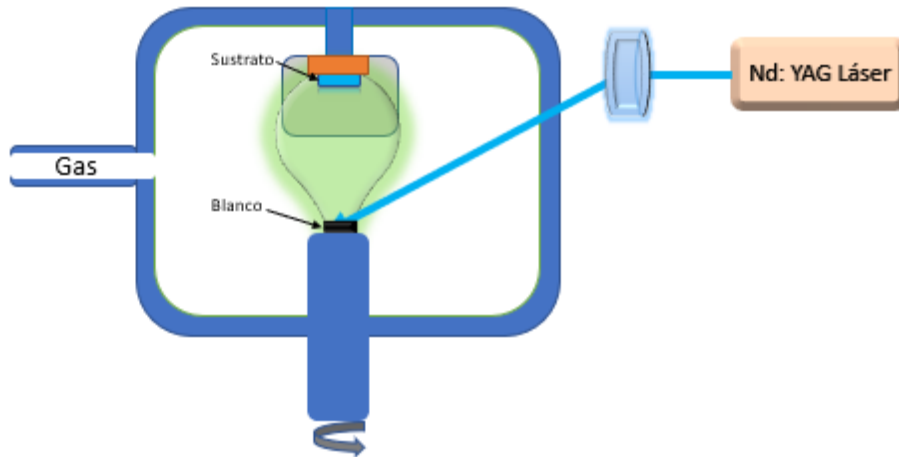


Figura 2.9 Esquema de la técnica depósito por Ablación Láser

Se tiene entonces que para un pulso ~~largo~~ de nanosegundos:

1. El láser incide sobre la superficie del blanco provocando un calentamiento extremadamente alto, lo que ocasiona que el material comience a fundirse.
2. El material sigue recibiendo la incidencia del láser, pero comienza una evaporación rápida (superficial) en un volumen determinado del blanco, y comienza la formación del plasma, por lo que el blanco comienza a expandirse en fase gaseosa.
3. La radiación del láser ahora será absorbida por el plasma y reflejada por el mismo debido a que se alcanza una termo-regulación de blanco y el pulso recalienta al plasma.
4. El láser deja de incidir en el blanco y el plasma sufre una disminución de la intensidad de la luz, provocando una excitación e ionización de especies.
5. Resultando en la formación de la pluma y la eyección de las partículas ablacionadas, así mismo el material se resolidifica, hasta el nuevo pulso.

Al ser pulsos ~~largos~~ en nanosegundos se tienen contribuciones térmicas, por lo que hay una pérdida de energía debido a la transferencia de calor al blanco y los electrones son los responsables de la ionización

Para el depósito de películas delgadas base Bi, se emplean láser infrarrojo cercano y visible de Nd: YAG que operan a rangos ultravioleta con longitud de onda de 355 a 266 nm, incluso con 532 nm. Con longitudes de onda de 1064 nm se obtienen películas texturizadas (de Vero et al. 2010b). El pulso incidente del haz del láser produce temperaturas muy altas en tiempos muy cortos ($>10^{11}$ Ks⁻¹) para conseguir la evaporación del material, este se calienta por la excitación de los electrones que afectan directamente a la red de distribución del material. Una vez que se suspenden los pulsos del láser, el blanco se enfría y se solidifica nuevamente.

Durante el crecimiento de las películas se recomienda calentar el sustrato para proporcionar energía térmica a los átomos depositados. Un aumento en la temperatura de sustrato proporciona la energía de activación para que los átomos ocupen una posición de potencial mínimo y aumentar la difusión superficial, mejorando la recristalización. El calor aumenta la energía de los átomos absorbidos en la superficie, estos interactúan entre ellos formando átomos más grandes que forman una película sobre la superficie del sustrato. A fin de obtener crecimientos de películas delgadas por ablación laser, se recomienda realizar una preparación en dos etapas: depósito y recocido en atmósferas de oxígeno de las películas depositadas (Mua et al. 2014).

Para películas delgadas superconductoras de Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (BSCCO se han realizado estudios sobre sustratos de MgO (caro y de pequeño tamaño), SrTiO₃ (caro) y Si (barato, pero el sustrato de silicio y el superconductor BSCCO pueden tener una reacción química entre sí) (Abbas and Abdulridha 2017a; Nane et al. 2016). Sin embargo, el crecimiento de la película delgada superconductora es posible incluso aunque los parámetros de la red cristalina del sustrato y la película sean diferentes (Roch et al. 2021).

Varios estudios consideran que para el depósito con estequiometrías complejas se deben considerar parámetros importantes: longitud de onda (de Vero et al. 2010a), rendimiento de **deposición por pulso de deposición** (Rutt et al. 2016), temperatura del sustrato (Ko et al. 2007), presión de oxígeno (Li et al. 2005), velocidad del depósito, entre otros (Yelpo et al. 2020a). Las propiedades de las películas como composición, fases cristalinas, morfología, orientación, espesor y microestructura se controlan por las condiciones de depósito y el sustrato, ya que dan como resultado propiedades únicas de la película como tamaño de grano, orientación cristalina, resistividad, etc.

El uso de esta técnica en comparación con la técnica de Erosión Catódica se incluye el bajo aprovechamiento del material del blanco. En un sistema convencional se puede alcanzar de un 25% al 30% la cantidad de material erosionado del total del todo el blanco (de Moure F. FJ 2011).

2.3 Sistema basado en bismuto

Los compuestos químicos se pueden clasificar como amorfos o cristalinos. Los amorfos se encuentran mezclados sin orden y sin relación alguna. La estructura cristalina dispone de un orden geométrico de los átomos, que depende de la composición del material, se puede determinar experimentalmente a través de la difracción de rayos X. El enlace atómico en los materiales cerámicos es parcial o totalmente iónico, la estructura cristalina que contenga dichos enlaces se le denomina estructura cerámica ternaria, por el ordenamiento de aniones con dos cationes de diferentes tamaños o cargas que se ajustan en las posiciones intersticiales apropiadas (López 2021).

Los superconductores Tipo II, están compuestos a base de cobre y ~~son~~ pertenecen a la estructura cristalina ternaria **denomina Seudo-Perovskita** (Ríos M. 2011).

La Perovskita con nombre general: ABX_3 , y formulación de coordinación: $A^{[12]}B^{[6]}X_3^{[6]}$, que presenta propiedades ferroeléctricas y una constante dieléctrica alta. Muchas estructuras del tipo Perovskita son cúbicas e ideales, como se observan en las Figuras 2.10 y 2.11 (López 2021).

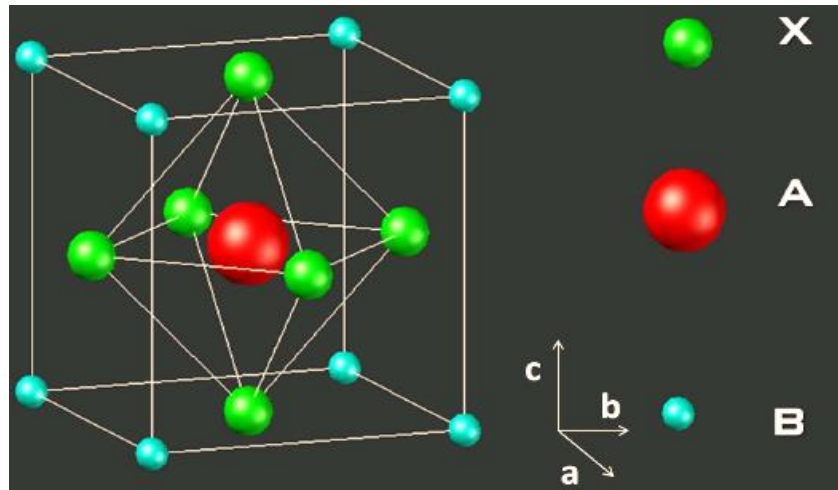


Figura 2.10. Estructura Perovskita con aniones X, cation B y catión A (Juarez L, 2016)

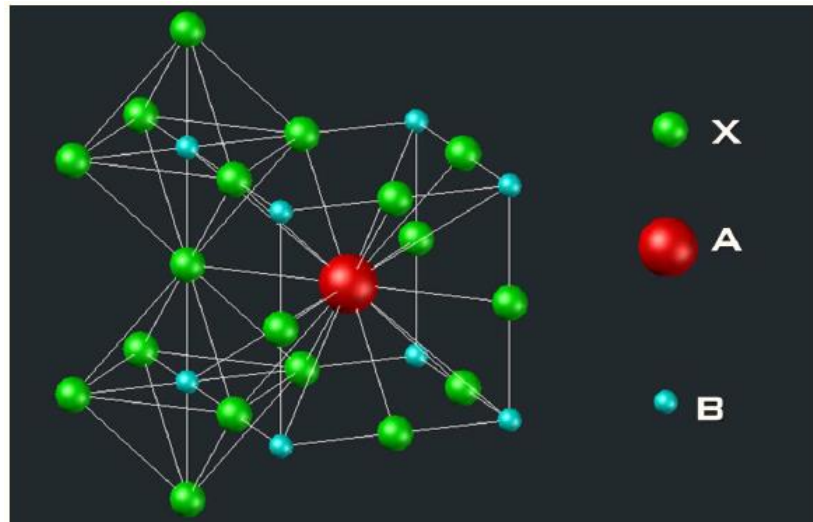


Figura 2.11. Estructura Perovskita con catión A en el centro del cubo y catión B en los vértices. Los aniones X están en centro de cada lado del cubo (Juarez L, 2016)

Esta estructura cristalina está conformada por un apilamiento en todas direcciones del espacio, de octaedros en cuyo centro se localiza un átomo de cobre con átomos de oxígeno en los vértices y otro átomo metálico ocupando los espacios entre los octaedros (Ríos M. 2011).

La formación de planos Cu-O dan las propiedades eléctricas de los superconductores a T_c altas, los demás átomos contribuyen al balance de carga y estabilidad de la estructura. Al aumentar los planos de cobre, se incrementa la T_c, válido hasta n=3, para no volver inestable la estructura (Ríos M. 2011). También se adjudica el efecto superconductor a los planos de BiO-BiO, donde se sabe que existe un efecto tunelamiento, a causa de un enlace débil (Abbas et al. 2015a;

Fischer et al. 2007). La T_c de los superconductores depende de los huecos móviles en los planos de CuO_2 y el número de valencia de Cu (Jassim and Abbas 2021a; Sánchez M 2016).

Existen tres fases diferentes con estructuras cristalinas diferentes, como se muestra en la Figura 2.12.

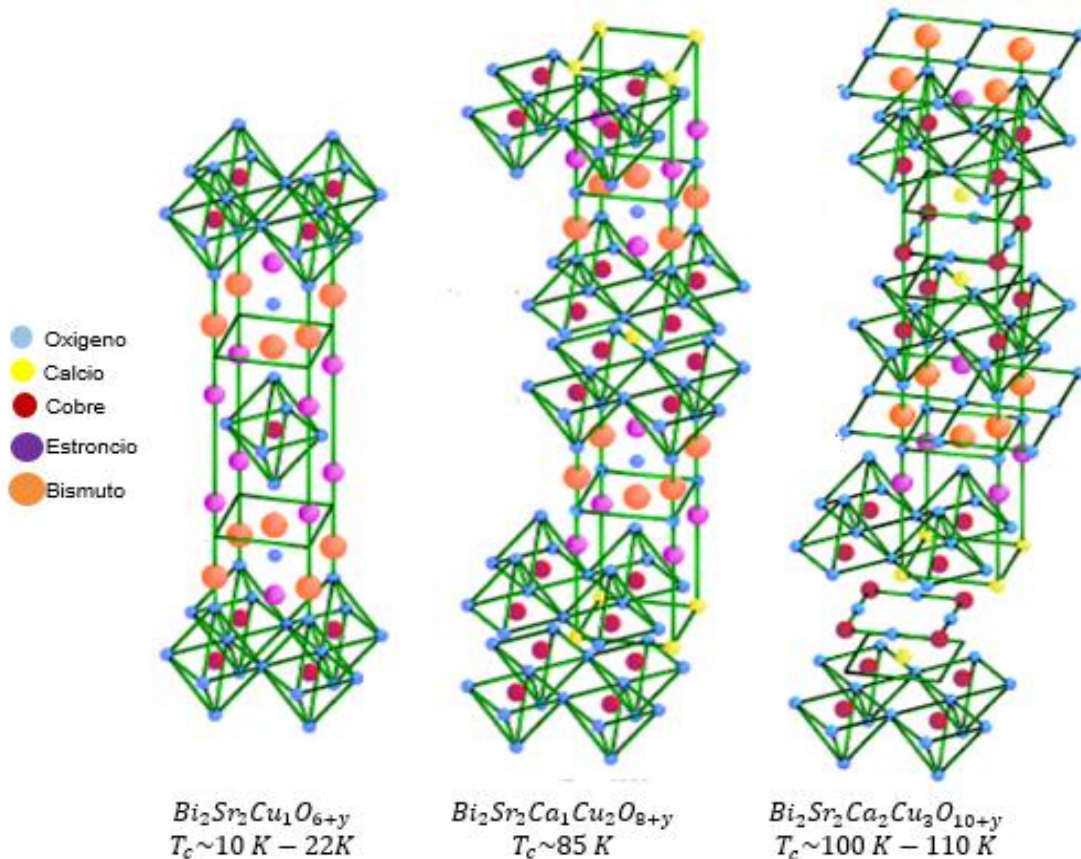


Figura 2.12. Estructura cristalina de la Fase Bi-2201, Bi-2212 y Bi-2223 (Ríos M. 2011)

La estructura para todas las fases base bismuto es Tetragonal, tipo perovskita con capas de CuO_2 , intercaladas con capas de Ca y BiO entre capas de SrO. La fase Bi-2223 por tener una T_c mayor a sus antecesoras es la más utilizada para el desarrollo de aplicaciones energéticas, sin embargo, no siempre se encuentra una sola fase, ya que puede estar combinada con fases de Bi-2212 y Bi-2201, a causa de que la energía que se necesita durante el crecimiento es muy similar entre las tres (Sánchez M 2016)

Cuando una fase deseada es contaminada por otra causa defectos de intercrecimiento o de apilamiento de las capas de perovskita, estos defectos son visibles en las curvas de resistencia del material debido a que los límites del grano no tienen un área de contacto adecuado aumentando la porosidad del material superconductor (Abbas and Abdulridha 2017b).

2.3.1 Impurificación del superconductor

Las propiedades físicas y químicas de los superconductores de alta temperatura siguen siendo importantes a considerar por la magnitud de densidad de corriente que estos pueden llegar a alcanzar. Las propiedades superconductoras de los cupratos dependen fuertemente del nivel de impurificación, debido a la cantidad de portadores de carga libres, con el fin de obtener una mayor temperatura crítica o de transición. Para poder desplazar los electrones del átomo de cobre es necesario de una gran cantidad de energía para moverse a la celda continua (Siendo un material antiferromagnético) (Jacobs 2016). Reduciendo o aumentando el exceso del contenido de oxígeno en los planos de CuO_2 .

La superconductividad ocurre cuando el antiferromagnetismo desaparece o disminuye, este se puede producir por:

- Impurificación del compuesto de Cu (Fischer et al. 2007; Pan et al. 2000)
- Modificación de la estructura por aplicación de presión externa
- Sustitución de un elemento por otro con el mismo número de valencia (Abbas et al. 2018a; Abbas et al. 2015b; Abbas et al. 2015a; Abbas and Jassim 2021; Cabassi et al. 2020; Jassim and Abbas 2021b; Jassim et al. 2020)

En la parte de impurificación existen dos maneras:

- **Impurificación en e^- :** Sustituir un elemento por otro isovalente que tenga e^- de más en la última capa de energía o nivel energético. Una de sus cualidades es que no deforma la estructura cristalina y la función de onda es similar a una sinusoidal que es distribuida sobre los iones positivos.
- **Impurificación con huecos:** remover e^- para que los restantes se puedan mover libremente y creen huecos. La función de onda es parecida a una onda

triangular distribuida a través de la red cristalina, que es deformada por los huecos que dejan los electrones. Los “pares de huecos” tienen una masa efectiva (1.5 veces masa del e^-) menor a la de los “pares de electrones” (2 veces la masa del e^-).

En un nivel crítico de impurificación el compuesto se vuelve un superconductor a T_c mayores. En el caso del compuesto BSCCO, se crea una cúpula como se muestra en la Fig. 2.13, donde se observa una impurificación óptima (el superconductor tiene su T_c máxima) y la impurificación excesiva (el material ya no es superconductor).

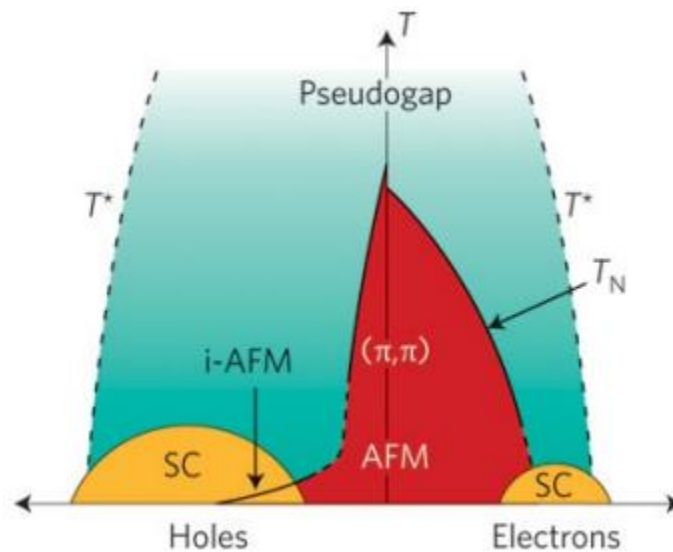


Figura 2.13 Diagrama de fase de los superconductores de cuprato dopados con electrones y huecos. Los compuestos originales son aislantes Mott y muestran antiferromagnetismo local con un vector de onda de (π, π) . La región de fase antiferromagnética (rojo) se extiende a la de la superconductividad (amarillo) y en la región de superposición los dos coexisten o compiten entre sí. Por encima de la T_c de Néel y/o superconductora está presente la llamada fase “pseudogap” (Charnukha 2014).

Para la sustitución de cupatros se tiene la alteración de las cantidades molares del Bi o Sr por otros átomos dentro de la red con número de valencia diferente. El nivel de impurificación se determina durante el proceso de sinterizado. Es posible ajustar el contenido de oxígeno por dos medios: almacenando la muestra en una atmósfera con una presión parcial de oxígeno mejorada para lograr un aumento, o en un vacío para lograr una disminución en el contenido de oxígeno (Jacobs, 2016). La temperatura durante el sinterizado aumenta la velocidad del oxígeno y la velocidad de impurificación. Sin embargo, esto puede ocasionar la mezcla de fases del blanco

(Jacobs 2016). El resultado de dichos procedimientos mejora la conexión entre los granos superconductores y consecuentemente la resistencia mecánica aumenta. Además, permite corregir o evadir el movimiento de vórtices fortaleciendo el acoplamiento entre los planos de CuO_2 evitando dicho comportamiento de los vórtices (Abbas and Abdulridha 2017b).

De las más destacables, se tiene a la impurificación parcial de bismuto por plomo. La adición de plomo mejora la difusión, acelera la cinética de la reacción y proporciona estabilidad a la fase Bi-2223. Además de cambiar la concentración de huecos en los planos de CuO_2 , permite crear vacíos de oxígeno al encontrarse predominantemente en un estado de oxidación 2^+ (Ma et al. 2016b). También se ha reportado que los átomos de Pb actúan como un centro de nucleación eficiente además de actuar como sitios de crecimiento para la formación y estabilización de la fase de alta T_c Bi-2223 (Anis-ur-Rehman and Mubeen 2012; Ma et al. 2016a) al disminuir los defectos de intercrecimiento del material.

Lo anterior aumenta la conductividad eléctrica entre los granos, y como resultado se observa una temperatura marcada a la cual se obtiene una resistencia nula (Abbas et al. 2012; Cardwell and Ginley 2003). Se ha reportado que la impurificación con plomo (Pb) lleva a una modulación estructural de los superconductores basados en bismuto, ya que el plomo en la superestructura modifica la modulación inconmensurable de la superred presente en los materiales no dopados. El cambio de estado de oxidación de los iones de Cu sugiere un cambio en la concentración de portadores, lo cual influye en la J_c de Bi-2223. Con el aumento del contenido de plomo, aumenta el contenido de Pb^{2+} , los cuales sustituyen a iones Bi^{3+} , produciendo un aumento en la concentración de hoyos en Bi-2223, los cuales son portadores mayoritarios en el superconductor Bi-2223 (Ma et al. 2016a).

Otra alternativa que se planea es la impurificación del superconductor BSCCO con antimonio se puede realizar de dos formas: Incorporar iones de Sb en los sitios intersticiales del sistema, en lugar de realizar sustituciones de los sitios con antimonio. Al realizar una substitución con antimonio al 10-20% se puede alcanzar el contenido de oxígeno óptimo, y por lo tanto mejorar las propiedades de

superconducción. Una desventaja del dopado con antimonio es que se comporta como un agente obstructivo del transporte de masa (Altin et al. 2011). La sustitución con antimonio en el sitio del estroncio es efectiva en la formación de la fase Bi-2223 y la conversión de fase Bi-2212 a Bi-2223. Un estudio de la resistividad eléctrica y la magnoresistencia muestra que un nivel óptimo de antimonio mejora la temperatura crítica. La resistividad del estado normal y la pendiente de la curva de resistividad eléctrica en la región del estado normal son afectadas por el contenido de antimonio, pero no en un orden regular. La adición de un nivel óptimo de antimonio ($x=0.06$) mejora la formación de la fase Bi-2223 y además ayuda en la conversión de la fase de baja T_c a fase de alta T_c . El sistema además muestra comportamiento metálico en el estado normal (Taghipour et al. 2010). La adición de Sb en el sistema BSCCO tiene un efecto de incorporación de oxígeno, lo cual influye de manera considerable en la temperatura de calcinación para la formación de fases de alta T_c (Agnihotry et al. 1994). La sustitución Sb en los átomos de cobre puede alterar la estructura electrónica del sistema. A altas concentraciones (mayores de 0.2) el spin del electrón de Sb previene la aparición de la correlación de superconductor, y por lo tanto reduce la temperatura crítica (Azhan et al. 2009).

Otras alternativas que se han planteado para mejorar las propiedades en el estado normal y de superconducción de BSCCO sin algún éxito aparente es la impurificación por tierras raras se han estudiado ampliamente dado que presentan radios iónicos diferentes y por lo tanto tienen gran impacto en el momento de realizar sustituciones en las propiedades físicas del HTS (Anis-ur-Rehman and Mubeen 2012).

La sustitución por tierras raras en los lugares de Ca o Sr es de mucho interés debido a que mejora la estabilidad estructural y auxilia en el entendimiento de la naturaleza de los portadores además de la concentración de éstos. Pero se ha concluido, que aun cuando las tierras raras mejoran la estabilidad estructural del sistema Bi-2212, las propiedades superconductoras como la temperatura crítica y la densidad de corriente crítica presentan una tendencia de degradación a medida que la concentración de la impurificación aumenta.

Se han hecho estudios experimentales de sustituir el Cu, hasta ahora sin obtener algún parámetro favorable que mejore el estado superconductor, ya que afecta directamente las propiedades características del comportamiento, debido que el cambio de los planos de CuO_2 . Un ejemplo es la sustitución de Cu por Co/Zn que resulta de una reducción de la temperatura crítica lo que lleva a la disminución de del estado superconductor por la disminución de iones magnéticos a causa de un mecanismo de rompimiento (Erdem, 2011). Otro caso de sustitución ha sido el Ca pero afecta en gran parte el bloque de almacenamiento de carga. (Z.Z Gan, 1993)

Sin embargo, se puede hacer este mecanismo de sustitución en el caso Bi por el Ba, para ello es necesario obtener la reacción de estado sólido mediante el reactivo BaCO_3 , este se cristaliza en el sistema ortorrómbico, que es la estructura que se debe seguir para obtener las propiedades ideales superconductoras del sistema bismuto 2223. Los cristales están siempre acoplados en grupos de tres, dando lugar a formas pseudo-hexagonales que se asemejan a cristales bipiramidales de cuarzo, las caras suelen ser ásperas y están estriadas horizontalmente. A 1084 K se produce un cambio polimórfico a una fase hexagonal que cambia a cúbica a 1254 . (Z.Z Gan, 1993).

En general, se cree que cuanto menor es la distancia entre los bloques de CuO_2 en los superconductores de cuprato, mejor es el rendimiento en el campo magnético. Es por ello que el BSCCO es un superconductor de fácil aplicación, además de presentar tres diferentes fases, que depende muchas veces de su proceso de sinterizado. Cada fase se caracteriza por su temperatura crítica y por el número de planos de cobre oxígeno dentro de la estructura cristalina, que es donde se cree se debe la superconductividad en estos compuestos. Los bloques de depósito de carga pueden ser elementos arbitrarios siempre y cuando tengan un buen ajuste espacial con los planos de CuO_2 .

Diversos autores mencionan que las impurificaciones con diversos elementos en los bloques de depósito de carga contribuyen al aumento o disminución de temperatura crítica del material superconductor, debido a la deformación de la estructura cristalina que puede modificar la distancia entre los planos de cobre.

2.4 Aplicaciones de los Superconductores

La superconductividad tiene diversas aplicaciones en muchos campos que dependen de las propiedades del mismo, a pesar de ello, cualquier superconductor conduce la corriente eléctrica sin pérdidas de energía al no tener resistencia al flujo de electrones, no presenta efecto Joule o pérdidas por calor, producen campos magnéticos intensos aun cuando el superconductor tenga dimensiones pequeñas comparado con imanes comunes y uniones Josephson para conmutadores superconductores o SQUID's (Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica).

Algunas aplicaciones de la superconductividad:

- Producción de grandes campos magnéticos: Aplicados en electroimanes superconductores o levitación magnética para transporte urbano como el tren MagLev. Generación de energía al emplear imanes superconductores en rotores de generadores eléctricos o en bobinas superconductoras en donde la corriente eléctrica aplicado puede circular sin resistencia alguna. En la ciencia utilizan elementos superconductores para producir campos magnéticos intensos en los aceleradores de partículas, bipolares y cuadrupolares oscilantes para el estudio de las partículas elementales de la materia. (Rios M., 2011) (Magaña S, 2012)
- Fabricación de cables de transmisión de energía: En el mercado existen cables superconductores de MgB_2 , NbTi o Ni_3Sn (Tipo I), sin embargo, existen cables superconductores Tipo II, pero su costo de fabricación es muy elevado, su gran potencial recae en que pueden transmitir de cinco a diez veces más potencia que los cables convencionales, por lo que se plantean para generadores y motores con devanados superconductores, cables de transmisión incluso para transformadores.

2.4.1 Capacidad de los materiales superconductores en la transmisión y almacenamiento de la energía eléctrica

Como parte de las aplicaciones de los materiales superconductores de alta temperatura en energía se encuentran su uso en cables de corriente eléctrica los

cuales pueden transportar grandes cantidades de corrientes grandes con mínimas pérdidas en un diseño compacto. Como ventajas del uso de materiales superconductores en cables de corriente se encuentra:

- Reducción del CO₂ debido a una disminución de pérdidas en comparación con cables de cobre.
- Eliminación de subestaciones debido al uso de voltajes menores.
- Son inflamables.

A pesar de la necesidad de un sistema de enfriamiento, el diseño compacto del cable permite transportar 5 veces más electricidad que un cable de cobre de un tamaño similar con menores pérdidas eléctricas (Nexans, 2012).

Se ha propuesto el uso de materiales superconductores en sistemas de almacenamiento de energía. En los sistemas de potencia con generación eólica o solar, la energía se extrae de manera intermitente; ya sea debido a variaciones en la velocidad del viento o a la presencia de nubes durante el día. Estas fluctuaciones pueden afectar significativamente el sistema, es por eso que se necesitan sistemas de almacenamiento capaces de almacenar grandes cantidades de energía que puedan amortiguar dichas fluctuaciones. Los sistemas de almacenamiento de energía por superconducción (SMES Superconducting Magnetic Energy Storage) fueron diseñados para satisfacer las variaciones en la demanda al tener una alta eficiencia, gran densidad de potencia y rápidos tiempos de respuesta (González, 2013; Zhu et al., 2015).

Los principales fabricantes de cables superconductor son: AMS, STI, Super Power, Bruker, Deutsche, Intermagneticis General, American superconductor, sumitomo, vacuumschmelze, NST, Nano, Theva, SWCC, Super Ox, entre otros. Han adoptado como principal superconductor tipo II al YBaCuO que aun temperatura de 77 K, obtiene una corriente crítica de 250-500 A/cm², también los REBCO, donde RE son tierras raras como Ytrio, Samario, Neodimio o Gadolinio a 77 K obtiene una corriente eléctrica 300-600 A en 12 mm, para BSCCO a 77 K se obtuvo una densidad de corriente de 250-325 A/mm² (Cao, 2011).

En la tabla 2.5, se muestra una comparación entre cables de alta tensión en corriente alterna (CA), cables HTS en CA y cable HTS en corriente directa (CD o CC) a potencia de transmisión de 1,500 MVA.

Tabla 2.4. Comparación de efectividad entre cables HTS y Convencionales. (Hirose, Yamada, Masuda, & Hata, 2006)

Condiciones del Cable	Corriente Alterna		Corriente Directa
	Cable convencional	Cable HTS	Cable HTS
Capacidad de Transmisión	1500 MVA	1500 MVA	1500 MVA
Voltaje de Transmisión	275 kVrms	66 kVrms	130 kV
Corriente de Transmisión	1 kArms/fase	3.3 kArms/fase	12 kA/fase
Diámetro del Alambre de Cu	140 mm	135 mm	135 mm
Número de Alambres x Cable	9	4	1
Perdidas de transmisión	740 kW/km	200 kW/km	20 kW/km
Emisión de CO ₂	780 ton*Cable/km/año	210 ton*Cable/km/año	21 ton*Cable/km/año
Reducción de CO ₂	(-)	568 ton*Cable/km/año	757 ton*Cable/km/año
Costo por ganado por reducción de CO ₂ (USD)	(-)	473,000\$/km/año	630,000\$/km/año

3 Planteamiento del Problema

3.1 Justificación

El crecimiento de nuevos proyectos con enfoque a la generación de energía cada año va en aumento, más aún si éstos son producidos por energías renovables, sin embargo, el reto recae en realizar dispositivos cada vez más eficientes y con buen rendimiento para que la energía que se obtiene no se pierda (causado por las pérdidas eléctricas) y que satisfaga la demanda energética que cada año, va en aumento.

En México cada año, el crecimiento de la participación de las energías limpias va en aumento, tal es el caso que, en el año 2016, un 28.8% de la energía eléctrica es mediante estos recursos. Por desgracia los dispositivos de generación energética **no pueden abastecer dicha potencia**, ya sea a causa de calentamiento de sus componentes, el límite de conducción los impide almacenar o transmitir toda la energía eléctrica. Muchos de ellos solucionan este problema aumentando los tamaños de los componentes, pero perjudicando su portabilidad y dificultando la instalación de dichos dispositivos.

La ventaja de los materiales superconductores es que más del 200% de la capacidad de cualquier equipo eléctrico es opacada por la eficiencia que ellos ofrecen, causado por las supercorrientes que se pueden transmitir sobre la superficie de un material superconductor y permanecer igual hasta que esa energía sea ocupada. Pero lo que más destaca de su implementación es que apenas unos milímetros de dicho material pueden transmitir cerca de 115 A, por lo que el tamaño ya sea de un transformador, generador eléctrico, baterías o cables de transmisión disminuyen considerablemente su tamaño y peso.

Es por ello, que al **mejorar** la temperatura crítica de un superconductor aumentan considerablemente todas sus propiedades eléctricas y magnéticas, por lo que partiendo del material $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ se puede delimitar las condiciones de impurificación del compuesto superconductor y mejorar dichas propiedades, por medio del aumento de la temperatura crítica.

3.2 Descripción del problema

Existe actualmente un interés por la obtención de la energía de manera más **eficiencia** y en mayores cantidades. Los materiales superconductores del Tipo II, aun no se ha descubierto la causa o teoría precisa de la presencia del estado superconductor en dichos compuestos, sin embargo, las características eléctricas y magnéticas son de gran interés para el desarrollo de dispositivos energéticos, pero las características del material siempre recaen en la temperatura **crítica** que estos obtengan, por lo que si la temperatura aumenta incrementará la capacidad energética del material superconductor.

En el caso particular de compuesto superconductor $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$, se sabe que puede variar su temperatura **crítica** porque depende del proceso de su obtención, tanto en reacción de estado sólido como en la obtención de la película delgada, ya que se presenta la combinación de fases 2201 y 2212, que no tiene propiedades eléctricas adecuadas para las diferentes aplicaciones, además de que la temperatura **crítica** de cada fase es menor a los 110 K.

Es por ello, que la impurificación del compuesto es el primer paso para disminuir el crecimiento de las fases superconductoras no deseadas, así como aumentar la temperatura crítica de la fase 2223.

Pero no es suficiente la impurificación del material, también es necesario sustituir el bismuto por bario ~~o mercurio~~, **en base a** los antecedentes la temperatura **crítica** del material aumentaría, en el caso del Ba debido a la estabilidad de la estructura cristalina, sin embargo, es escaso el estudio de este compuesto.

Pero para obtener cada compuesto superconductor se deben definir los parámetros de crecimiento durante el depósito, posteriormente se debe considerar que se tiene **perdida** de oxígeno, por lo que hay que dar un tratamiento extra, denominado recocido, que se debe establecer correctamente, que proporciona una estabilización de fases dentro del material.

4 Propuesta de solución

4.1 Objetivo general

Obtener películas superconductoras de $Ba_yBi_{2-y}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ para aplicaciones de conducción eléctrica sin pérdidas por efecto joule mediante la técnica de ablación láser para aplicaciones de conducción eléctrica.

4.2 Objetivos particulares

- Elaborar un blanco de $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ mediante la técnica de reacción en estado sólido.
- Elaborar blanco de $Ba_yBi_{2-y}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ mediante la técnica de reacción en estado sólido.
- Caracterizar los blancos obtenidos mediante Efecto Meissner, EDS, DRX y espectroscopia Raman.
- Depositar películas delgadas de los compuestos $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ y $Ba_yBi_{2-y}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ usando los blancos obtenidos mediante la técnica de ablación láser.
- Caracterizar películas delgadas mediante EDS, DRX, espectroscopia Raman y eléctricamente.
- Diseñar y modelar prototipo para cintas superconductoras

4.3 Hipótesis

Se puede modificar el compuesto $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ adicionando bario ~~y/o mercurio~~ para obtener el compuesto $Ba_yBi_{2-y}Sr_yCa_{n-1}Cu_nO_x$, el cual tenga una mayor temperatura crítica de transición favoreciendo su aplicación en dispositivos de conversión de energía mecánica a eléctrica o transmisión.

5 Metodología

5.1 Reactivos, materiales y equipos para blancos superconductores

Reactivos precursores empleados:

- Oxido de bismuto (Bi_2O_3)
- Oxido de plomo (PbO)
- Oxido de cobre (CuO)
- Carbonato de calcio (CaCO_3)
- Carbonato de estroncio (SrCO_3)
- Carbonato de bario (BaCO_3)

Solventes empleados:

- Alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

Materiales y equipos empleados:

- Molino de bola (Ágata) con 3000-3600 oscilaciones por minuto y amplitud de 1-3mm
- Crisoles de alúmina
- Vaso de precipitado
- Capacillos
- Espátula
- Balanza
- Horno convencional
- Molde para presando de ½"
- Campana de extracción

5.2 Fabricación de blancos – reacción de estado sólido

Mediante el esquema general mostrado en la Figura 5.1, se observa la fabricación del blanco.

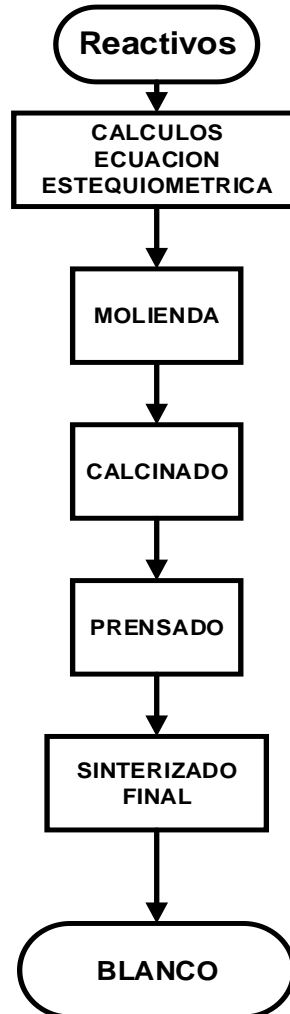
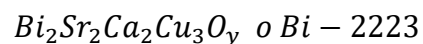


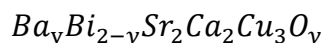
Figura 5.1 Proceso general para la fabricación del blanco

La preparación los blancos llevará a cabo por la técnica de reacción en estado sólido a partir de reactivos de alta pureza en polvo:

Primera Etapa: Bi_2O_3 (99.9%), PbO (99.9%), SrCO_3 (99.9%), CaCO_3 (99%) y CuO (99%).



Segunda Etapa: BaCO_3 (99%), SrCO_3 (99.9%), CaCO_3 (99%) y CuO (99%).



Se han trabajado con tres diferentes valores de bario: 0.025, 0.05 y 0.1, en sustitución de átomos de bismuto dentro de la red, así como adición de bario dentro la red

Los polvos precursores se molerán mediante un mortero de ágata utilizando alcohol isopropílico o acetona como lubricante por 30 min.

Posteriormente los polvos pasarán proceso de calcinado a 800°C. Los polvos serán sometidos a un prensado uniaxial (1500 PSI) para la obtención de pastillas y finalmente se realizará un sinterizado a 860 °C por 130-140 h, dependiendo del compuesto se realizará la selección de condiciones óptimas.

5.3 Blancos, materiales y equipos para blancos superconductores

- Blanco superconductor: $Ba_yBi_{2-y}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

Materiales y equipo

- Sustratos de 10 x 10 mm de Silicio
- Alcohol isopropílico
- Pipetas de pasteur de vidrio
- Cinta doble cara
- Pinzas
- Equipo para deposito por ablación laser (PLD).

5.4 Depósito de películas

Se utilizarán sustratos de silicio (111) para el depósito de películas superconductoras. Los sustratos se lavarán con jabón dextrán, posteriormente se limpiarán con acetona en ultrasonido y se lavarán con agua desionizada. Finalmente se secarán con nitrógeno.

Previo al depósito de se realizarán curvas de calibración para la obtención de la relación entre los tiempos de depósito y el espesor de las películas, con y sin tratamiento térmico al sustrato de Si.

5.4.1 Ablación láser

Para el crecimiento de películas mediante la técnica por ablación láser se presentan los parámetros de depósito en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Parámetros depósito por ablación láser

Parámetro	Condiciones	
Longitud de onda	1064 nm	532 nm
Distancia	30, 25, 20	30, 25, 20 y 15 mm
Temperatura del sustrato	T. ambiente - 400 °C	
Presión de vacío	4 x 10 ⁻² hPa	
Tiempo de depósito	15 - 20 min	

5.4.2 Tratamiento térmico de las películas

Posterior al crecimiento de las películas, fuera de la cámara de vacío se realiza un tratamiento térmico para incrementar la cristalinidad de las películas. En la tabla 5.2 se muestran tres diferentes condiciones de tratamiento térmico.

Tabla 5.2 Condiciones de tratamiento térmico de películas delgadas de BSCCO post depósito

Tratamiento	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1		860	10
2	Aire	860	30
*3		840 400	15 15

*Para el tratamiento térmico 3, se tiene un tratamiento térmico y un tratamiento de oxigenación.

5.5 Caracterización

Las propiedades estructurales de los blancos y películas delgadas son realizadas mediante DRX, espectroscopia Raman, SEM y propiedades eléctricas.

Las mediciones de resistividad en función de la temperatura para la obtención de T_c se realizan mediante la técnica de cuatro puntas.

5.5.1 Resistividad por el método de medición por 4 puntas

El método de medición por 4 puntas se emplea para medir la resistividad de superconductores. Es una medición absoluta sin recurrir a patrones calibrados y a veces se usa para proporcionar estándares para otras mediciones de resistividad.

La gran diferencia con el método de 2 puntas, que pareciera ser más fácil de aplicar, recae en la interpretación de los datos medidos es más difícil (Schroder,2006).

En la Figura 5.4 se puede observar que ambas terminales se suministran de una corriente (I) y una sonda con un diferencial de potencial (V).

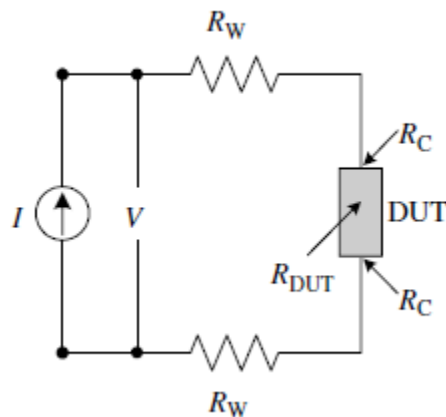


Figura 5.2 Método de 2 puntas para medición de resistencia (Schroder,2006)

Deseamos determinar la resistencia del dispositivo bajo prueba (por sus siglas en inglés: device under test DUT).

La resistencia total R_T viene dada por:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + R_{DUT} \quad (5.1)$$

donde R_W es la resistencia del cable, R_C la resistencia de contacto y R_{DUT} es la resistencia del dispositivo bajo prueba. Bajo esta configuración de medición es difícil determinar R_{DUT} . La solución es el método de 4 puntas, como se observa en la figura 5.3. El diferencial de voltaje se mide con dos contactos adicionales. Se observa que

en las líneas del voltaje contiene a R_W y R_C , como sucede con la línea de corriente suministrada.

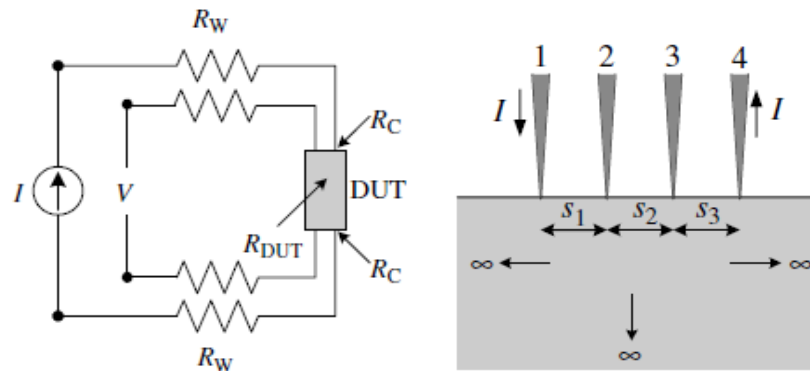


Figura 5.3 Método de 4 puntas para medición de resistencia (Schroder,2006)

Se debe tomar en cuenta que la corriente que fluye a través de la línea de voltaje es muy baja debido a la alta impedancia de entrada del voltímetro (alrededor de 1012 ohmios o más). Por lo tanto, las caídas de voltaje a través de R_W y R_C son insignificanamente pequeñas y el voltaje medido es esencialmente la caída de voltaje a través del DUT. Al usar este método de 4 puntas en lugar de dos, hemos eliminado las caídas de voltaje parasitarias, a pesar de que las terminales de voltaje contactan al dispositivo en los mismos terminales de contacto que las terminales de corriente (Schroder,2006).

El cabezal de medición que se sumerge en nitrógeno líquido que contiene al superconductor y un sensor de temperatura de platino-Iridio en el cabezal. El cableado del superconductor y la resistencia de platino se muestra en la Figura 5.4. Una corriente altamente estable de aproximadamente de 140 mA entre los puntos 1 y 4. La caída de voltaje se mide en los puntos de contacto 2 y 3.

El valor de temperatura medido por el sensor de temperatura de platino-iridio se linealiza y se convierte en una señal de voltaje de 0 hasta 200 mV, correspondiente a un rango de temperatura de 0 a -200°C . La alimentación es suministrada por la unidad de fuente de alimentación. El dispositivo esta calibrado, si al alcanzar la temperatura de transición, el valor del voltaje medido no es exactamente 0 volts, el voltaje de compensación y el voltaje de salida pueden ser corregidos.

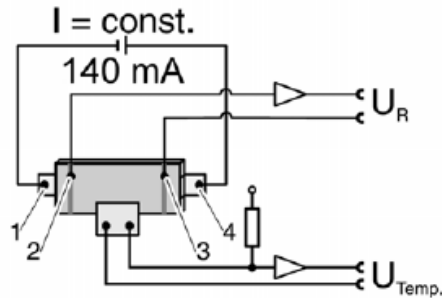


Figura 5.4 Circuito del módulo de medición con el material superconductor.

5.5.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica vibracional no destructiva que puede detectar especies orgánicas e inorgánicas y medir la cristalinidad de los sólidos. Dicha técnica es sensible a la tensión, lo que permite su uso para detectar el estrés en un material. (Ferraro, 2003)

Se basa en el efecto Raman (1928) que consiste en la dispersión inelástica de fotones con excitaciones vibratorias elementales en el material. El fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material. Cuando la luz se dispersa desde la superficie de una muestra, dicha luz contiene principalmente longitudes de onda que incidieron en la muestra (dispersión de Raleigh) pero también a diferentes longitudes de onda a intensidades muy bajas (pocas partes por millón o menos) representan una interacción de la luz incidente con el material. La interacción de la luz incidente con los fonones ópticos se denomina dispersión Raman. (Skoog, 2007)

Por lo tanto, la luz dispersada por la muestra se presenta de dos maneras: una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) y otra tendrá diferente frecuencia (dispersión Raman, inelástica), tanto cediendo energía al medio (dispersión Stokes) o por haber tomado energía de él (dispersión anti-Stokes). El modo anti-Stokes es mucho más débil que el modo Stokes y es el modo Stokes el que generalmente se monitorea. (Skoog, 2007)

El fotón que interactúa con el material sólido 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. (Skoog, 2007)

La espectroscopía Raman solo es práctica cuando se utiliza una fuente de luz monocromática intensa como un láser. Al usar láseres con diferentes longitudes de onda y, por lo tanto, diferentes profundidades de absorción, es posible perfilar la muestra a cierta profundidad. La señal o luz dispersa débil se pasa a través de un monocromador doble para rechazar la luz dispersa de Raleigh y un fotodetector detecta las longitudes de onda desplazadas de Raman. La potencia del láser generalmente se mantiene por debajo de 5 mW para reducir el calentamiento de la muestra y la descomposición de la muestra (Skoog, 2007).

Una limitación importante en la espectroscopía Raman es la interferencia causada por la fluorescencia, ya sea de impurezas o de la muestra misma.

En un espectro Raman la intensidad es trazada como una función del número de onda Raman, expresado en cm^{-1} , el cual está relacionado a la diferencia en la frecuencia entre la luz dispersa y la radiación electromagnética incidente (Skoog, 2007).

La posición de la banda Raman en un espectro es determinada por dos factores: la masa reducida de los átomos y la constante de fuerza del enlace (Abou-Ras et al., 2011). El medio químico no influye en la masa reducida, sin embargo, si lo hace en la constante de fuerza del enlace químico. Un medio químico diferente puede causar un corrimiento en la banda de posición Raman. Si cada uno de estos enlaces presentes en el volumen medido de la muestra no tiene el mismo medio químico, puede existir una gama ligeramente diferente de constantes de fuerza, que pueden causar consecuentemente un ensanchamiento de bandas. Esto explica claramente porque la banda Raman de un material amorfo es más ancho que la de un material cristalino (Vandenabeele, 2013).

La intensidad o potencia de una banda Raman normal depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, la intensidad de la fuente y la concentración del grupo activo, además de otros factores. Cuando no hay absorción, la potencia de la

emisión Raman aumenta con la cuarta potencia de la frecuencia de la fuente. Las intensidades Raman suelen ser directamente proporcionales a la concentración de la especie activa. Desde este punto de vista, la espectroscopía Raman se parece más a la fluorescencia que a la absorción, en la cual la relación entre la intensidad y la concentración es logarítmica. (Skoog, 2007)

Los espectros Raman tienden a mostrar menos amontonamiento de bandas que los espectros infrarrojos. Como consecuencia, es menos probable el traslape de picos en las mezclas, y las medidas cuantitativas son más sencillas. Además, los portamuestras en Raman no están sujetos al ataque de la humedad y las pequeñas cantidades de agua presentes en la muestra no interfieren. (Skoog, 2007)

La manipulación de las muestras en espectroscopía Raman es más sencilla que en espectroscopía en el infrarrojo porque se puede usar vidrio para las ventanas, las lentes y otros componentes ópticos, en lugar de los haluros cristalinos que resultan más frágiles y menos estables en la atmósfera. Además, la fuente láser se puede enfocar con facilidad sobre una zona pequeña de la muestra y la radiación emitida también se puede enfocar de manera eficaz sobre la rendija de entrada o salida de un espectrómetro. El resultado es que se pueden examinar muestras muy pequeñas. De hecho, un portamuestras común para muestras líquidas no absorbentes es un capilar ordinario como los que se usan para medir el punto de fusión del vidrio. (Skoog, 2007)

Los corrimientos Raman se miden en unidades de longitud inversa (cm^{-1}). Esto puede transformarse fácilmente a unidades de energía de ser necesario. Para la conversión entre la longitud de onda espectral y el corrimiento de número de onda en el espectro Raman se utiliza lo siguiente:

$$\Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$$

Donde $\Delta\omega$ El número de onda del corrimiento Raman, λ_0 es el número de onda de la excitación de entrada, y λ_1 es el número de onda de salida del espectro Raman (Colthup and Wiberley 1990).

5.5.3 Difracción de Rayos X

La difracción por Rayos X es una caracterización utilizada para determinar diferentes propiedades de un material: estructura cristalina, orientación de los granos, cambios en los parámetros de red y la distinción entre fases de un material multifase, como sucede comúnmente en los superconductores (Skoog, 2007).

Cuando la radiación electromagnética o rayos X atraviesan al material, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la muestra para producir difusión (consiste en el flujo neto de átomos, iones o electrones dentro de un material). Cuando los rayos X son difundidos en la red cristalina del material, hay diferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (Skoog, 2007).

Cuando el haz de rayos X choca la superficie de un cristal forma un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde una fracción es difundida, y así sucesivamente con la tercera capa. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz (Skoog, 2007).

Para que la difracción de rayos X ocurra se debe:

- A) Saber que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación (Skoog, 2007).
- B) Y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular (Skoog, 2007).

A través de la ecuación de Bragg (1912), se demostró que la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados, en una determinada distancia, como se observa en la Figura 5.5.

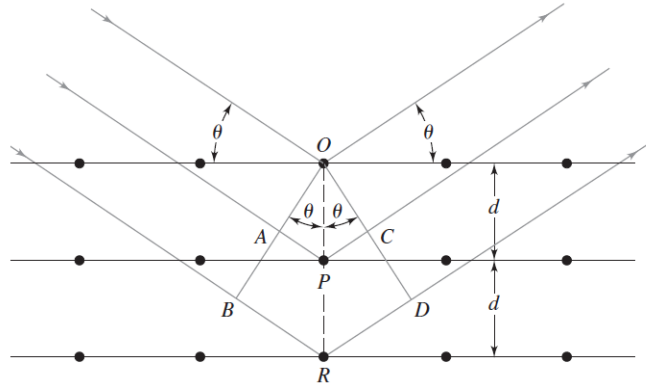


Figura 5.5. Difracción de rayos X en relación a la ecuación de Bragg (Skoog, 2007).

Si la distancia entre:

$$AP + PC = n\lambda \quad (5.2)$$

Donde n es un numero entero, la radiación difundida está en fase en OCD, y cristal parecerá reflejar la radiación X.

$$AP + PC = dsen\theta \quad (5.3)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (5.4)$$

La ecuación 5.4 es la ecuación de Bragg, donde los rayos X son reflejados por el cristal si el ángulo de incidencia satisface dicha ecuación, ya que en los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

Dentro de un difractograma o patrón de difracción de rayos X se puede tener un material cristalino con arreglos de los átomos diferentes, por lo cual un material puede presentar varios picos, pero todos localizados a un ángulo específico a la distancia entre esos planos. Se observa tanto la intensidad de la difracción observada en función del ángulo de incidencia y la identificación de las fases presentes se realiza por comparación con los espectros de patrones disponibles o mediante cartas cristalográficas (Skoog, 2007).

Entre los componentes del equipo se tiene una fuente, un dispositivo encargado de limitar los valores de longitud de onda de la radiación incidente, un portamuestras, un detector de radiación, un procesador de la señal y un sistema de lectura.

La fuente más común de rayos X es un tubo de rayos X, como se muestra en la Figura 5.6. Consta de un tubo al alto vacío en el cual está instalado un cátodo de filamento tungsteno y un ánodo (bloque de cobre con un blanco metálico depositado sobre la superficie). El blanco suele ser de tungsteno, wolframio, cromo, cobre, molibdeno, rodio, escandio, plata, hierro y cobalto (Skoog, 2007).

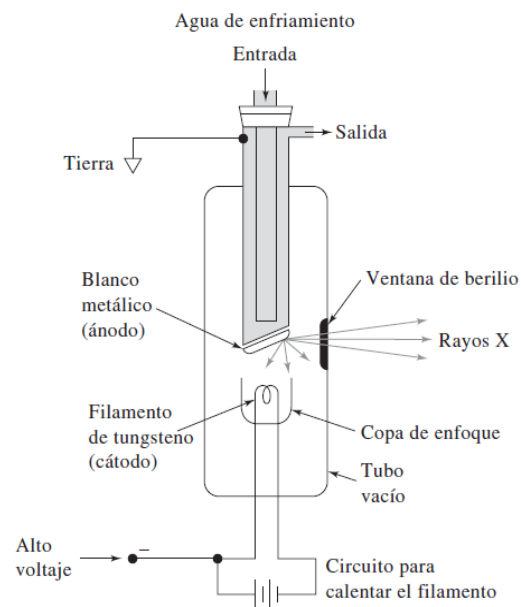


Figura 5.6. Esquema de un tubo de rayos X (Skoog, 2007).

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en los que ocurre la difracción en la muestra, esta se coloca de modo que gire alrededor de un eje. El haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan en el contador (Callister 1995).

5.5.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico emplea un haz de electrones que es generado por un filamento incandescente. Los tres principales microscopios electrónicos son: Barrido, transmisión y emisión (Schroder, 2006).

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), a través de electrones emitidos, que viajan a través del vacío, son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Los electrones tienden a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Cuando el haz llega a la muestra es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona de interés. La interacción de estos procesos se utiliza para formar la imagen aumentada de la muestra y son esencialmente, electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia. Cuando el microscopio es equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) se puede obtener un análisis cualitativo o incluso semicuantitativo de una muestra en corto plazo. Son fácilmente detectables los elementos presentes en abundancia de uno por ciento en peso e incluso menos. En la espectroscopia de energía dispersiva, los fotones excitados son colectados como función de su energía y del espectro de la energía dependiente, la foto intensidad es analizada para determinar la composición química de la región de la muestra excitada bajo el haz de electrones. Los detectores EDS colectan los rayos – X excitados simultáneamente en un intervalo amplio de energía y son por lo tanto, altamente eficientes. Sin embargo, tienen una resolución de energía restringida, que en algunas ocasiones puede resultar en un traslape inaceptable de los picos característicos en la señal de rayos – X generada por diferentes componentes químicos de la muestra (Brandon and Kaplan, 2008) (Schroder,2006).

Un SEM consiste en un cañón de electrones, un sistema de lentes, bobinas de barrido, un colector de electrones y un tubo de rayos catódicos. La energía de los electrones es típicamente de 10 a 30 keV para la mayoría de las muestras, pero para las muestras aislantes la energía puede ser tan baja como varios cientos de eV. El uso de electrones tiene dos ventajas principales sobre los microscopios ópticos: son posibles aumentos mucho mayores ya que las longitudes de onda de los electrones son mucho más pequeñas que las de los fotones y la profundidad de campo es mucho mayor (Schroder,2006).

Una parte importante del haz pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado (“Bremsstrahlung”), y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas.

La imagen en un SEM se produce escaneando la muestra con un haz de electrones enfocado y detectando los electrones secundarios y/o retrodispersados. Los electrones secundarios forman la imagen SEM convencional. La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Entonces así, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente, eléctrica a tierra que repone (o elimina) ese defecto (o exceso) de electrones y que en algunos casos también puede utilizarse para crear la imagen. Como hemos indicado, no todos los electrones que inciden pierden energía. Una parte importante de ellos son dispersados elásticamente, es decir, re-emitidos por el material en todas las direcciones y con la misma energía que llegaron. Los electrones retrodispersados también pueden formar una imagen, los rayos X se usan en la microsonda electrónica, la luz emitida se conoce como cátodo luminiscencia y los electrones absorbidos se miden como corriente inducida por haz de electrones. Por otra parte, hay electrones que debido a su alta energía producen rayos X mediante la creación de transiciones electrónicas internas, y que como ya se vio pueden ser utilizados para obtener señal espectroscópica (Schroder,2006).

Todas estas señales se pueden detectar y amplificar para controlar el brillo de un tubo de visualización de rayos catódicos escaneado en sincronismo con el escaneo del haz de muestra en el SEM. De este modo, se establece una correspondencia

uno a uno entre cada punto de la pantalla y cada punto de la muestra (Schroder,2006).

El contraste dentro de una imagen en un SEM depende de varios factores. Para una muestra plana y uniforme, la imagen no muestra contraste. Sin embargo, si la muestra consta de materiales con diferentes números atómicos, se observa un contraste si la señal se obtiene de electrones retrodispersados, porque el coeficiente de retrodispersión aumenta con el número atómico. El contraste también está influenciado por las condiciones de la superficie y por los campos eléctricos locales. Pero la principal característica de mejora de contraste de SEM es la topografía de muestra. Los electrones secundarios se emiten desde los 10 nm superiores de la superficie de la muestra. Cuando la superficie de la muestra se inclina desde la incidencia del haz normal, la trayectoria del haz de electrones que se encuentra dentro de estos 10 nm aumenta en el factor $1/\cos \theta$ donde θ es el ángulo de la incidencia normal ($\theta = 0^\circ$ para la incidencia normal) (Schroder,2006).

Un SEM forma su imagen de una manera completamente diferente a un microscopio óptico, donde la luz reflejada de una muestra pasa a través de una lente y se transforma en una imagen. En un SEM no existe una imagen verdadera. Los electrones secundarios que componen la imagen SEM convencional se recogen, y su densidad se amplifica. La formación de imágenes se produce mediante mapeo (Schroder,2006).

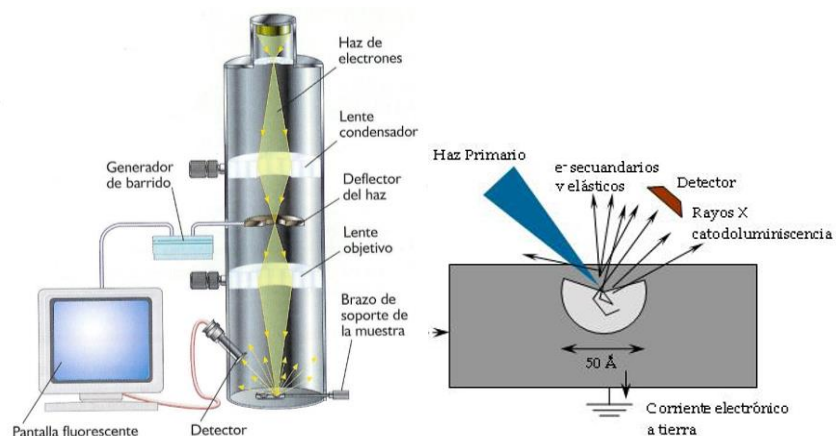


Figura 5.7 Dibujo esquemático del barrido del haz incidente de electrones se muestran algunas de las señales generadas, las cuales pueden ser empleadas para caracterizar la microestructura. (Quiñones Galván J., 2008).

5.5.5 Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopía se utiliza para identificar fases y compuestos de forma no destructiva y brinda información complementaria del material. La mayoría de los espectros Raman son únicos para cada muestra de un material o compuesto constituido por bandas estrechas y bien definidas, asociadas a vibraciones locales o de red (Mac-Millan, 1988).

Esta técnica está basada en el efecto Raman, que consiste en la dispersión inelástica de luz, lo que quiere decir que, un fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material.

Los espectros Raman se constituyen por bandas estrechas y definidas, asociadas a vibraciones locales o de red, que perturba a la molécula la cual excita o des-excita estados de energía vibracional o rotacional. Si la molécula dispersa con la misma energía (dispersión elástica), se denomina dispersión Rayleigh. Si la energía del fotón incidente es almacenada y liberada como vibraciones o rotaciones en la molécula, la diferencia de energía se observa como luz dispersada que cambia la longitud de onda. Si la luz dispersada tiene una energía menos que los fotones incidentes es una dispersión Raman Stokes, por el contrario, si la luz dispersada tiene una energía mayor que los fotones incidentes es una dispersión Raman anti Stokes.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática (vibraciones de una sola frecuencia) visible o infrarroja, en la región UV-visible y se observa la luz dispersada. Los corrimientos Raman se miden en unidades de longitud inversa (cm^{-1}). Debido a que la dispersión inelástica Raman es muy débil, se debe contar con un espectrofotómetro que tenga un buen rechazo de luz de fondo y detectores sensibles para efectos por resonancia.

5.5.6 Efecto Meissner

El Efecto Meissner consiste en lo siguiente: cuando un superconductor se enfría por debajo de su temperatura crítica y es expuesto a un campo magnético el interior del superconductor el campo magnético se anula.

~~Al acercarse un imán a un material superconductor se genera, magnéticamente, una imagen de él como si el superconductor fuera un espejo. De esta manera, el imán es siempre repelido por su imagen o lo que es lo mismo, por el superconductor, que se comporta como un diamagnético ideal.~~

La fuerza de repulsión es capaz de contrarrestar el peso del imán, produciendo la levitación. Básicamente, los electrones modifican sus órbitas de modo que compensan el campo magnético externo, de manera que, en el interior, más allá de una determinada profundidad bajo la superficie, el campo sea nulo. No vamos a entrar en mucha profundidad en las causas, pero tiene que ver con el hecho de que, suficientemente frío, un superconductor no tiene resistencia eléctrica, esto requiere necesariamente que el campo magnético en el interior sea cero.

Este efecto puede utilizarse para producir un tipo de “levitación magnética”, cuando se acerca un imán a un superconductor, el superconductor se convierte en un imán de polaridad contraria de modo que “sujeta” al otro imán sobre él. Pero, al contrario que un imán normal (que haría que el otro imán se diera la vuelta y se quedase pegado a él), un superconductor cambia el campo magnético cuando el exterior lo hace, compensándolo, de modo que es capaz de mantener el otro imán fijo en el aire. De hecho, si se aleja el imán del superconductor una vez está cerca, éste cambia de polaridad y lo atrae lo suficiente para mantenerse a la misma distancia.

Hay que hacer notar que cuando un material no tiene resistencia eléctrica recibe el nombre de conductor perfecto. Así, todo superconductor es un conductor perfecto, ya que tiene resistencia eléctrica cero. Pero el ser un conductor perfecto no es suficiente para ser un superconductor. Es necesario agregar el efecto Meissner.

Para realizar dicha caracterización se utilizará recipiente a las dimensiones adecuadas de la muestra de superconductor, un imán de neodimio, nitrógeno líquido y pinzas no magnéticas.

En el recipiente se coloca la muestra encima del disipador, se verterá el nitrógeno líquido dentro y se da un intervalo de tiempo, esto con el fin de que el enfriamiento del material se uniforme.

Con las pinzas no magnéticas se debe aproximar el imán de neodimio y si la muestra logra una temperatura crítica mayor a los 77 K hacer levitar el imán, se sabe que la muestra es superconductora.

Para determinar la temperatura crítica, se debe contar con un pirómetro digital y un termopar Tipo T para sensar la temperatura de la muestra.

.

6 Resultados y discusión

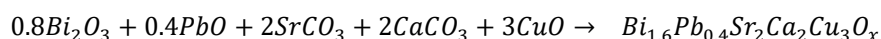
Esta sección presenta los resultados **obtenidos** de los blancos superconductores **obtenidos** y las películas delgadas **obtenidas** mediante PLD.

6.1 Caracterización de los blancos **obtenidos**

Como se mencionó en la sección 5.2, se realizaron diferentes variaciones con impurificaciones/ adición de bario, partiendo del superconductor precursor (BiPb-2223)

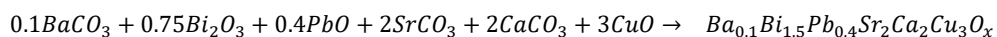
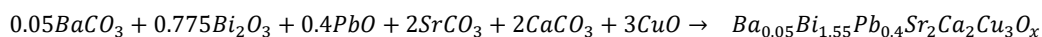
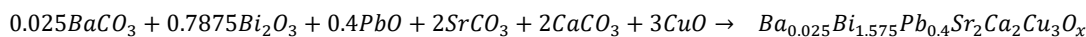
Obteniendo los siguientes blancos:

1er. etapa: Bi₂O₃ (99.9%), PbO(9.9%), SrCO₃ (99.9%), CaCO₃ (99%), CuO (99%)

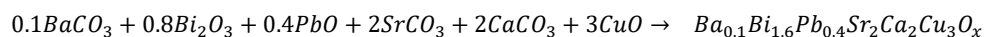
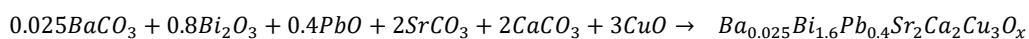
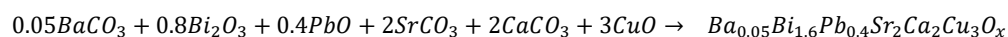


2da. etapa: BaCO₃ (99%)

Ba Impurificación



Ba adición



6.1.1 Análisis de Blancos impurificados con Ba

Se realizaron mediciones de espectroscopia **raman** para los 4 blancos mostrados en la figura 6.1 impurificados con bario a: 0.1, 0.05 y 0.025, y el blanco precursor superconductor (BiPb-2223)

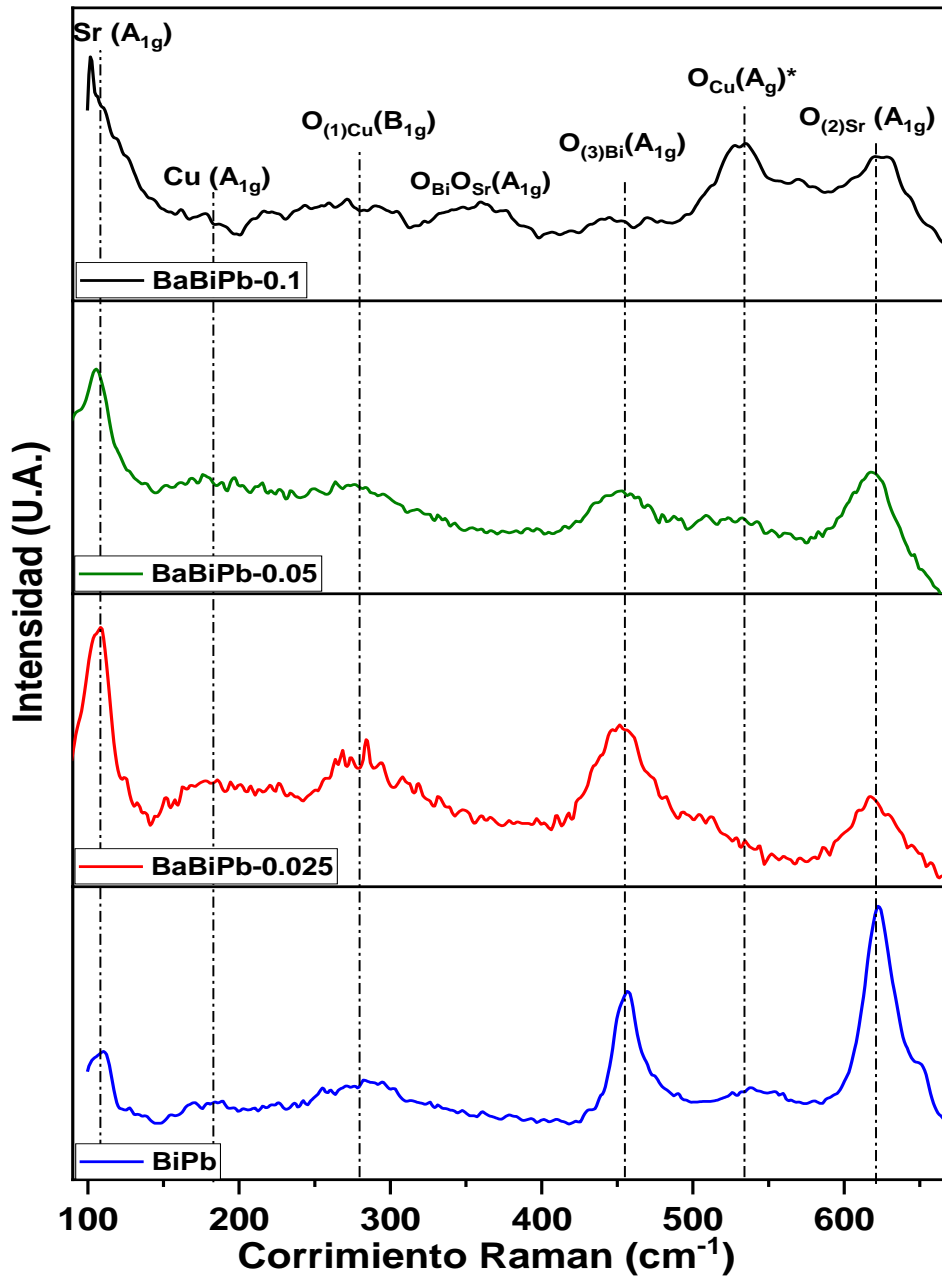


Figura 6.1 Espectros Raman de blancos con impurificación de Ba (0.1, 0.05, 0.025) y el blanco BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h

Para el blanco precursor, denominado BiPb, se obtuvieron los modos vibracionales característicos. Diversos autores (Abbas et al. 2015a; Kakihana et al. 1996; Limonov et al. 2002a; Vincini et al. 2018; Williams et al. 2000) indican que a determinados número de onda se puede atribuir la fase del superconductor, ya sea Bi-2223, Bi-2212, Bi-2201, como es el caso del modo a $\sim 325 \text{ cm}^{-1}$ que pertenece a Bi-2212 pero desaparece en con la sustitución de algunos elementos debido a la formación y

estabilidad de la fase 2223 modificada. Sin embargo, para algunas de las fases los modos son muy similares. Pero los modos pertenecientes a los planos de CuO, son los que presentan los cambios más evidentes.

Tabla 6.1 Modos característicos de BiPbSrCaCuO

Fase superconductora	Corrimiento Raman (cm ⁻¹)	Simetría	Asignación
(Bi/Pb)-2223/2212	60/90	A _{1g}	Bi
(Bi/Pb)-2223/2212	112/122	A _g	Sr
(Bi/Pb)-2223/2212	146/200	A _{1g}	Cu
Bi-2212	240	B _{1g}	O (Cu)-1
(Bi/Pb)-2223	270/290	B _{1g}	O (Cu)-1
(Bi/Pb)- 2212	320	A _{1g}	O(Bi)-O(Sr)
(Bi/Pb)-2223/2212	400	A _{1g}	O(Cu)
(Bi/Pb)-2223/2212/2201	465	A _{1g}	O(Bi)-3/O(Sr)
(Bi/Pb)-2223	530	A _{1g}	O(Cu)PbO
(Bi/Pb)-2223	620	A _{1g}	O(Sr)-2
Bi-2201	650	A _{1g}	O(Bi)

De los modos enlistados dos son los más importantes para poder determinar si se obtuvo la fase de alta temperatura crítica, que es la fase 2223, que son de 250 cm⁻¹ a 290 cm⁻¹ y 630 cm⁻¹ (Abbas et al. 2015a; Holiastou et al. 1997a).

Se puede observar el modo en ~530 cm⁻¹ atribuido principalmente a las impurificaciones con Pb (Williams et al. 2000), que se utiliza para **mejor** la estabilización de la fase 2223 de alta T_c, sin embargo, para el caso presente con Ba, se observa **un aumento en su intensidad conforme aumenta la cantidad de bario**, este cambio se asocia a una disminución en la barrera de transporte de los electrones en las capas de CuO y por lo tanto la longitud de enlace del fonon que une a dichos átomos. Este efecto se asocia a una presión interna (Abbas et al. 2015a).

El modo vibracional en 460 cm⁻¹ cuando está relacionado a la fase Bi-2212 su intensidad decrece conforme incrementa la impurificación del compuesto BSCCO. A partir de dos consecuencias: tanto del desorden inducido en la red cristalina, así

como también a las vibraciones de los átomos de oxígeno apilados en los planos de BiO. Donde, el aumento de la sustitución atrae más átomos de oxígeno en las capas de BiO.

La mayoría de los autores han asignado el modo doblete a $650\text{-}625\text{ cm}^{-1}$ en compuestos de base Bi sin impurificar que desaparece y se reduce a una sola banda alrededor de 630 cm^{-1} con la impurificación (Abbas et al. 2015a).

Para el blanco con sustitución de bismuto por bario (0.025), denominado BaBiPb-0.025, se observa en el espectro raman los modos característicos y sin corrimientos significativos, a excepción del modo en $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ que tuvo un ligero corrimiento a la izquierda.

Para el blanco con sustitución de Bi por Ba al 0.05, denominado BaBiPb-0.05, se obtuvo nuevamente los modos vibracionales característicos ya antes mencionados, sin embargo, el modo perteneciente a la impurificación al Pb en 550 cm^{-1} ya no se hizo presente durante la medición. Su desaparición podría deberse al cambio en la distribución de los sitios ocupados por Pb. A pesar de esto generalmente se supone que sustituye principalmente como Pb^{+2} en el sitio Bi^{3+} , lo que resulta en un aumento en la concentración del hueco que posiblemente podría sustituir en los sitios Sr o Ca (Abbas et al. 2015a).

Para el caso particular de la muestra BaBiPb-0.1, se observa un modo en 320 cm^{-1} que se asocia a los átomos de O_{Bi} y que en caso contrario el modo en 465 cm^{-1} disminuye su intensidad, esto se puede asociar al incremento con la impurificación de Ba. Este cambio de intensidades se podría atribuir al exceso de oxígeno adicional, que altera la estructura y da lugar al incremento de la intensidad en este modo (Kakihana et al. 1996).

El ~~reemplazo~~ de Bi por átomos de Ba, podría resultar en ~~resultar en~~ una elongación entre los átomos de Bi y Ba en conjunto con el O, resultado en una disminución de la frecuencia e intensidad del modo 450 cm^{-1} , pero favoreciendo el aumento en intensidad del modo 320 cm^{-1} , que podría deberse a una deformación estructural del material mayor que en las muestras anteriores (Kakihana et al. 1996).

Para la caracterización de rayos X de los blancos superconductores se muestran en los difractogramas de la Figura 6.2.

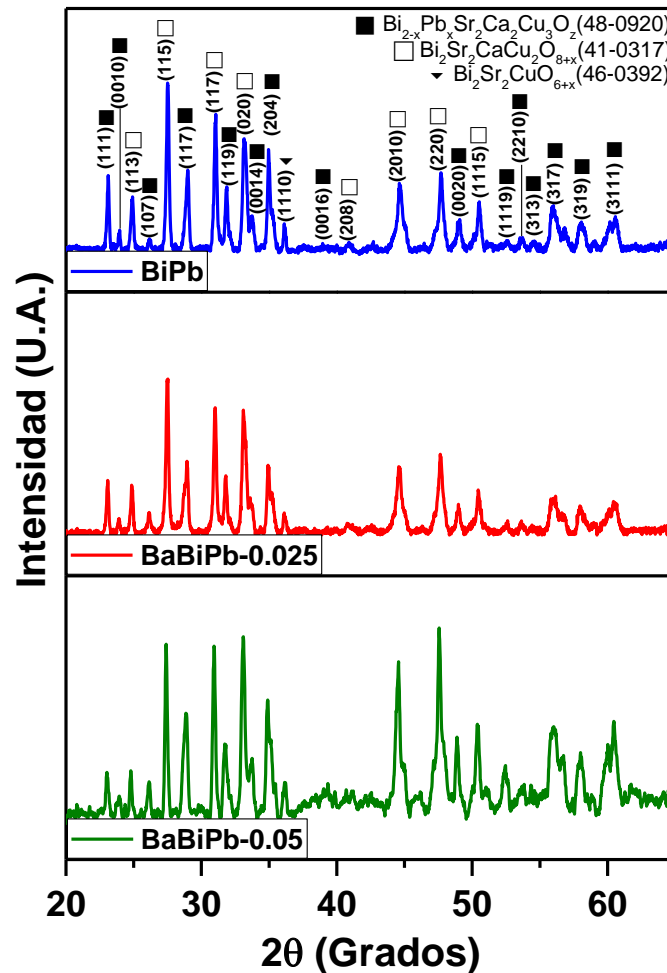


Figura 6.2 Difracción de rayos X de los blancos con impurificación de Ba (0.1, 0.05, 0.025) y el blanco BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h

Mediante la difracción de rayos X (DRX), a través de las cartas cristalográficas se identificaron los picos y las fases que correspondían, mostrándose una mezcla de fases tanto para Bi-2223 como Bi-2212, sin embargo, se observa que la muestra en general pertenece a la fase de alta temperatura 2223. El hecho de que la muestra solo muestre la presencia exclusiva de dos fases superconductoras sugiere que el Ba se incorporó dentro de la matriz de BSCCO y retarda la conversión de la fase Bi-2223 a Bi-2212.

Se observa el pico (008) que pertenece a la fase Bi-2212 disminuye su intensidad y el pico (0012) de la misma fase aumenta en la muestra con $x=0.05$. Sin embargo, de la misma muestra se observa el aumento de intensidad de todas las señales, en específico en los picos (2010) y (222), esta incorporación de Ba indica un efecto de permanencia y aumento de la fase Bi-2223. Con la permanencia y aumento de la fase Bi-2223 nos indicaría una alta concentración de huecos y mejora en la fijación de vórtices dentro de la estructura de la fase (Aloysius et al. 2005; Prabitha et al. 2005; Terzioglu et al. 2005).

Se realizaron la estimación de cálculo de tamaño de celda, como se muestra en la Tabla 6.2. Se puede observar que el aumento del tamaño de celda aumenta de manera directa con el aumento de impurificación de bario.

Tabla 6.2. Parámetros de red de los blancos superconductores y fracción de volumen de Bi-2223 y Bi-2212 para el compuesto de $Ba_xBi_{1.7-x}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å) ³	Fracción de Volumen (%)		
					Bi-2223	Bi-2212	Bi-2201
BiPb-0	5.3315	5.3456	37.1646	1059.183	59.03	33.24	7.73
BaBiPb-0.025	5.3427	5.3891	37.1646	1070.074	57.72	34.96	7.32
BaBiPb-0.05	5.3517	5.3892	37.2145	1073.321	53.97	38.62	7.41

El parámetro de red c aumenta longitud conforme aumenta el porcentaje de bario, al igual que el parámetro de red b. El aumento de red en c, se debe a esfuerzos de tensión a lo largo de la red cristalina. Esto se puede confirmar debido al tamaño de radio iónico del Ba (135 pm) es mayor al de bismuto (120 pm). Si bien algunos autores (Jassim and Abbas 2021b) sugieren que el aumento en el parámetro de red C es debido al sustituir un elemento con un radio atómico menor al Bi, aumenta la distancia entre los planos de CuO₂ a través de este trabajo se descubrió que dicho parámetro también aumenta al utilizar un elemento con radio iónico mayor al del Bi. Además, se podría deducir que bajo estas cantidades se tiene el dopaje óptimo del compuesto superconductor, siendo el adecuado tanto para obtener una distancia de

los planos de CuO_2 en **aumento**, y así mismo mantener el equilibrio del contenido de oxígeno (Abbas et al. 2018b).

Se realizó la determinación de fases cristalinas (Tabla 6.2), donde cómo se puede observar en las tres muestras se presentan los mismos picos característicos, sin embargo, para analizar si existen los cambios estructurales se obtuvieron los diferentes tamaños de cristal asignados para cada fase superconductora encontrada, como se muestra en la Figura 6.3.

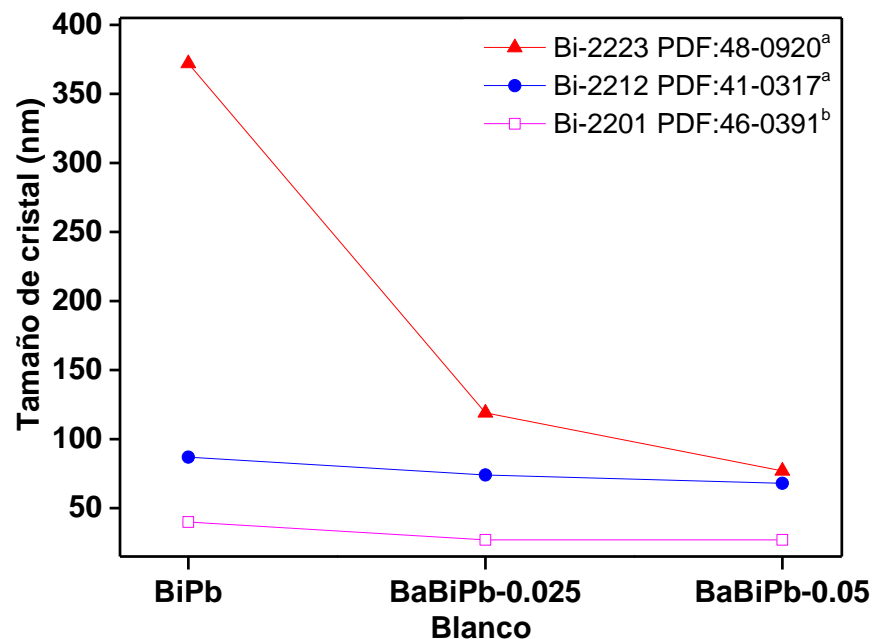


Figura 6.3 Estimación del tamaño de cristal de los blancos superconductores con impurezas de Ba y el blanco precursor BiPb-2223 sinterizadas a 860°C durante 130 h relacionado a la fase obtenida.

^aTamaño de cristal por Williamson Hall ^bTamaño de cristal por Debye-Sherrer

Los PDF en las primeras fases pertenecen a la fase Bi-2223 de alta temperatura y la última para la fase Bi-2212. Los tamaños de cristal se calcularon mediante la ecuación de Williamson Hall, donde el tamaño máximo de cristal fue de 178 nm y mínimo de 17 nm. Se puede observar que se tiene un blanco altamente cristalino, y que los esfuerzos y dislocaciones en la red, son causados por la mezcla de fases presentes en el blanco y el reordenamiento cristalino por la impurificación con Ba.

Si bien el tamaño de celda es mayor, el tamaño de cristal disminuyó conforme al aumento de Ba. Estudios demuestran que esto puede deberse a una falta de molienda de la red, ya que al ser celdas más grandes el tiempo de molienda debe

ser mayor puesto es necesario fundir granos que produzcan un acoplamiento más fuerte en los límites de grano (Abbas et al. 2015b). También puede deberse a que la cantidad de Pb debe ser mayor, debido a este en la cantidad adecuada vuelve más líquido al compuesto y ayuda a la fundición de los granos (Abbas et al. 2018a)

Finalmente, se puede concluir que se tienen blancos altamente cristalinos, y que las dislocaciones son disminuidas conforme la cantidad de Ba aumenta para las fases de alta Tc y aumenta en gran de magnitud para la fase Bi-2212 que podría indicar la incorporación de Ba por el reacomodo atómico, como se muestra en la Figura 6.4.

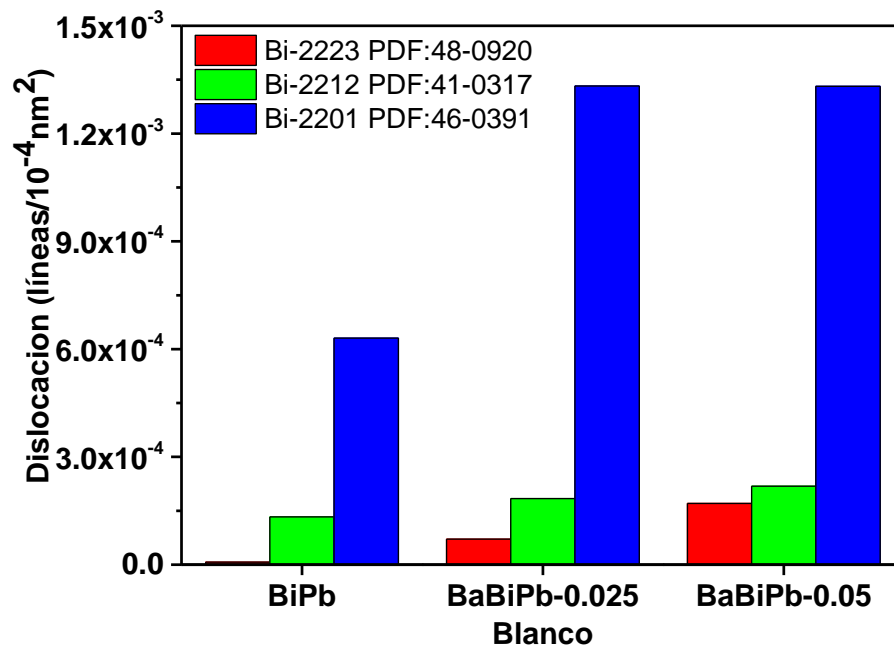


Figura 6.4 Dislocación de los blancos con impurezas de Ba sinterizadas a 860 °C durante 130 h relacionado a la fase obtenida

En las imágenes SEM de la Figura 6.5, se observa un agrupamiento de partículas esferoidales mayores a 20 micras.

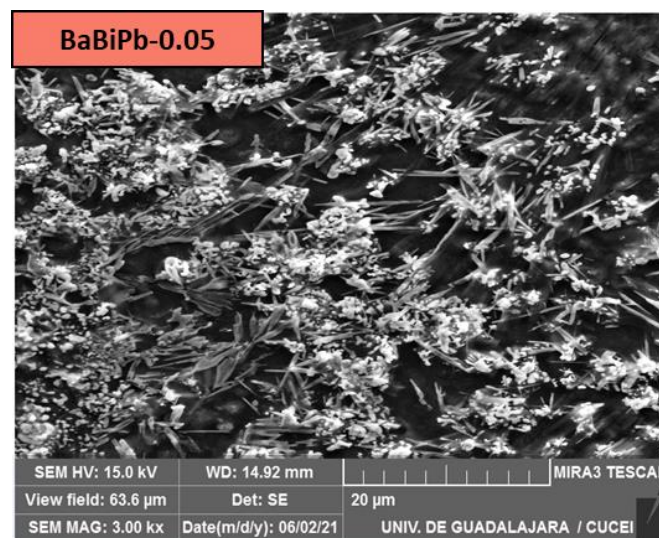
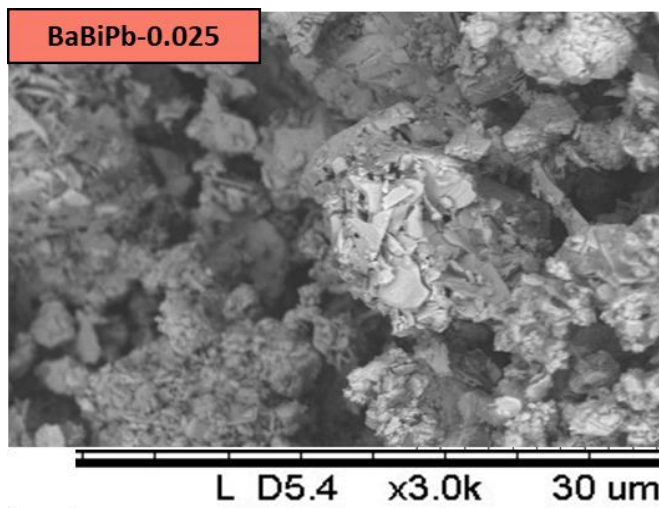
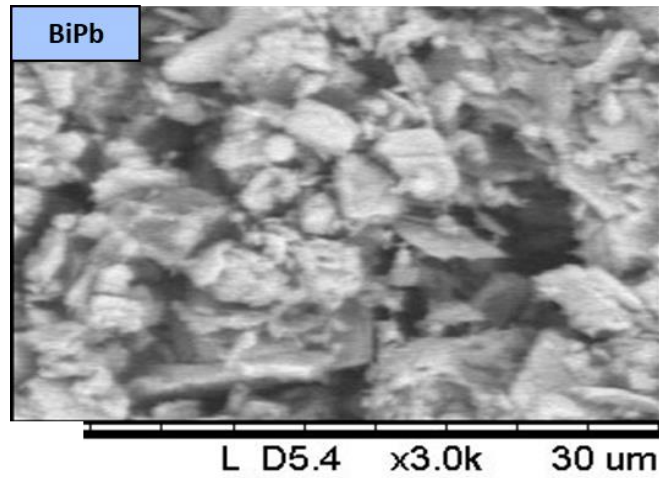


Figura 6.5. Imágenes SEM de blancos: BiPb, BaBiPb-0.025 y BaBiPb-0.05 sinterizado a 860 °C durante 130 h

Se ha llegado deducir que a pesar del aumento de **celda en el parámetro** puede afectar la estructura morfológica de las muestras en diferentes formas, siendo en algunos casos la disminución de los tamaños de granos (Abbas et al. 2015b).

Las imágenes SEM, se tienen para el blanco precursor nos **muestras** aglomeración de granos de gran tamaño y encima de ellos granos más pequeños. En las imágenes SEM de la muestra con 0.025 de impurificación de bario, se observa un agrupamiento de partículas **esferoidales** mayores a 20 micras, tenemos mayor presencia de límites de grano, pero en menor escala que la primera muestra.

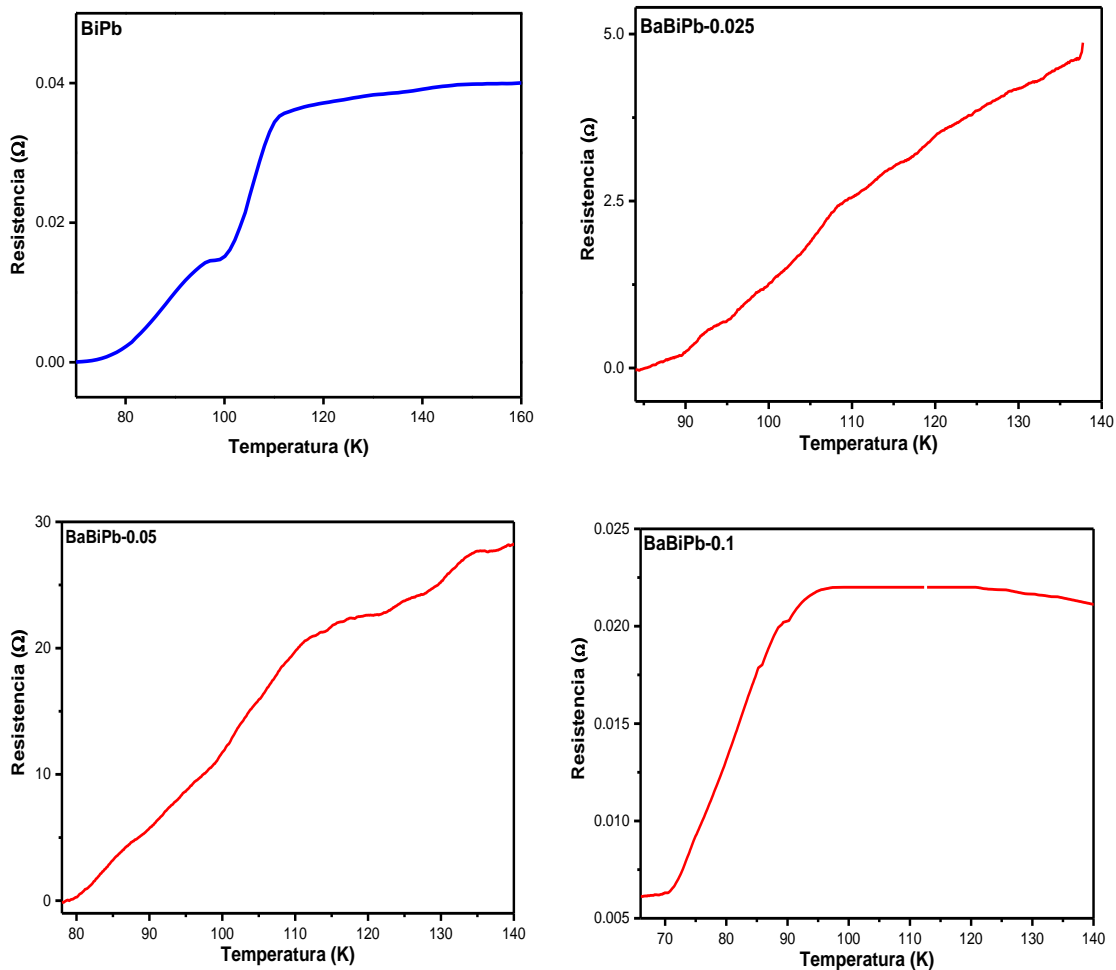
Para la **muestra** 0.05 se **muestran** granos más difusos que ayudan **s** reforzar el acoplamiento entre los mismos (Abbas et al. 2015b). Los granos grandes parecen haberse descompuesto en granos pequeños con formación de placas pequeñas.

Para la muestra 0.1 falta observar la evolución más **detalla** tanto del tamaño como de los límites de granos.

Se realizaron mediciones de resistencias para los blancos y mostraron un incremento de su T_c en relación con el aumento de impurificación de Ba, como se muestra en la **Figura 6.6**. En la Tabla 6.3. se muestran las T_c obtenidos.

Se puede concluir que con el aumento del parámetro de red C, en relación con el desorden del acoplamiento de los átomos introducido en sustitución **e** Bi, induce una mejor movilidad de los electrones dentro de los planos de CuO. La formación de granos difusos o en tipo de rama podrían ser también un factor de interconexión entre los granos.

Finalmente, se realizaron curvas de T vs R (Figura 6.6), se puede observar un **ligero aumento de temperatura** para las muestras BaBiPb 0.025 y BaBiPb-05, respectivamente, y un decaimiento en la muestra BaBiPb-0.1 de la T_c . Se demuestra tanto la superconductividad de los blancos impurificados con Ba, además del límite de cantidad de Ba antes de su descenso.



Blanco	T_c (K)
BiPb	106
BaBiPb-0.025	109
BaBiPb-0.05	114
BaBiPb-0.1	92

Figura 6.6. Curvas de R vs T_c de los blancos impurificados con Ba

6.1.2 Análisis de películas delgadas

En este capítulo se centra en la obtención y análisis de las películas obtenidas con los blancos impurificados con Ba, así como del blanco BiPb-2223.

Se comienza por analizar las películas obtenidas por PLC del blanco BiPb-2223, a diferentes tratamientos térmicos.

6.1.2.1 Películas delgadas del blanco superconductor

$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ o BiPb – 2223

Con el blanco superconductor BiPb-2223, se realizaron el depósito de películas delgadas por ablación laser, mediante los siguientes parámetros. El sustrato empleado fue de silicio.

Tabla 6.3 Condiciones de los tres diferentes tratamientos térmicos empleados

Tratamiento	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1		860	10
2	Aire	860	30
3		840 400	15 15

Estos tratamientos se ejecutaron dentro de una mufla con atmosfera del ambiente y sin vacío. En la tabla 6.4 se muestran los parámetros de crecimiento para cada tratamiento térmico.

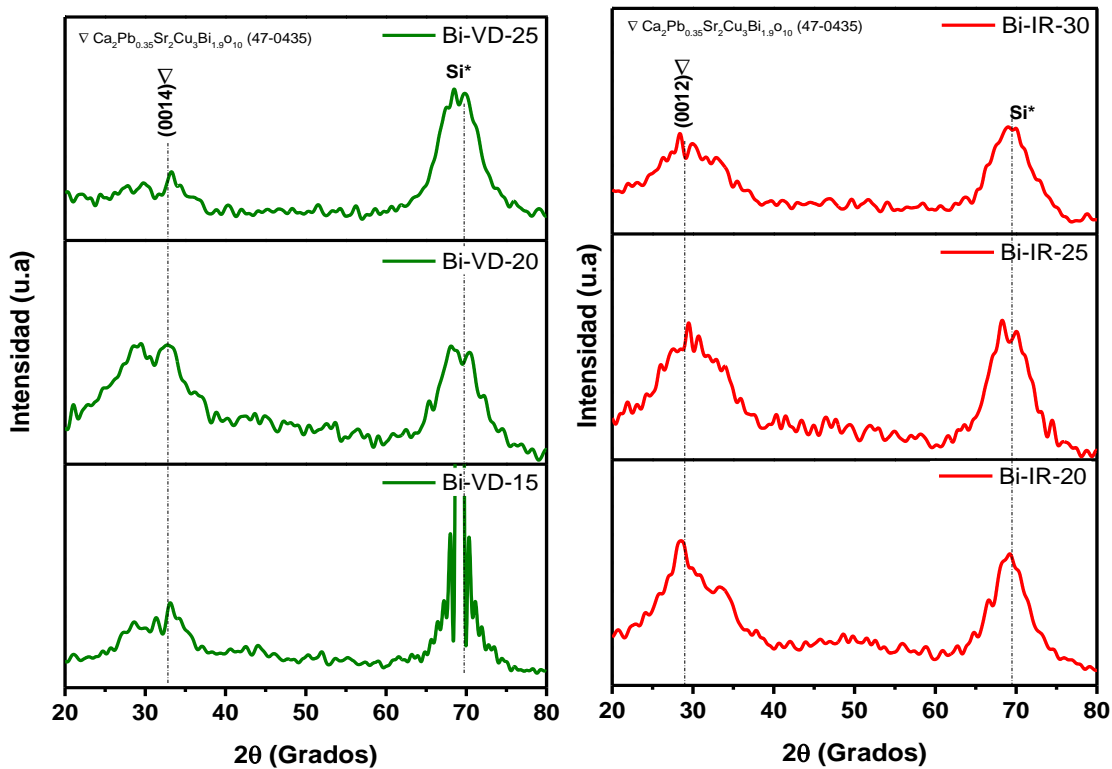


Figura 6.7. Difractogramas de las películas delgadas depositas por PLC a una longitud de onda de $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) de con el blanco superconductor Bi-Pb-2223 sin tratamiento térmico

Se realizaron diferentes tratamientos térmicos debido a que las películas posteriores al depósito se mostraban con muy baja cristalinidad y en algunos casos amorfas (Figura 6.7). Al someterlas a temperaturas de 860°C por tiempos muy cortos la cristalinidad mejoro notablemente.

6.1.2.1.1 Tratamiento térmico 1

El primer tratamiento térmico que se llevó a cabo fue a 860°C por 10 min. Se asignó dicha temperatura ya que la fase 2223, que es la que se desea obtener, se obtiene en ese intervalo de temperatura, según diversos estudios (Romero-Sánchez et al. 2022).

Para estas películas se depositaron para longitudes de onda de 1064 nm (laser infrarrojo-IR) y 532 nm (laser verde-VD), con distancias del blanco al sustrato de 20, 25 y 30 y de 15, 20 y 25 respectivamente.

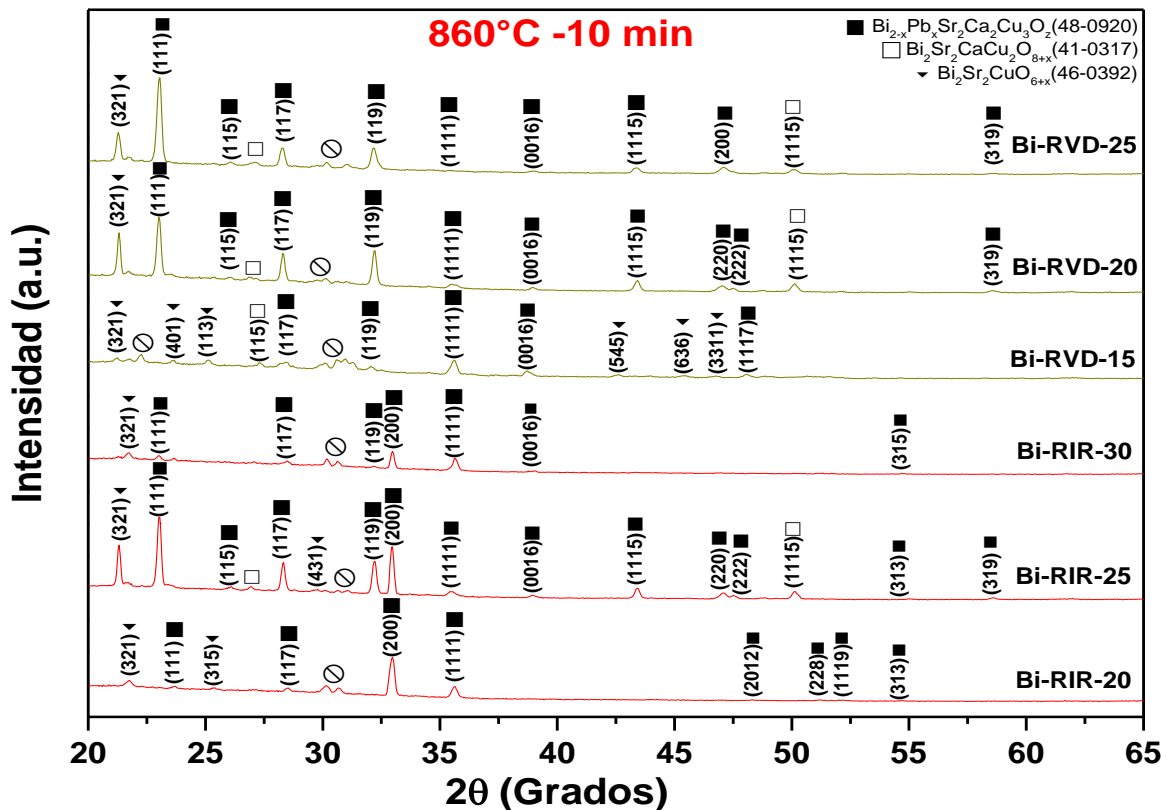


Figura 6.8 Difracción de rayos X de películas delgadas con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) con el blanco BiPb-2223, y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20, 25, 30 mm.

Mediante difracción de rayos x (Figura 6.8) se observan películas cristalinas con mezcla de fases Bi-2223, Bi-2212 y Bi-2201, además de una fase con impurezas.

Se **observa** en la Tabla 6.4 los porcentajes de fases para cada película y se **observa** que en la mayoría está presente la fase 2223. La fracción de volumen de las fases se puede estimar a partir de las intensidades de todos los picos de XRD, como se usa en (Celebi et al. 2002a). Estos resultados muestran las fases Bi-2223, Bi2212 y Bi-22012 para cada película delgada BSCCO, confirmando claramente una mezcla de fases. Pero la película Bi-RIR-25 muestra una calcinación favorable para la formación de las fases Bi-2223 y cristalitas de mayor tamaño ~59 nm. Según lo reportado se obtuvieron valores mayores (Kurian et al. 1998). Esta condición podría estar asociada con una disminución de las dislocaciones a lo largo de la película. El tamaño de los cristalitas se estimó mediante la ecuación de Williamson-Hall (Williamson and Hall 1953)

Si se hace una comparación de las longitudes de ondas, se puede observar que con la longitud de onda a 532 nm se obtuvo una mejor cristalinidad en dichas películas, además de que en las muestras BI-RVD-20 Y BI-RVD 25 fueron las que presentaron en mayor porcentaje la presencia de la fase 2223, que se pueden atribuir a que a esta longitud de **laser** la estequiometría del blanco se conservó en su mayoría durante el depósito y durante el tratamiento térmico. Sin embargo, para la longitud de onda a 1064 nm también conserva en un gran porcentaje de la fase Bi-2223.

Tabla 6.4 Estimación del porcentaje de fracción de volumen para Bi-2223, Bi-2212 y otras, espesor y tamaño del cristal por la ecuación de Williamson-Hall de las películas delgadas superconductoras BiPb-2223 depositadas por PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm).

λ (nm)	Muestra	Fracción de volumen por fase formada (%)			Espesor (nm)	Tamaño de cristal (nm)	(δ) $\left(\frac{\text{líneas}}{10^{-4}\text{nm}^2}\right)$
		Bi-2223	Bi-2212	Bi-2201			
1064	Bi-RIR-20	50	8	42	471	39	6×10^{-4}
	Bi-RIR-25	72	22	5	561	59	3×10^{-4}
	Bi-RIR-30	61	23	15	549	43	5×10^{-4}
532	Bi-RVD-15	39	17	44	366	33	9×10^{-4}
	Bi-RVD-20	75	12	12	377	72	2×10^{-4}
	Bi-RVD-25	80	13	7	433	66	2×10^{-4}

Las dislocaciones dentro de la red fueron mayores a las presentadas en el bulto debido a un aumento atribuido al tamaño de celda (Tabla 6.5) y que se pueden atribuir a la mezcla de fases dentro de las películas, además de que la cristalinidad de la película disminuyó (Bilgili 2021).

Tabla 6.5. Parámetros de red de películas delgadas depositadas por PLD: 1064 nm. and 532 nm y blanco superconductor BiPb.

λ (nm)	Muestras	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(Å) ³
1064	Bi-RIR-20	5.4081	5.4788	36.5135	1082
	Bi-RIR-25	5.4268	5.3822	36.4625	1065
	Bi-RIR-30	5.4002	5.5032	36.5443	1086
532	Bi-RVD-15	5.3089	5.2033	37.6817	1041
	Bi-RVD-20	5.5510	5.5175	37.7977	1158
	Bi-RVD-25	5.5577	4.9797	37.7964	1046
Blanco	-	5.3315	5.3456	37.1646	1059

En la tabla 6.5. se observan los parámetros de red de cada muestra. Se observa que en comparación al blanco superconductor los parámetros en general aumentaron. El parámetro C puede expandirse o contraerse con el cambio de electrones en los planos de CuO y sobre la intercalación de los átomos de O (Oboudi et al. 2016a). Con relación a cada longitud de onda se observa un aumento en c para 532 nm y una disminución de c para 1064 nm. Este cambio en los parámetros de red es una evidencia que cada longitud de onda puede controlar efectos estructurales en las películas delgadas de materiales superconductores.

La mezcla de fases se atribuye a condiciones durante el depósito, así como del tratamiento térmico. Como resultado de una deficiencia de átomos de Ca, debido a la evaporación del material durante el tratamiento térmico (Celebi et al. 2002b; Narlikar and Hott 2003). Relacionado con la diferencia en los parámetros de la red cristalina debido al sustrato (Roch et al. 2021). El pico (008) es asignado a la fase Bi-2212 en películas delgadas: Bi-RVD-25, Bi-RVD-20, Bi-RIR-30 y Bi-RIR-25.

La película Bi-RIR-25 mostró un aumento notable en la intensidad de los picos en comparación con Bi-RIR-20 y Bi-EIR-30. Además, el plano (006) mostró una disminución de la intensidad acompañada de la presencia del plano (1110) de la fase impureza. Este aumento en el pico (1110) se puede atribuir al reordenamiento cristalino de la recombinación de fases y al cambio preferencial en la orientación debido al sustrato de Si (Ismail et al.). Es importante señalar que las películas de BSCCO se obtuvieron con la fase Bi-2223 a 860 °C, **contrario** a lo establecido por (Haruta et al. 2009a) donde apareció la misma fase con recocido a 890 °C.

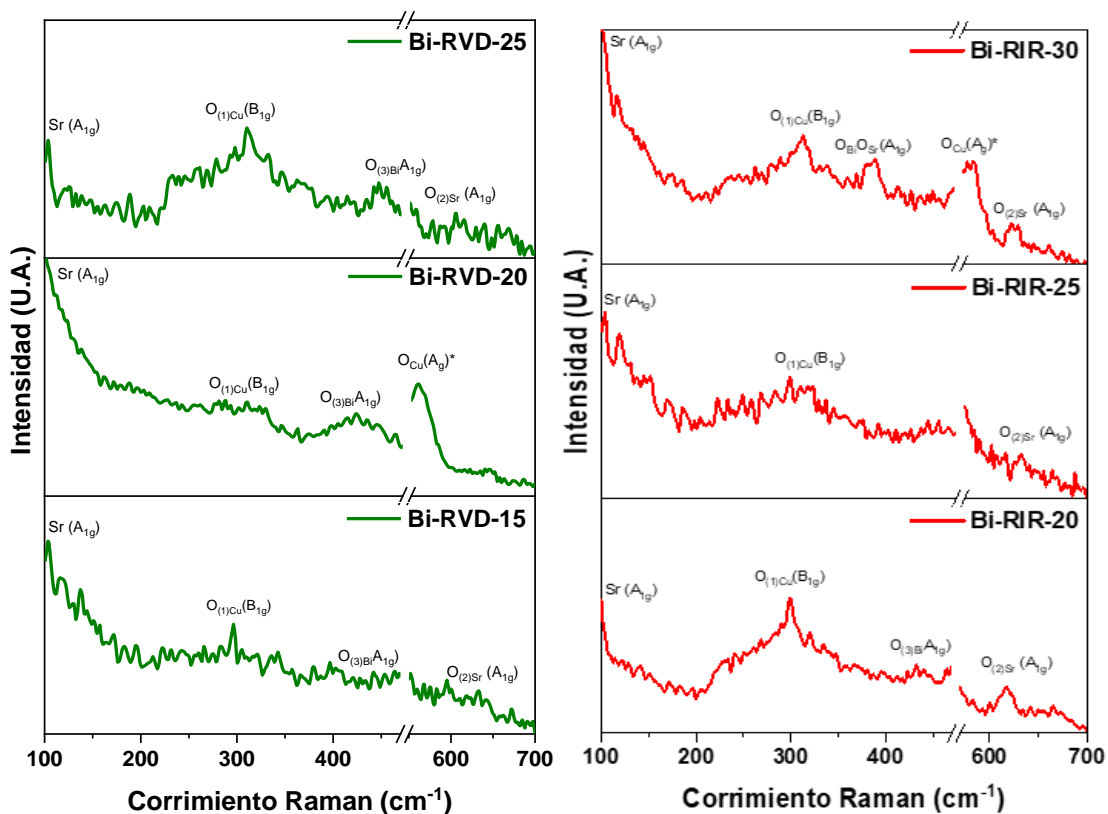


Figura 6.9 Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223 con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20,25, 30 mm

Mediante espectroscopia raman (Figura 6.10) se obtuvieron los dos principales modos vibracionales para la fase 2223: ~ 112 cm^{-1} (Holiastou et al. 1997b; M et al. 1996) ~ 290 cm^{-1} (Huong et al. 1993), ~ 437 cm^{-1} y ~ 630 cm^{-1} (Limonov et al. 2002b) son casi los mismos que los de la fase Bi-2212, y en algunas muestras se presentó el modo a 550 cm^{-1} , para ambos tipos de longitud de onda se obtuvieron casi los mismos modos vibracionales y de intensidades semejante. El modo vibracional a 375

cm^{-1} asignado a Ca con átomos de O para la fase Bi-2212 por (Limonov et al. 2002b), pero (Thomsen and Kaczmarczyk 2006) observó que pertenece a la fase Bi-2201 a Cu con átomos de O. Estos resultados han demostrado una deformación estructural de la celda unitaria atribuida a la mezcla de fases relacionada con la variación de sus intensidades Raman.

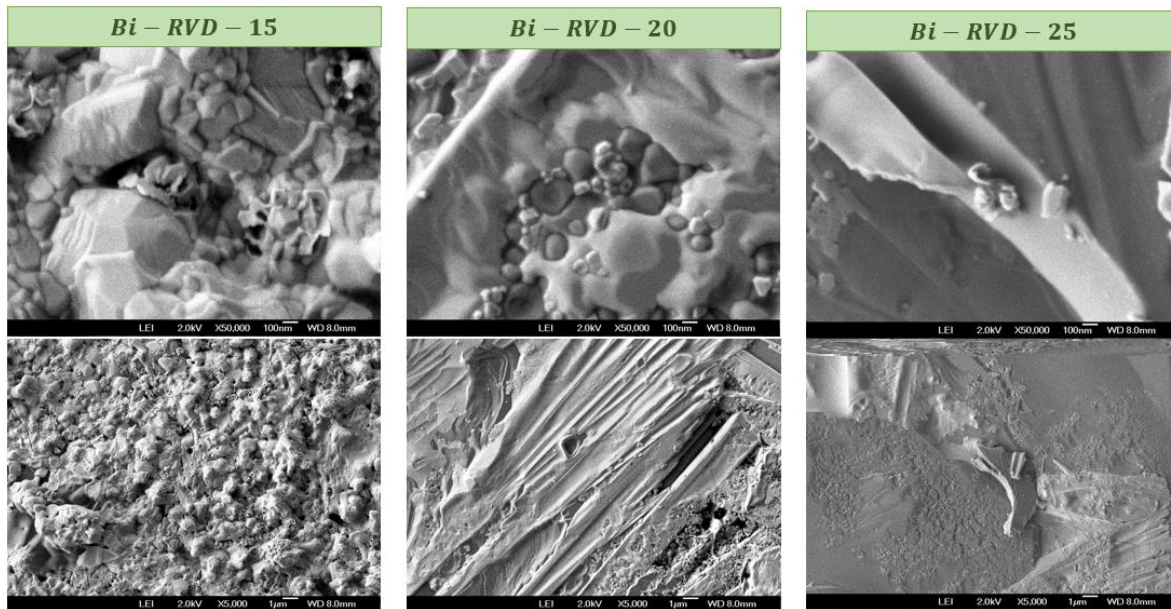


Figura 6.10 Imágenes SEM de las películas delgadas con el tratamiento térmico 1: 860°C -10 min con longitud de onda 532 nm

Las imágenes SEM para la longitud de onda de 532 nm (Figura 6.10), a una distancia de 15 mm (Bi-RVD-15), observamos una morfología con una mayor densidad de granos y poros evidentes, esto nos puede indicar que **la energía del láser al ser mayor el tamaño de partículas ablacionadas fue mayor en comparación con las películas anteriores** y además que durante el tratamiento térmico no se fundieron totalmente, además se puede observar que no hubo una **difusión de las partículas del blanco con el sustrato** como quizá sucedió con las películas anteriores. A una distancia de 20 mm, se observa una película con una mayor fundición de los granos a causa del tratamiento térmico, sin embargo, siguen existiendo aglomeraciones de granos en la superficie, además comienzan a observarse capas apiladas y límites de granos profundos. A una distancia de 25 mm, se observa un comportamiento similar a las primeras películas, con una

disminución aparente de los límites de granos y menor cantidad de granos en la superficie, además de la formación de terrazas.

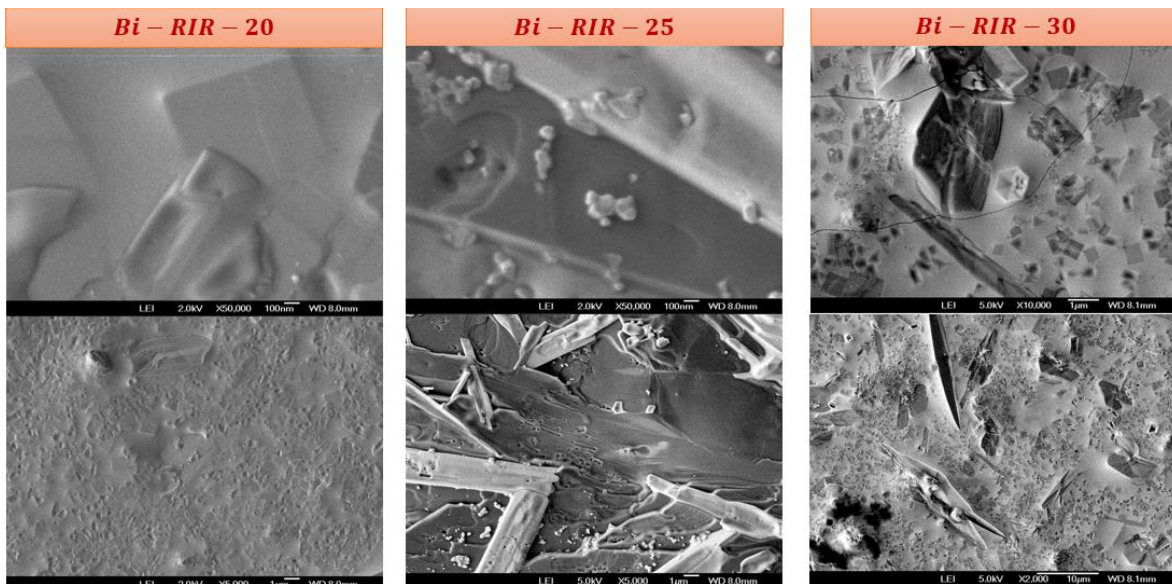


Figura 6.11 Imágenes SEM de las películas delgadas con el tratamiento térmico 1: 860°C-10 min con longitud de onda 1064 nm

En las imágenes SEM para la longitud de onda a 1064 nm (Figura 6.11), y a una distancia de 20 mm, se observa una película con pocos límites de granos, y con granos en forma de planos rectangulares, además no se presentan aglomeraciones de granos, lo que indicaría que durante el tratamiento térmico hubo una buena fundición de las partículas que se depositaron en el sustrato. A una distancia de 25 mm, se observa una morfología en multicapas y con pequeños granos que quizá no alcanzaron a fundirse durante el tratamiento térmico, además se observan granos en formas de varillas y límites de granos mayores. Para una distancia de 30 mm, se observa una película con microgrietas pero con una superficie similar a la primera, sin un gran número de límites de granos ni capas apiladas, además de los granos rectangulares.

Este **mecanismo de crecimiento** indica que durante el tratamiento térmico no hubo una fusión completa de los granos, y que el blanco que se deposita sobre el sustrato llega en un estado **más líquido** (de Vero et al. 2011). La película Bi-RIR-30 presenta pequeñas grietas y una ligera rugosidad; sin embargo, nuevamente se presenta la formación de planos rectangulares y contrario a la muestra anterior, no existe

aglomeración de pequeños granos, esto se puede atribuir a que hubo un mejor recocido de granos. Se puede observar que con un λ a 1064 nm se depositan mayores cantidades del blanco, y que con el tratamiento se derriten, conservando la estequiometría del blanco, pero con una superficie rugosa (de Vero et al. 2010).

Se observa que el tratamiento térmico sin O permitió una difusión uniforme para el crecimiento de la fase Bi-2223. Se observó que con una longitud de 1064 se obtuvieron morfologías suaves y con interconexión de granos sin tantos límites de granos, lo que sugiere que el paso de electrones por la película será óptima.

6.1.2.1.2 Tratamiento térmico 2

Con los resultados anteriores se optó por aumentar el tiempo de tratamiento térmico a 30 min con la misma temperatura a 860°C, y observar si con mayor tiempo **aumentaba** la cristalinidad de la película y el porcentaje de fase de alta temperatura 2223. Nuevamente se realizaron con dos diferentes longitudes de onda: 1064 nm y 532 nm.

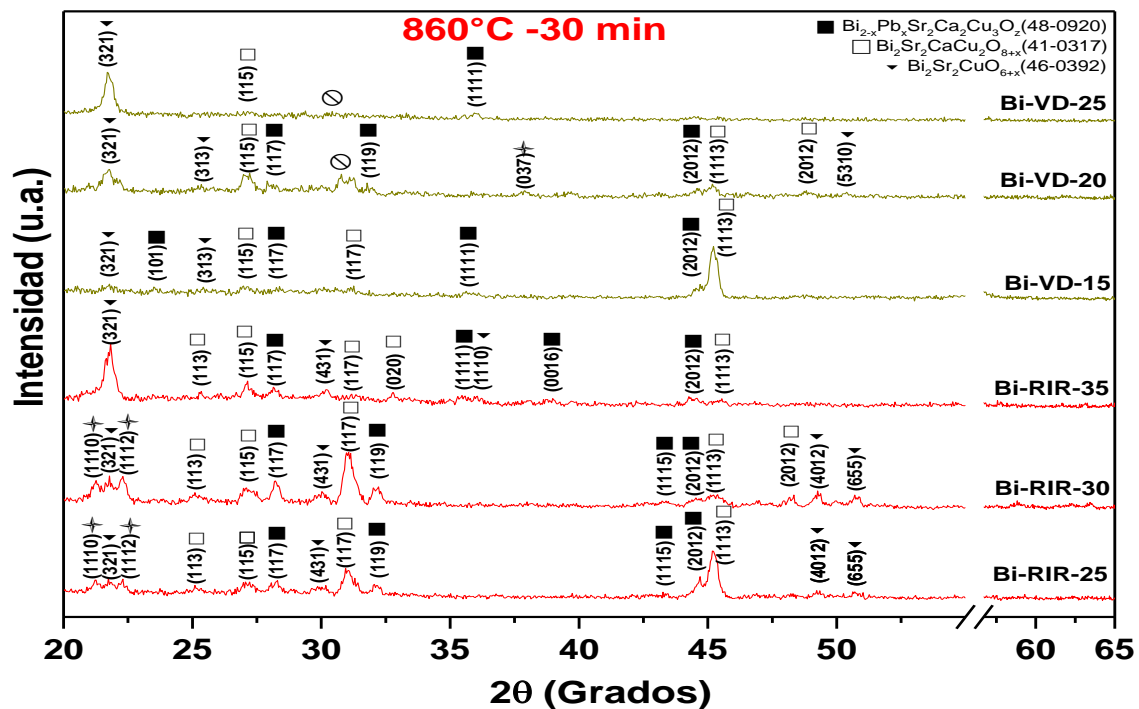


Figura 6.12 Difracción de rayos X de películas delgadas con tratamiento térmico 2: 860 °C durante 30 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) con el blanco BiPb-2223, y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20, 25, 30

Mediante difracción de rayos x, a través de las cartas cristalográficas se identificaron las fases obtenidas y se obtuvo el porcentaje de cada fase, donde se puede observar que los picos para la fase 2223 decayeron de manera significativa, sin embargo, se mantuvo una buena cristalinidad.

Tabla 6.6 Estimación del porcentaje de fracción de volumen para Bi-2223, Bi-2212 y otras, tamaño del cristal por la ecuación de Williamson-Hall de las películas delgadas superconductoras BiPb-2223 depositadas por PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm) con el tratamiento térmico 2

λ (nm)	Muestra	Fracción de volumen por fase formada (%)			Tamaño de cristal (nm)	(δ) $\left(\frac{\text{líneas}}{10^{-4}\text{nm}^2}\right)$
		Bi-2223	Bi-2212	Bi-2201		
1064	Bi-RIR-25	25	44	31	26	1×10^{-3}
	Bi-RIR-30	25	44	31	24	3×10^{-3}
	Bi-RIR-35	40	27	33	16	4×10^{-3}
532	Bi-RVD-15	20	70	10	16	4×10^{-3}
	Bi-RVD-20	19	47	37	26	1×10^{-3}
	Bi-RVD-25	11	33	55	15	5×10^{-3}

Se obtuvo el tamaño de cristal, mediante la ecuación de Williamson hall, donde se puede observar que disminuyeron casi un 50% en comparación al tratamiento térmico anterior, y que además se disminuyó el estrés y dislocación de estas películas. Los datos más importantes se muestran en la tabla 6.4.

Esto se atribuye al exceso de tiempo durante ~~la sinterización~~ debido a la condensación local de la película, como se describe (Haruta et al. 2009b). Parece que el ~~extenso~~ tratamiento térmico redujo la cantidad de Ca, afectando la formación de cristallitos.

Mediante espectroscopia raman se observó un comportamiento similar a las películas con el tratamiento anterior, presentando los modos de mayor interés de 250 y 630 para la fase 2223 (Tabla 6.1), como se muestra en la figura 6.14.

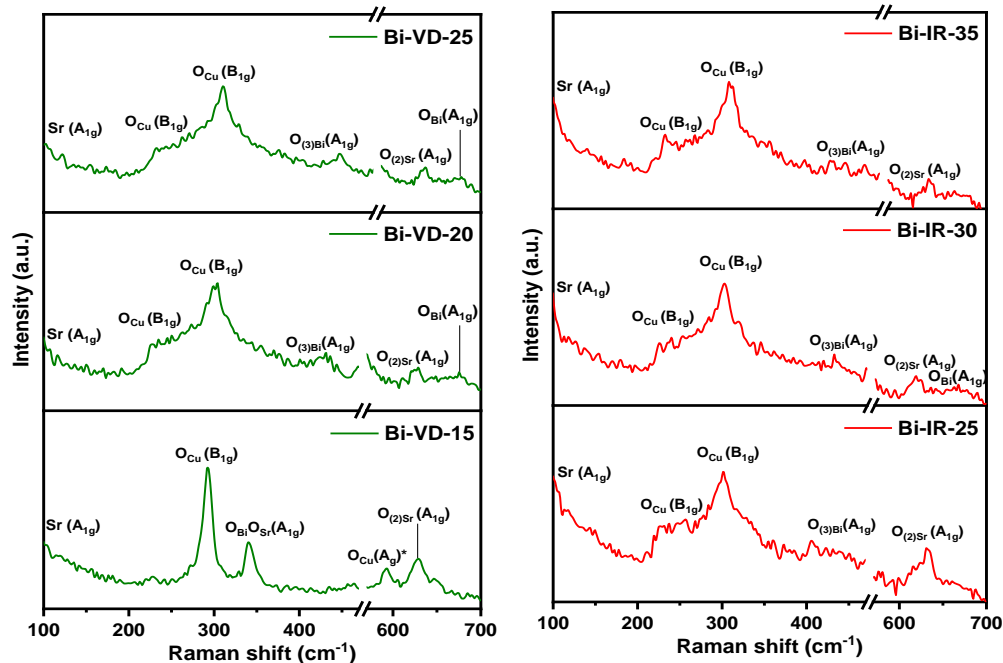


Figura 6.13 Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223 con tratamiento térmico 2 a 860 °C durante 30 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=532$ nm (Verde) y $\lambda=1064$ nm (Rojo) y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20,25, 30 mm

En general, los espectros Raman concuerdan con la Figura 6.10, excepto con las señales del modo B_{1g} en ~ 227 cm⁻¹ y ~ 290 cm⁻¹. Estas señales pertenecen a los diferentes acoplamientos en los planos de CuO₂ (Holiastou et al. 1997a), tanto para la fase Bi-2212 como para la Bi-2223, respectivamente.

6.1.2.1.3 Tratamiento térmico 3

Finalmente se realizó un tratamiento térmico junto a un tratamiento de oxigenación para analizar el comportamiento de las películas, cabe resaltar que ambos tratamientos se realizaron en un horno convencional y con gas del ambiente. De estas películas se realizaron solo en depósitos con una longitud de onda a 1064 nm, ya que con los resultados anteriores se puede observar que el material, no necesita de una mayor energía de **incidencia** de láser, ya que no se observa que mejoren sus propiedades de manera significativa para la formación de la fase 2223.

La Figura 6.15 muestra los patrones XRD de tres películas de BSCCO con un tratamiento térmico a 840°C durante 15 minutos con un tratamiento de oxidación a 400°C durante 15 minutos. XRD indica la presencia de las fases Bi-2223, Bi-2212 y Bi-2201, y una fase de impurezas.

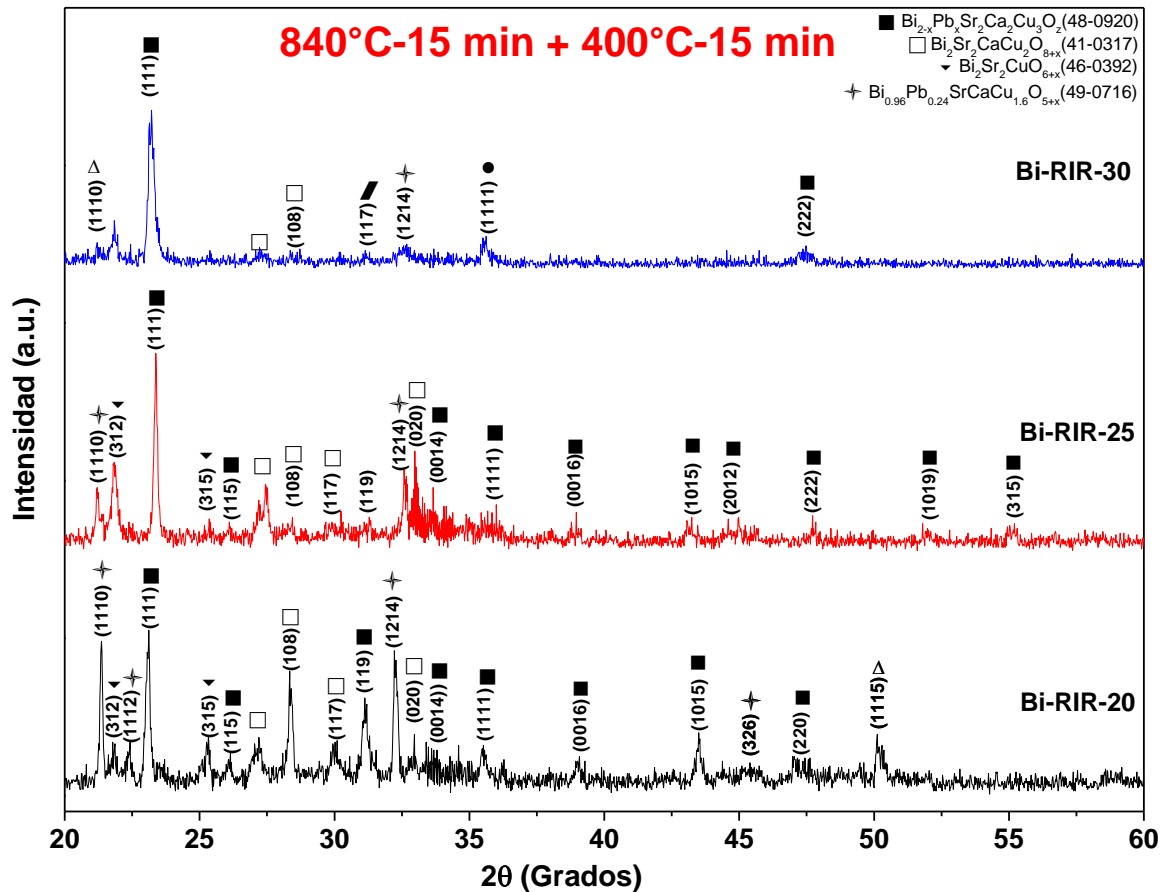


Figura 6.14 Difracción de rayos X de películas delgadas con tratamiento térmico 3: 840 °C durante 15 min con un tratamiento de oxigenación a 400°C por 15 min depositadas por PLD a una longitud de onda $\lambda=1064$ nm (Rojo) con el blanco BiPb-2223, y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30 mm

En la tabla 6.7 se muestran los porcentajes de las fases obtenidas. Se puede observar que se obtuvieron películas con la fase Bi-2223, sin embargo, estas condiciones no mejoraron en comparación al primer tratamiento.

Algo destacable es que la fase Bi-2223 se puede alcanzar a una temperatura menor, pero en conjunto a una mezcla de fases que no parece disminuir. Esto podría limitar el rango de temperatura asociado con la fase Bi-2212 dentro de un rango de 840 °C a 860 °C.

Las dislocaciones denotan un crecimiento que podría estar relacionado con el desorden causado por la mezcla de fases. El tratamiento de oxigenación parece ofrecer control sobre la concentración de Ca en las películas (Hermiz et al. 2013). Se obtuvieron tamaños de cristal mayores al tratamiento anterior, sin embargo,

siguen siendo de mayor cristalinidad las películas del primer tratamiento térmico, como se muestra en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Estimación del porcentaje de fracción de volumen para Bi-2223, Bi-2212 y otras, tamaño del cristal por la ecuación de Williamson-Hall de las películas delgadas superconductoras BiPb-2223 depositadas por PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm) con el tratamiento térmico 3.

λ (nm)	Muestra	Fracción de volumen por fase formada (%)			Tamaño de cristal (nm)	(δ) $\left(\frac{\text{líneas}}{10^{-4}\text{nm}^2}\right)$
		Bi-2223	Bi-2212	Bi-2201		
1064	Bi-IR-20	43	29	28	42	6×10^{-4}
	Bi-IR-25	39	39	22	45	5×10^{-4}
	Bi-IR-30	14	57	28	44	5×10^{-4}

~~Las dislocaciones denotan un crecimiento que podría estar relacionado con el desorden causado por la mezcla de fases. El tratamiento de oxigenación parece ofrecer control sobre la concentración de Ca en las películas (Hermiz et al. 2013). Se obtuvieron tamaños de cristal mayores al tratamiento anterior, sin embargo, siguen siendo de mayor cristalinidad las películas del primer tratamiento térmico, como se muestra en la Tabla 6.7.~~

Para confirmar si aún se mantenían los modos vibracionales característicos se realizó nuevamente espectroscopia Raman (Figura 6.16) se observó un comportamiento similar a las películas con el tratamiento anterior, presentando los modos de mayor interés de 250 cm^{-1} y 630 cm^{-1} para la fase Bi-2223 (Tabla 6.1), como se muestra en la figura 6.16.

Los espectros Raman del tratamiento térmico 3 de las películas BSCCO se muestran en la Figura 6.16. Los espectros presentan una disminución en la intensidad de todos los modos Raman de las películas Bi-RIR-20 y Bi-RIR-25. Dicho comportamiento está relacionado con la disminución de la cantidad estequiométrica del compuesto BSCCO. El cambio de intensidad se observa principalmente en la señal Raman centrada en $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a los planos O_{Cu} y para los planos O_{Bi} en $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ (Holiastou et al. 1997a).

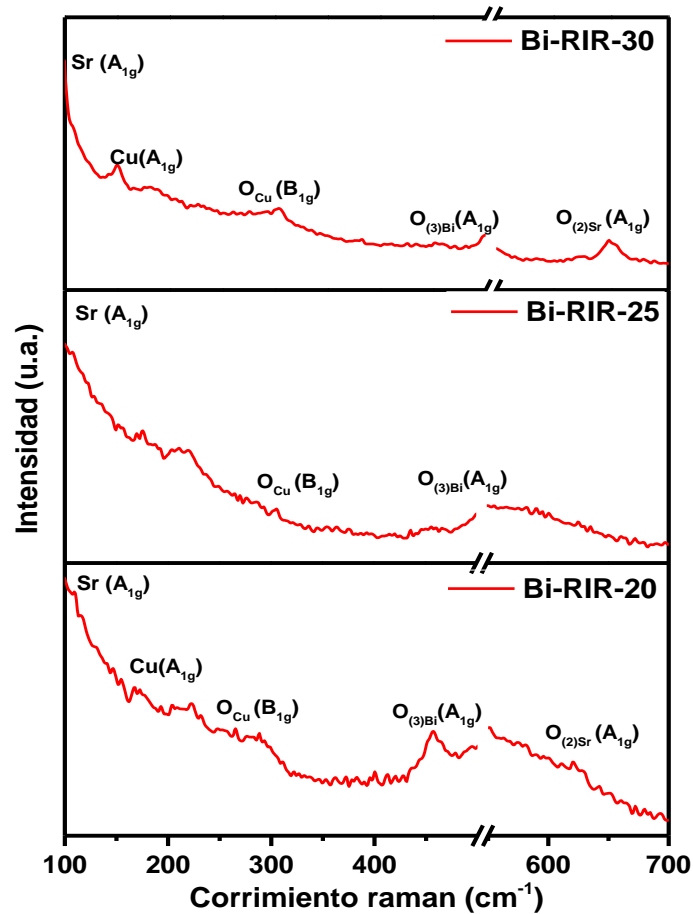
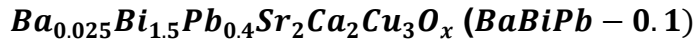
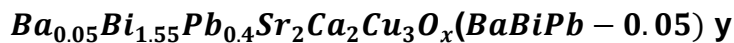
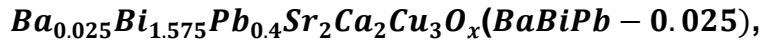


Figura 6.15 Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223 con tratamiento térmico 3: 840°C por 15 min y un tratamiento de oxigenación de 400°C por 15 min depositadas por PLD a una longitud de onda de $\lambda=1064$ nm (Rojo) y con distancias del blanco al sustrato de: 15, 20, 25, 30 mm

Finalmente, las películas con tratamiento térmico 3 han presentado un cambio en el comportamiento de las señales en comparación con los espectros raman tanto del tratamiento térmico 1 y tratamiento térmico 2. Esto confirma que las películas tienen fases heterogéneas, lo cual es consistente con el análisis XRD según a la Tabla 6.7.

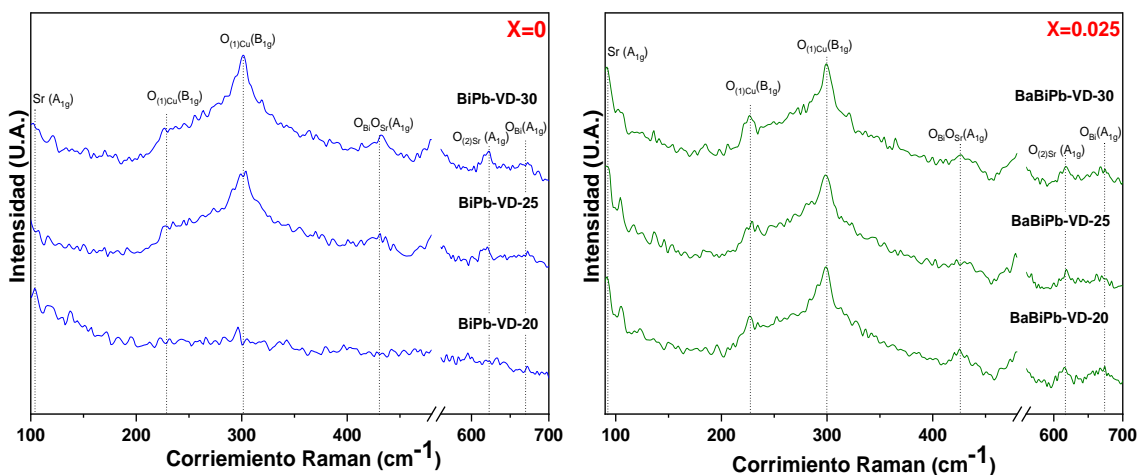
6.1.2.2 Películas delgadas de los blancos superconductores:



A partir de los resultados previos sobre los tres diferentes tratamientos térmicos donde se obtuvo la relación de los porcentajes obtenidos de la fase Bi-2223, Bi-2212 y Bi-2201, se concluyó que el tratamiento a 860° por 10 min es el tratamiento seleccionado para los depósitos de los blancos impurificados con Ba, con una intensidad de laser de 523 nm y 1064 nm. Además, con los resultados obtenidos, se observaron que las películas a una distancia de 25 cm tenían el mejor comportamiento de crecimiento. Es por ello que como segunda parte de este apartado se realizaron depósitos esta vez con T_s a 400°C por 20 min, con longitudes de onda de 532 nm y 1064 nm, para cada uno de los blancos.

6.1.2.2.1 Películas delgadas con tratamiento térmico 1.

Se realizaron depósitos de películas delgadas con los blancos BiPb, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1. De cada muestra se obtuvieron 3 películas delgadas a la misma distancia de blanco al sustrato de Si de 20, 25 y 30 mm pero con condiciones del tratamiento térmico 1. La figura 6.17 se obtuvieron los siguientes espectros raman a una longitud de 532 nm, en relación con los diferentes blancos.



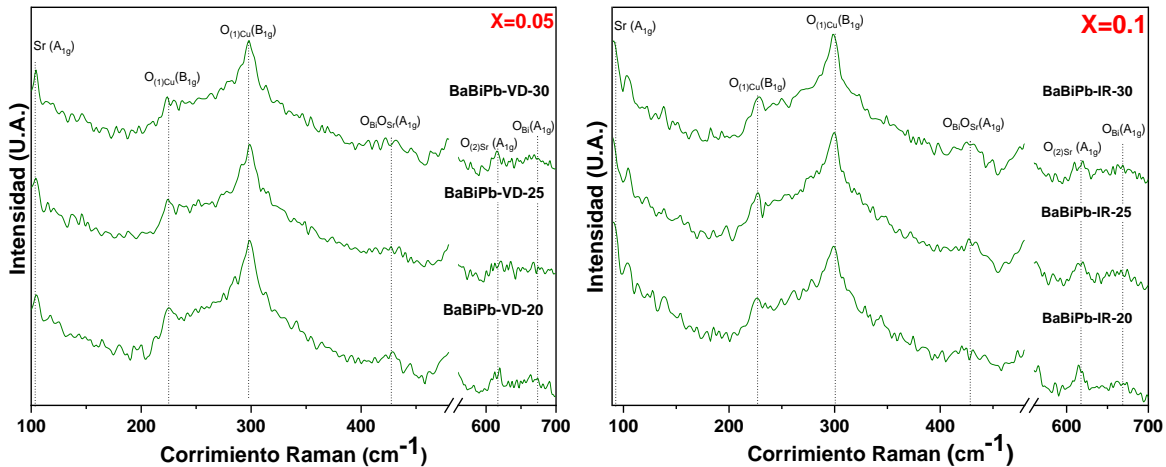


Figura 6.16. Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1 con tratamiento térmico a 860°C por 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda de $\lambda=532$ nm) y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25 y 30 mm

Para el primer espectro $X=0$, se observan los modos vibracionales que ya se analizaron anteriormente, presentando los dos principales modos vibracionales para la fase Bi-2223: 290 cm^{-1} y 630 cm^{-1} , y en algunas muestras se presentó el modo a 550 cm^{-1} , Además, se presenta un ligero corrimiento de modo 450 cm^{-1} que se le atribuye a clara deformación estructural de la celda unitaria atribuida a la mezcla de fases.

Para el segundo espectro $X=0.025$ se observa un aumento de intensidad en el modo a 290 cm^{-1} y en el modo en 430 cm^{-1} . Estos cambios se le pueden atribuir a varias circunstancias: el primero relacionado al tratamiento térmico, si bien en las películas de BiPb tuvieron una buena cristalinidad, para el caso de esta impurificación el reacomodó dentro de los enlaces atómicos parecería que aumento las vibraciones internas dentro del material. Otra razón es a causa de la impurificación con Ba que debido a un cambio de radio iónico mayor al del Bi, los electrones y enlaces entre este modo provocan una comprensión entre los planos de CuO, ocasionando que la estructura cristalina presentara un aumento en los modos que contiene Bi ligado al O.

Para el tercer espectro $X=0.05$ y cuarto espectro $X=0.1$, se observa los mismos modos que en el espectro anterior, donde aparentemente se sigue atribuyendo el cambio de intensidades a la impurificación con el Ba.

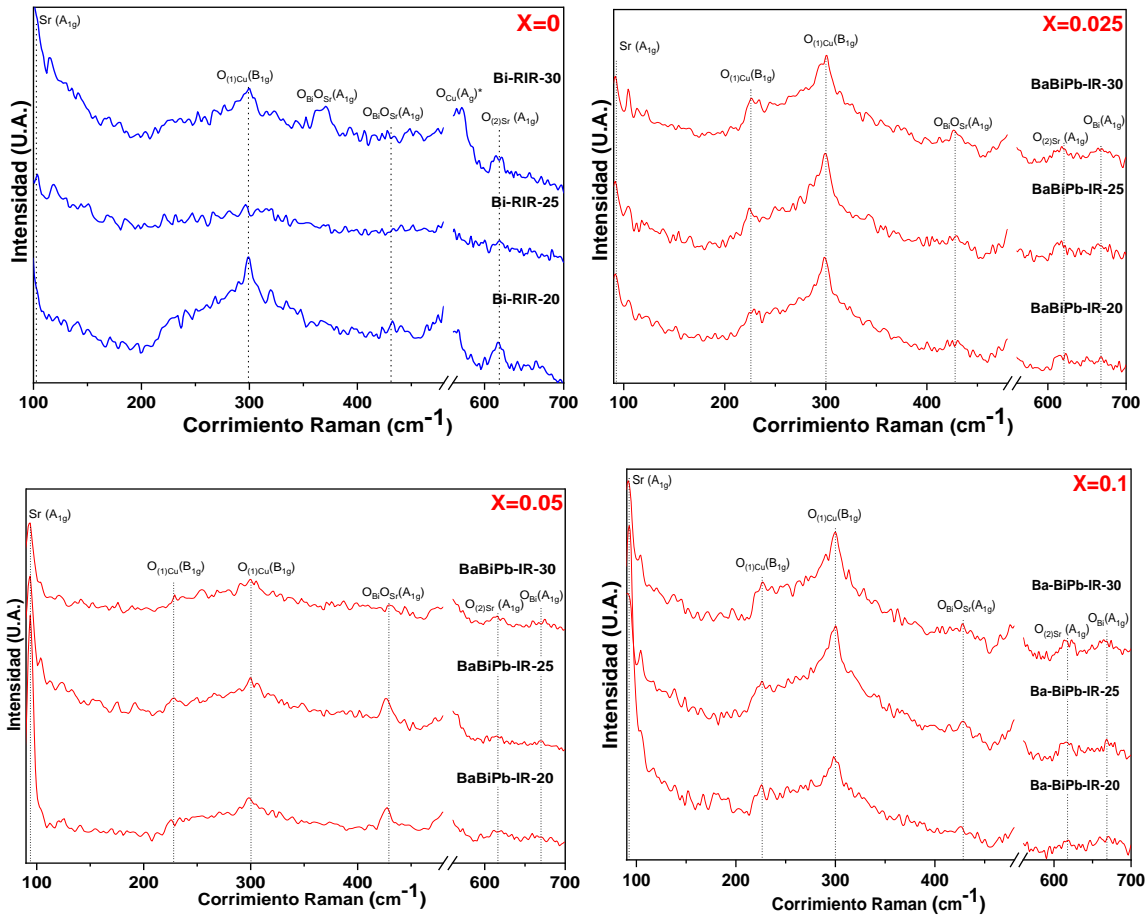


Figura 6.17. Espectros Raman de películas delgadas de BiPb-2223, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1 con tratamiento térmico a 860°C por 10 min depositadas por PLD a una longitud de onda de $\lambda=1064$ nm) y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25 y 30 mm

Para una longitud de $\lambda=1064$ nm se obtuvieron los siguientes espectros raman, como se muestran en la Figura 6.18

Para el primer espectro $X=0$, se observan los modos vibracionales que ya se analizaron anteriormente.

Para todas las impurificaciones observamos los mismos modos y el mismo comportamiento que las películas depositadas a una longitud de onda de 532 nm. El cambio más aparente se observa en el modo a 112 cm^{-1} que aumenta su intensidad conforme la impurificación aumenta, esto atribuido a la presión interna que surge de una mezcla de fases.

Los modos de fonones y las intensidades de dispersión de raman en función del dopaje en el estado normal se adoptan para realizar una asignación en los espectros

de fonones experimentales, en los que se distingue el modo de fonones extra debido a los efectos de las modulaciones desproporcionadas de la superestructura y la presencia de oxígeno extra estequiométrico en los compuestos basados en Bi (Abbas et al. 2015a). Además, la influencia de la sustitución atómica o el dopaje aún no se comprende completamente en los superconductores de cuprato.

Tabla 6.8 Estimación de espesores de las películas delgadas: BiPb-0, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1 depositadas PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm), y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30 mm.

Blanco	λ (nm)	Muestra	Espesor (nm)	λ (nm)	Muestra	Espesor (nm)
BiPb X=0	532	Bi-RVD-30	310	1064	Bi-RIR-30	549
		Bi-RVD-25	433		Bi-RIR-25	561
		Bi-RVD-20	377		Bi-RIR-20	471
BaBiPb-VD-30		133	BaBiPb-IR-30		185	
BaBiPb-VD-25		186	BaBiPb-IR-25		310	
BaBiPb-VD-20		321	BaBiPb-IR-20		405	
BaBiPb- X=0.025	532	BaBiPb-VD-30	308	1064	BaBiPb-IR-30	185
		BaBiPb-VD-25	356		BaBiPb-IR-25	213
		BaBiPb-VD-20	469		BaBiPb-IR-20	360
BaBiPb-VD-30		198	BaBiPb-IR-30		163	
BaBiPb-VD-25		362	BaBiPb-IR-25		210	
BaBiPb-VD-20		532	BaBiPb-IR-20		126	
BaBiPb- X=0.05	532	BaBiPb-VD-30	198	1064	BaBiPb-IR-30	163
		BaBiPb-VD-25	362		BaBiPb-IR-25	210
		BaBiPb-VD-20	532		BaBiPb-IR-20	126
BaBiPb-VD-30		198	BaBiPb-IR-30		163	
BaBiPb-VD-25		362	BaBiPb-IR-25		210	
BaBiPb-VD-20		532	BaBiPb-IR-20		126	
BaBiPb- X=0.1	532	BaBiPb-VD-30	198	1064	BaBiPb-IR-30	163
		BaBiPb-VD-25	362		BaBiPb-IR-25	210
		BaBiPb-VD-20	532		BaBiPb-IR-20	126
BaBiPb-VD-30		198	BaBiPb-IR-30		163	
BaBiPb-VD-25		362	BaBiPb-IR-25		210	
BaBiPb-VD-20		532	BaBiPb-IR-20		126	

En la tabla 6.8 se han obtenido el espesor para cada depósito y muestra un claro decremento con las películas del primer depósito. Este cambio, se le atribuye al cambio de condiciones de vacío, ya que hubo un cambio de bomba, y que no se pudo sentir continuamente el vacío dentro de la cámara, sin embargo esto no indica un cambio para la obtención de las fases superconductoras, ya que el tratamiento térmico es donde las películas incrementan sus cristalinidad y el % fases cristalinas, lo único que sucede es que el número de especies que llegan al sustrato es menor, a causa de que el camino libre medio que permite la formación de la película se encuentra con un mayor número de partículas existentes dentro de la cámara que impide que estén lleguen al sustrato.

Para tratamientos térmicos "ex situ", estudios (Ishii and Hatano 2000; Jannah et al. 2009; Oboudi et al. 2016b) muestran la obtención de películas homogéneas de BSCCO con la introducción de oxígeno del ambiente durante los depósitos en PLD

y tratamientos térmicos en horno convencional. Hasta el momento, estos estudios no han sido capaces de obtener fase Bi-2223 de alta temperatura en un alto porcentaje en películas delgadas sobre Si y condiciones similares a las nuestras.

6.1.2.2.2 Películas delgadas con temperatura de sustrato a 400°C

Se realizaron depósitos de películas delgadas con los blancos BiPb, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05 y BaBiPb-0.1. De cada muestra se **obtuvieron** 1 películas delgadas a la misma distancia de blanco al sustrato de Si de 25 y con una temperatura de sustrato de 400 °C por 20 min. ~~Cabe aclarar que esta temperatura durante el depósito de la película dentro de la cámara de vacío.~~

La figura 6.18 **se obtuvieron los siguientes espectros raman** a una longitud de 532 nm y 1064 nm en relación con los diferentes blancos.

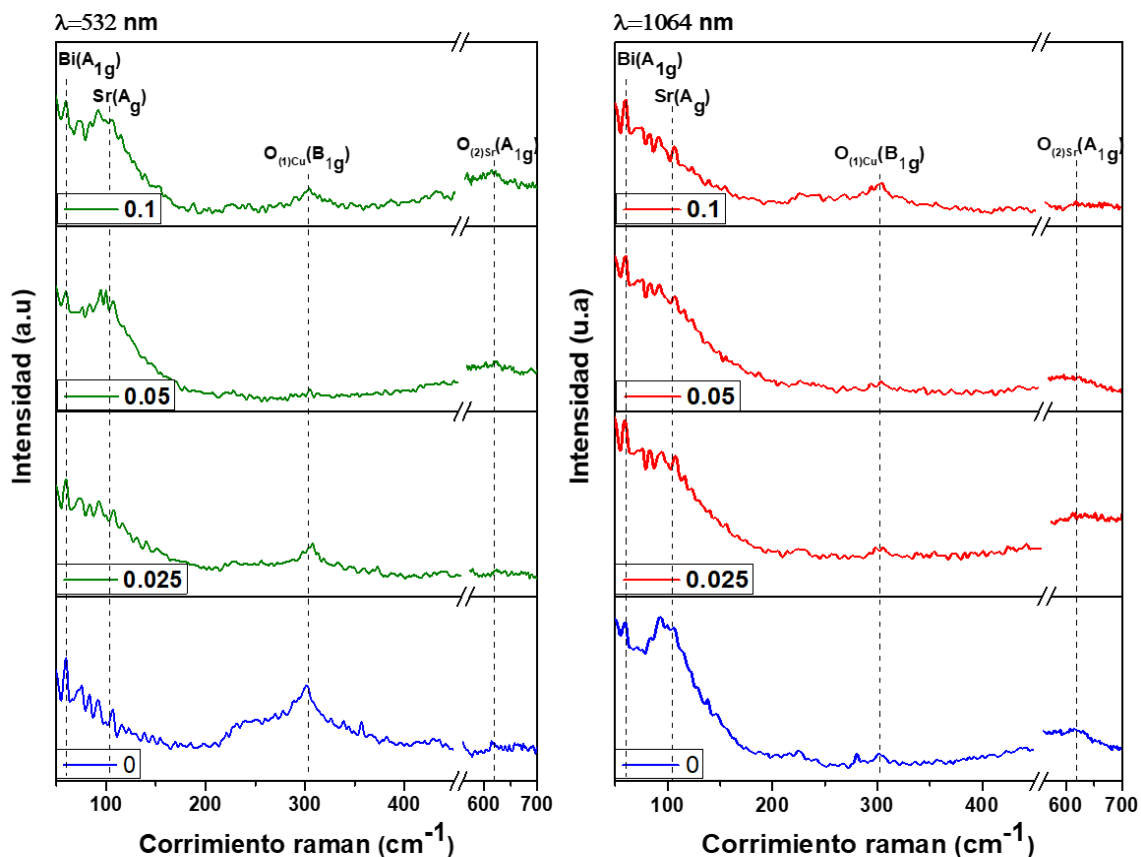


Figura 6.18 Comparación de espectros **raman** de las películas delgadas: BiPb-0, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05, BaBiPb-0.1 a una distancia de 25 mm con $T_S=400^\circ\text{C}$ durante 20 min por PLD a una longitud de onda de: 532 nm y 1064 nm, respectivamente.


En la tabla 6.9 se han obtenido el espesor para cada depósito. Se observan películas de menor espesor. Se deduce que al ser mejor el ordenamiento de las partículas eyectadas al sustrato y en conjunto con la temperatura de sustrato, las películas que se forma tendrían mejor adherencia por lo tanto su espesor disminuye, pero conserva la estequiometria. 

Tabla 6.9 *Estimación* de espesores de las películas delgadas: BiPb-0, BaBiPb-0.025, BaBiPb-0.05, BaBiPb-0.1 con tratamiento térmico "in-situ" a 400 °C durante 20 min a una distancia de 25 mm depositadas por PLD con una longitud de onda de: 532 nm y 1064 nm.

Blanco	λ (nm)	Espesor (nm)	λ (nm)	Espesor (nm)
BiPb X=0	532	80	1064	160
BaBiPb- X=0.025		97		109
BaBiPb- X=0.05		137		121
BaBiPb- X=0.1		165		106

6.1.3 Análisis de blancos con adición con Ba

Dentro de la segunda etapa se realizaron blancos con adición de Ba al superconductor precursor BiPb-2223

Los espectros raman de los blancos con adición de Ba se muestran en la Figura 6.19. Para el blanco con adición de Ba, se obtuvo el espectro raman sin corrimientos significativos a los ya mencionados anteriormente, siguiendo la tendencia de los modos de mayor interés presentes.

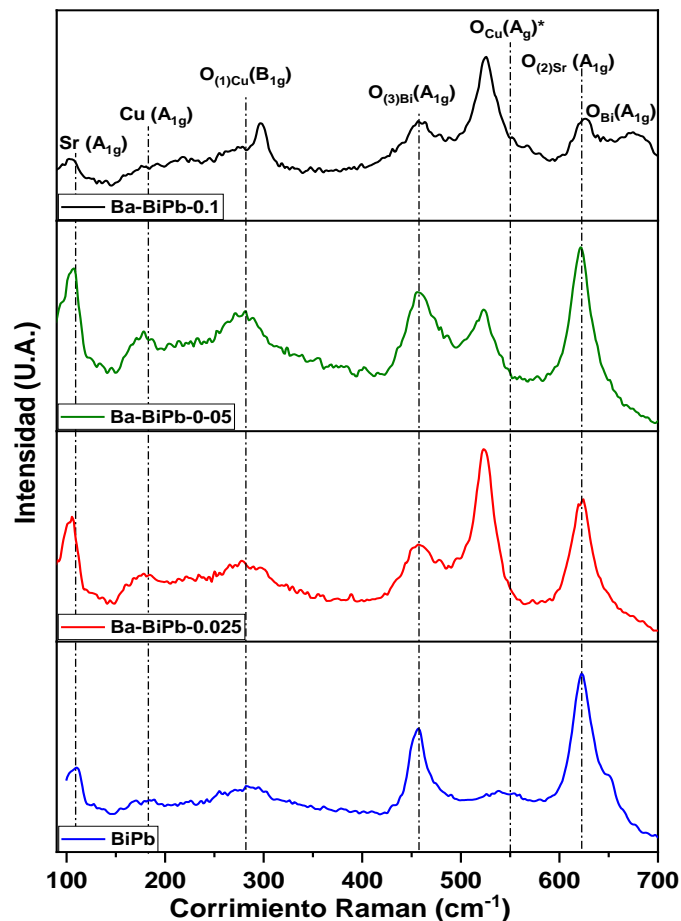


Figura 6.19 Espectros Raman de blancos con adición de Ba sinterizados a 860 °C durante 130 h y el blanco precursor BiPb-2223

A diferencia de las pastillas anteriores, no se busca una sustitución de átomos de algún elemento, sino se agregan átomos de Ba a la estructura del BSCCO, definiendo así un nuevo material superconductor. Cabe destacar que la muestra Ba-BiPb-0.1 no resulto superconductor, sin embargo, se hará la comparación con las tres anteriores y analizar las razones del porque ya no presento efecto Meissner.

Nuevamente se observa el blanco precursor, denominado BiPb, y recordando que diversos autores indican que, a determinados número de onda, se puede atribuir la fase del superconductor, ya se Bi-2223, Bi-2212, Bi-2201.

Sin embargo, se observa una diferencia significativa en el modo en 550 cm^{-1} , que si bien ya he mencionado es atribuido a la incorporación de Pb, vemos que este se hace más intenso y se desplaza a 530 cm^{-1} , pudiéndose atribuir a la adición de Ba. Para el caso particular de Ba, se enlazan a la estructura justo en los modos de CuO, donde la intensidad varia a causa de un cambio en la transferencia de portadores de carga, haciendo más efectiva el movimiento de los electrones entre estas capas, donde las distancias entre los enlaces disminuyen teniendo una deformación estructural dentro de la red (Abbas et al. 2015a).

Pero además se observa la pastilla con 0.1 de Ba, donde además de no ser superconductora, los modos vibracionales, sufren tanto corrimientos significativos, como cambios en sus intensidades. Observamos el caso más evidente en el modo en 290 cm^{-1} , que no solo perdió simetría, además el modo vibracional comienza a formar una nueva señal, quizá indica el entrelazamiento de los átomos de Ba con los planos de CuO, que originan a un nuevo material no superconductor, observamos también el modo en 650 cm^{-1} que comienza a igualar la intensidad de modo en 630 , pueden atribuirse al reacomodo de Ba dentro de la red para los átomos de Sr y Bi entre los átomos de oxígeno. (Abbas et al. 2015a) menciona que el doble del modo $650 - 625\text{ cm}^{-1}$ es una señal de que el material BSCCO se encuentra sin ninguna impurificación o adición, otra causa es que esta distribución hace menos homogénea dentro de los enlaces de cada átomo, principalmente entre las capas de BiO.

En la Figura 6.20 se observan los difractogramas del blanco precursor y de las muestras con 0.025 y 0.05.

Se observa que los picos aumentan su intensidad conforme aumenta la cantidad de Ba, esto sugiere la incorporación del elemento dentro de la matriz principal BSCCO,

además que aumenta el ancho medio a la altura máxima, lo que nos indica la disminución de tamaño de cristal por la **cantidad de Ba incorporado**.

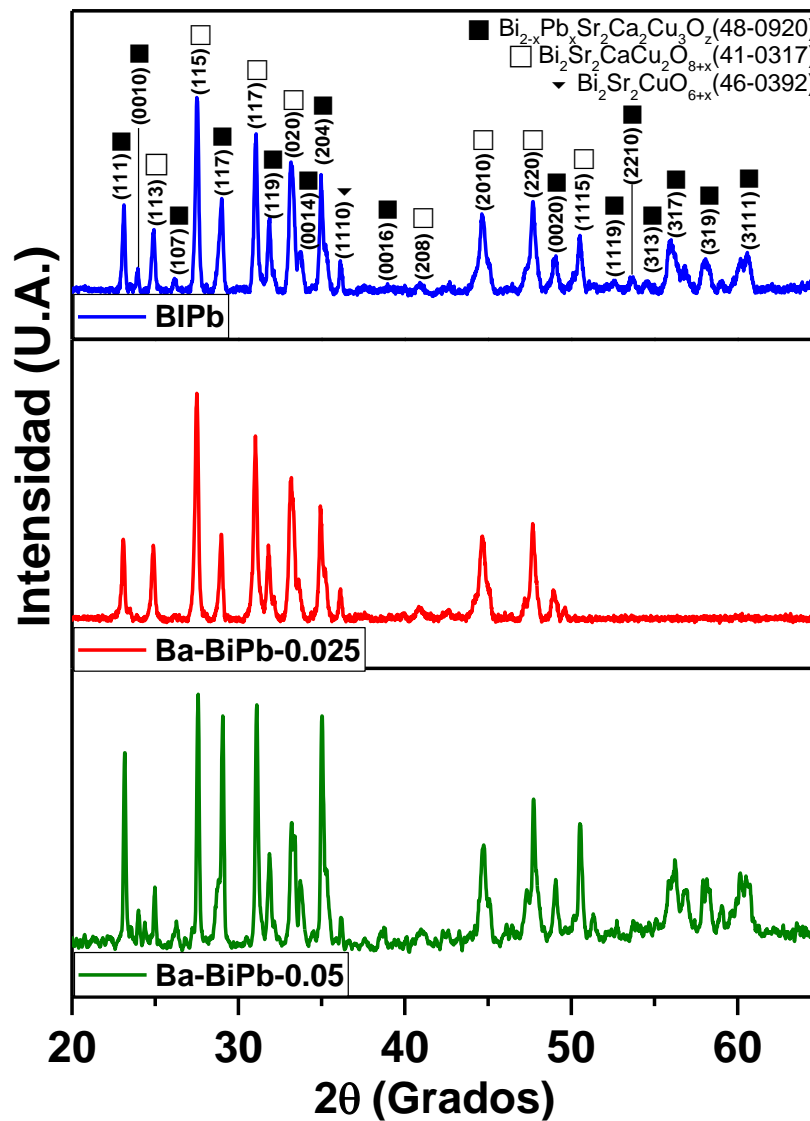


Figura 6.20 Difracción de rayos X de los blancos con adición de Ba y el blanco precursor BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h

Se observa el incremento de intensidad del pico (008) y (0012) perteneciente a la fase Bi-2212, sobre todo en la muestra con $x=0.05$. De la misma manera se intensifica el aumento en los picos (222), (224) y (1115) pertenecientes a la fase Bi-2223. Solo se detecta la presencia de la fase Bi-2212 y Bi-2223 lo que sugiere que la adición de Ba puede incorporarse en la estructura cristalina principal de BSCCO.

Se realizaron la estimación de cálculo de tamaño de celda, como se muestra en la Tabla 6.10. Todas las muestras tienen una estatura ortorrómbica. Se muestra un aumento del tamaño de celda en el parámetro c y una ligera disminución en su volumen en la muestra X=0.05 a causa del parámetro de red: a y b.

El aumento de Ba puede conducir a la disminución del volumen tanto por las vacancias de oxígeno, así como al arreglo estructural desorientado de los cationes que sucede al mismo tiempo (Abbas et al. 2018a; Xu et al. 1987). Se puede atribuir esta disminución de volumen a radio iónico de Ba es mayor al de Bi, siendo la distancia entre los planos de CuO mayor que por consecuencia aumenta el parámetro de red C, pero la tensión en C provoca esfuerzos internos dentro de la red, haciéndola la distancia de los átomos menor en el parámetro de red a y b, respectivamente (Jassim and Abbas 2021b). También se determinó el porcentaje de las de fases cristalinas (Tabla 6.10).

Para determinar en qué sitios de la red cristalina se encuentra el Ba, se estima que se podría encontrar en los sitios de Ca, Cu y Bi, lo que provoca un desorden local debido a la falta de coincidencia de tamaño atómico (Abbas et al. 2018a). Esto es respaldado por los espectros raman donde los cambios de las señales indicarían que dentro de los fonones existe un reordenamiento que entrelazan dichos elementos.

Tabla 6.10 Parámetros de red de los blancos superconductores y fracción de volumen de Bi-2223 y Bi-2212 para el compuesto de $Ba_xBi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	Fracción de Volumen (%)		
					Bi-2223	Bi-2212	Bi-2201
BiPb-0	5.3315	5.3446	37.2646	1059.183	59.03	33.24	7.73
Ba-BiPb-0.025	5.3422	5.3513	37.2002	1063.486	49.67	46.12	4.21
Ba-BiPb-0.05	5.3305	5.3548	37.1077	1059.212	58.01	31.35	10.64

Para determinar los cambios estructurales se obtuvieron los diferentes tamaños de cristal asignados para cada fase superconductor encontrada, como se muestra en la Figura 6.21.

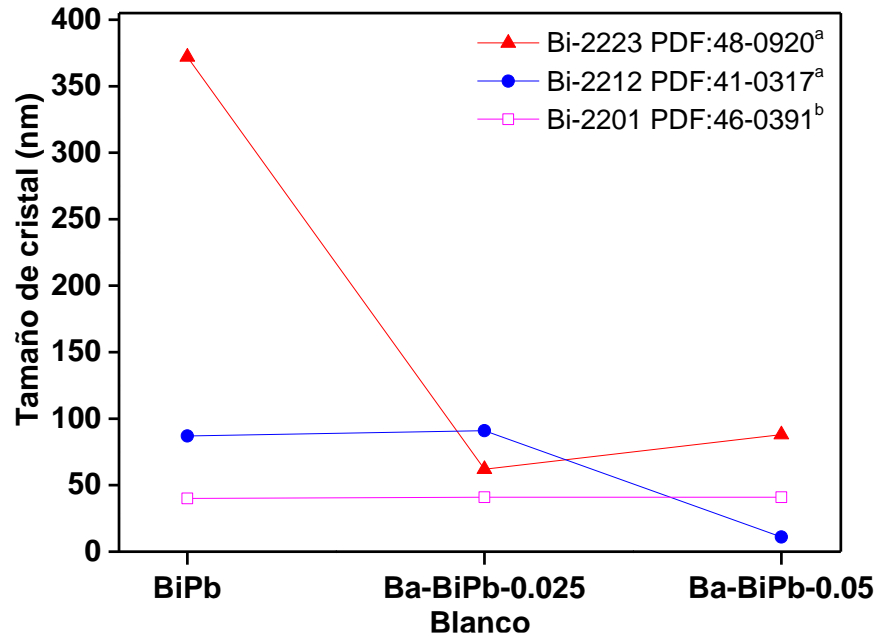


Figura 6.21 Estimación del tamaño de cristal de los blancos con adición de Ba y el blanco precursor BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h relacionado a la fase obtenida ^aTamaño de cristal por Williamson Hall ^bTamaño de cristal por Debye-Sherrer

Esto indicaría que la adición de Ba podría tener efecto en la estabilización de la fase Bi-2223 y promover su crecimiento. En la pastilla $x=0.025$ reduce la intensidad de la fase Bi-2212, sin embargo, también elimina señales de la fase Bi-2223. Con resultado se tiene una disminución en el tamaño de cristal conforme se va incrementando la cantidad de Ba.

(Bagiah et al. 2016) mostró que la adición de tierras raras como el Nd disminuye el tamaño de granos e incrementa la desorientación de los granos. Que si bien el Ba no entra en la clasificación de tierras raras la disminución de tamaño de granos también ocurre con la adición de este elemento. Por lo que se confirma que estos pequeños cambios en la estequiometría del material BSCCO realiza cambios morfológicos y estructurales significativos.

Se puede observar que se tienen blancos superconductores altamente cristalinos, y las dislocaciones en la red, son causados por la mezcla de fases presentes en

cada muestra. De manera particular se observa una tendencia que las dislocaciones pertenecientes a la fase Bi-2223 y Bi-2212, disminuyen dichas dislocaciones, sin embargo, para la fase Bi-2223 de la carta cristalográfica 47-0294, estas dislocaciones aumentan, como se muestra en la Figura 6.22

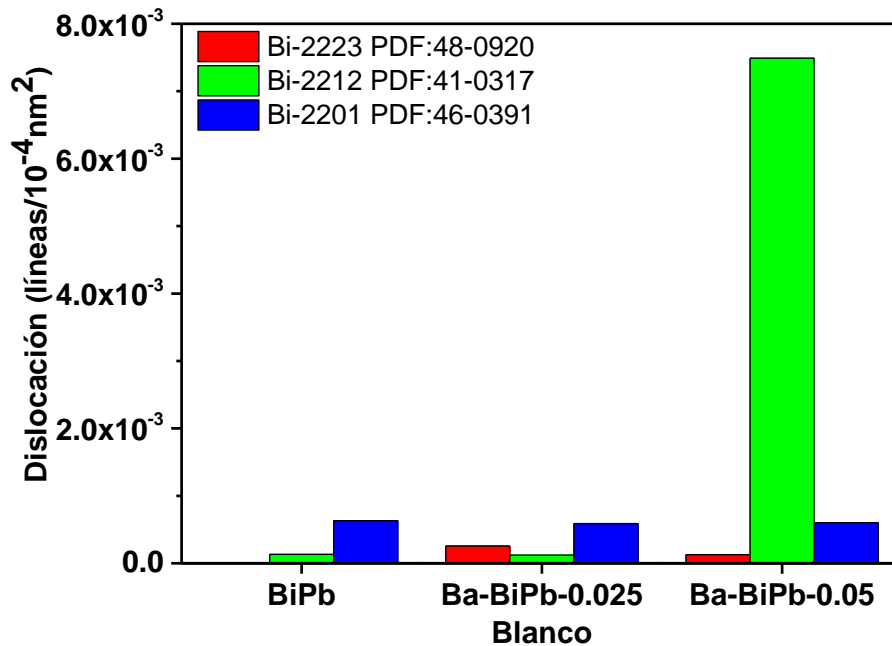


Figura 6.22 Dislocación de los blancos con adición de Ba y del blanco precursor BiPb-2223 sinterizados a 860 °C durante 130 h relacionado a la fase obtenida

Las imágenes SEM muestran la morfología superficial de los blancos con adición de Ba (X=0-0.05) en la Figura 6.23. Se observan para la muestra X=0 (BiPb) granos de **gran tamaño** y orientados al azar. Se observan tamaños de granos no homogéneos y con porosidades de **gran tamaño**. El promedio del tamaño de los granos es de 30 micras. Para los blancos con Ba de X=0.025 y X=0.05 los granos se vuelven más pequeños, con orientación al azar, pero las porosidades reducen su tamaño, lo que genera mejor conectividad entre los granos reduciendo los límites de grano. En la muestra X=0.05 se tienen plaquetas distribuidas en encima de los granos más pequeños. La gran diferencia de este blanco es la que sus mediciones se hicieron sin pulverizar la muestra. Esta es la razón principal por lo que la superficie se ve sin poros evidentes, lo que indicaría una coalescencia de los granos durante el proceso de sinterizado que se relaciona a correcta conectividad entre los granos (Abbas et al. 2018a; Bagiah et al. 2016).

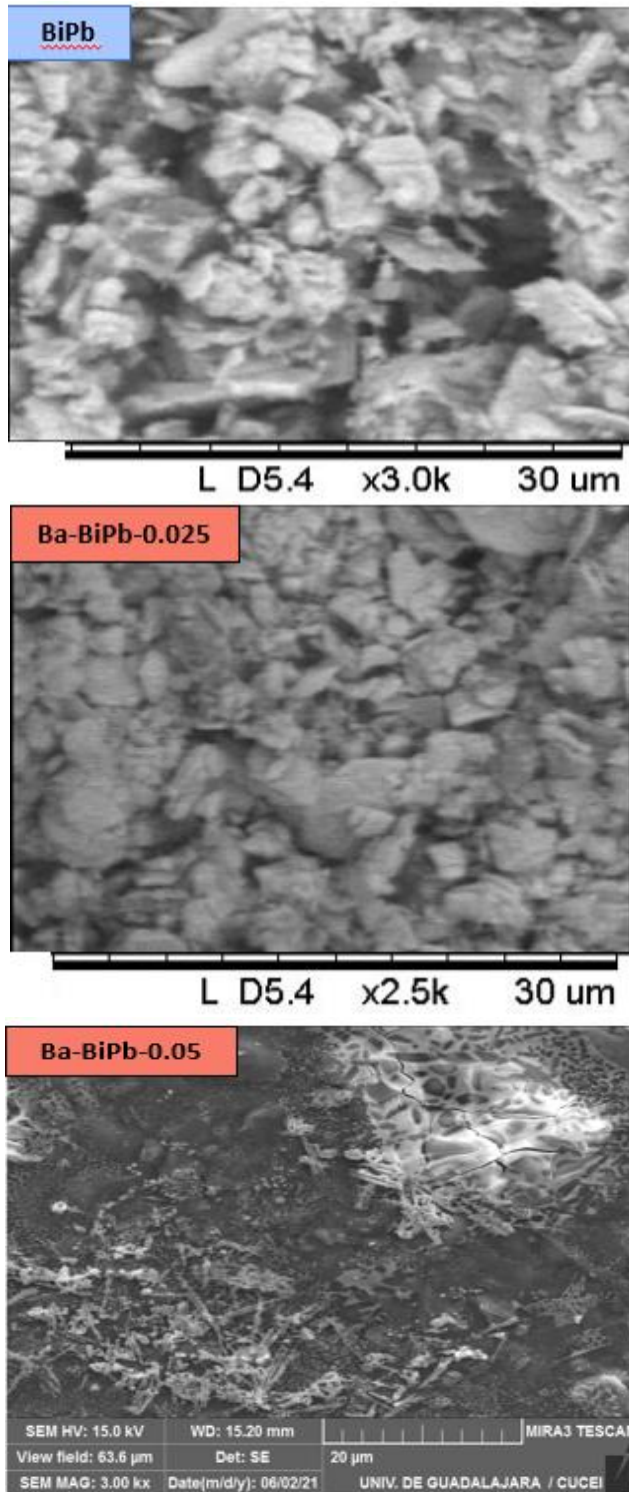


Figura 6.23 Imágenes SEM de blancos: BiPb, Ba-BiPb-0.025 y Ba-BiPb-0.05 sinterizado a 860 °C durante 130 h

Aún faltaría relacionar estos resultados con un análisis de T_c vs Resistividad eléctrica para indicar si dichas propiedades son disminuidas o mejoradas con el Bario, ya que hasta la fecha no hay un reporte con este elemento.

Se realizaron mediciones de resistencias para las muestras y mostraron una resistencia relativamente baja a temperatura ambiente. Además, ya se han realizado pruebas de efecto Meissner, presentando la repulsión del campo magnético de un imán al acercarlo a superconductor, sin contar a la muestra con 0.1 Ba, donde la resistividad es mayor a todas las anteriores.

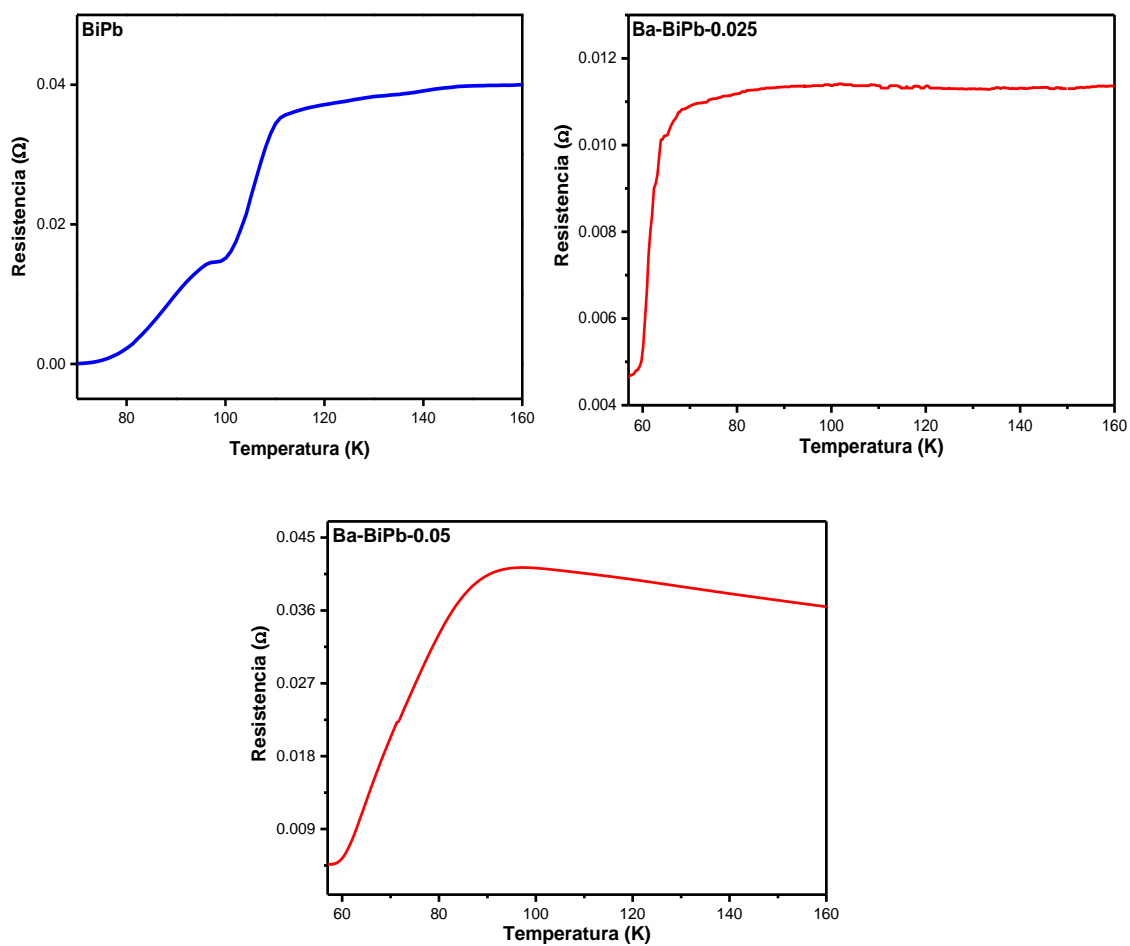
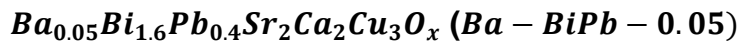
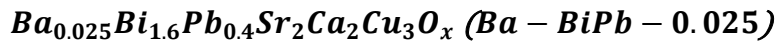


Figura 6.24. Curvas de R vs T_c de los blancos con adición con Ba

Blanco	T_c (K)
BiPb	106
Ba-BiPb-0.025	72
Ba-BiPb-0.05	90

6.1.3.1 Películas delgadas de los blancos superconductores:



Se realizaron depósitos de películas delgadas con los blancos BiPb, Ba-BiPb-0.025 y Ba-BiPb-0.05 empleando el 1er tratamiento térmico a 860°C por 10 min, con una intensidad de laser de 532 nm y 1064 nm.

De cada muestra se obtuvieron 3 películas delgadas a la misma distancia de blanco al sustrato de silicio de 20, 25 y 30 mm,

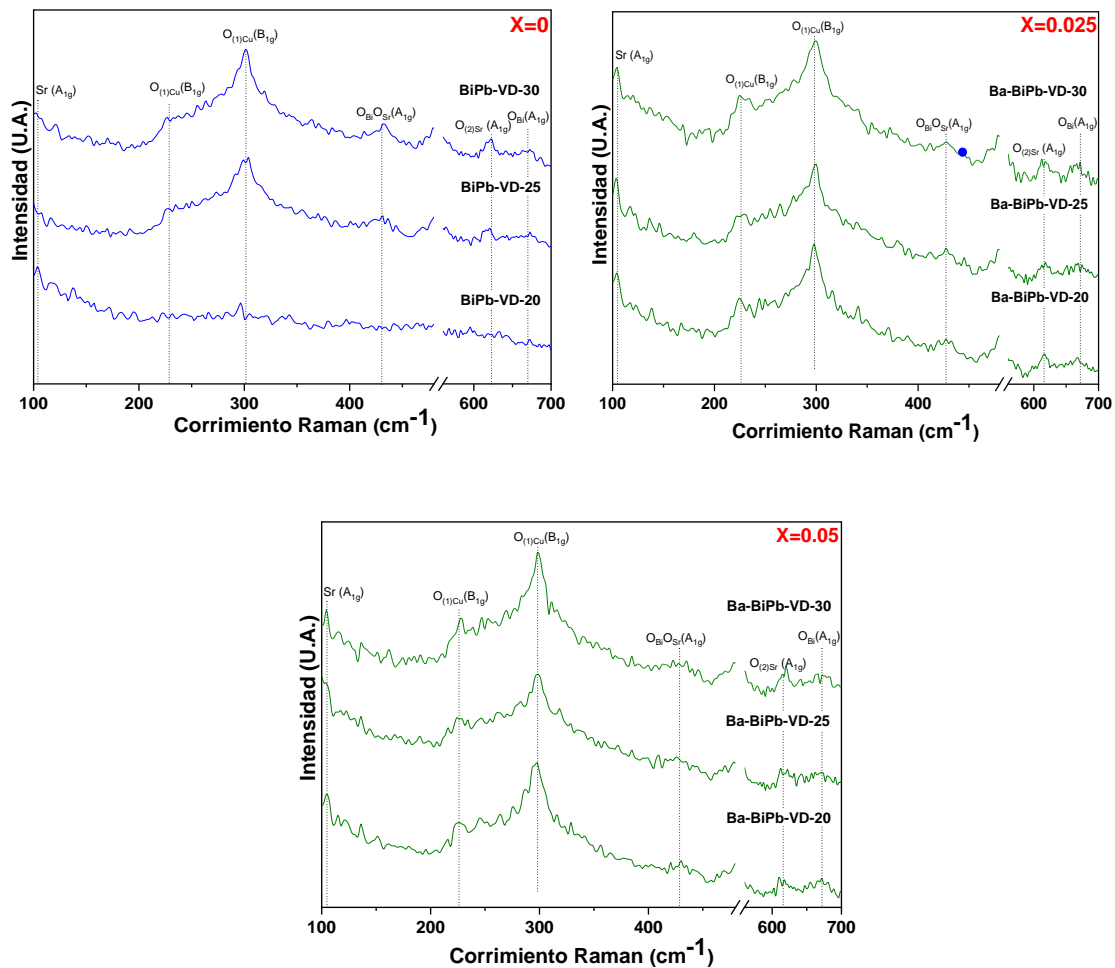


Figura 6.25 Comparación de espectros raman de las películas delgadas: BiPb-0, Ba-BiPb-0.025, Ba-BiPb-0.05 con tratamiento térmico a 860 °C durante 10 min depositadas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30

Para una longitud de 532 nm se obtuvieron los siguientes espectros raman. Para el primer espectro, se observan los modos vibracionales que ya se analizaron

anteriormente, presentando los dos principales modos vibracionales para la fase 2223: 290 y 630 cm^{-1} . Para el segundo espectro, con adición de bario a 0.025 y 0.05, se observan también los modos en 290 y 630, que nos indican que no existieron cambios significativos a las anteriores, las causas siguen siendo el reacomodo de los átomos dentro de la estructura cristalina, tanto por el radio atómico mayor al del bismuto, como el entrelazamiento con los planos de CuO. Sin embargo, al no existir grandes diferencias es pertinente **esperar por los resultados en rayos XRD** para entender si existe como en las pastillas, una mayor intensidad debido al acomodo interno dentro de la celda, y como este afecta al tamaño de cristal.

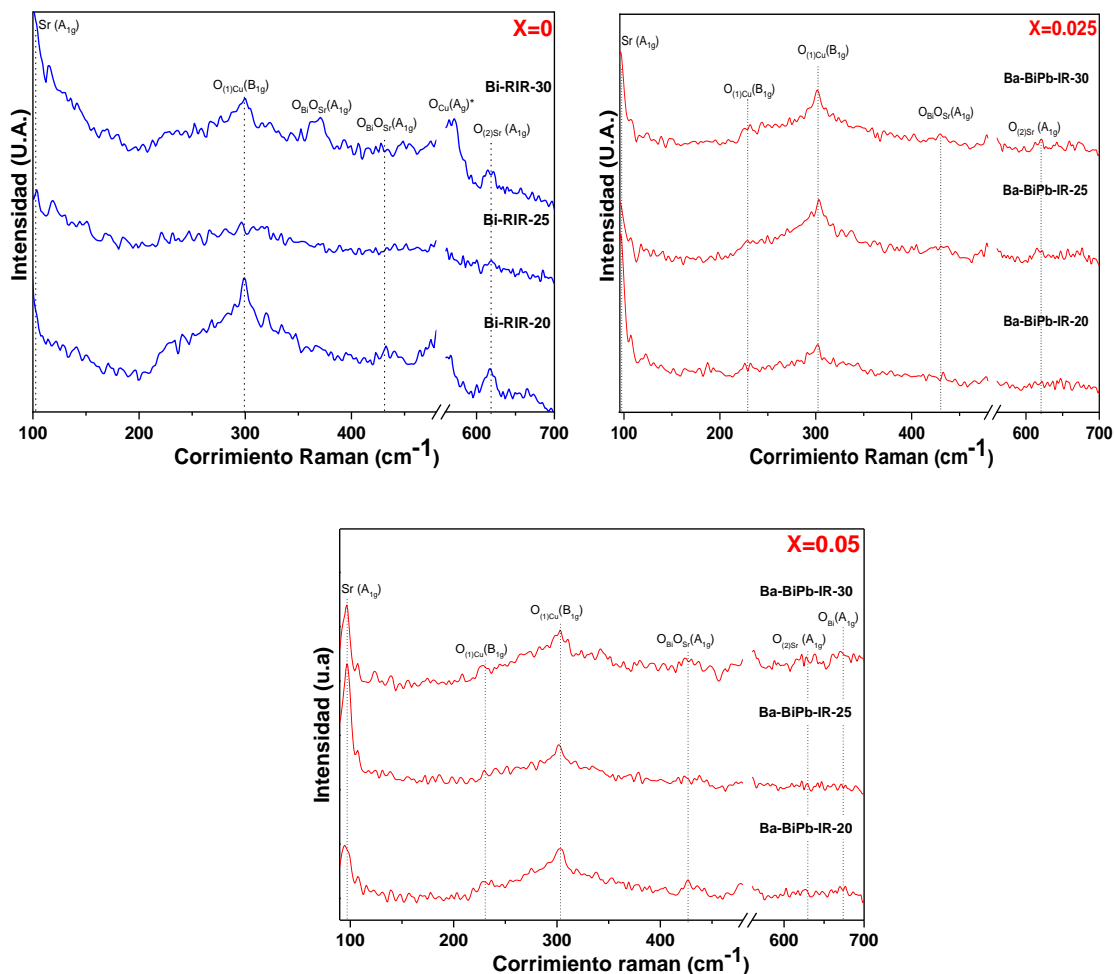


Figura 6.26 Comparación de espectros raman de las películas delgadas: BiPb-0, Ba-BiPb-0.025, Ba-BiPb-0.05 con tratamiento térmico a 860 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 min depositadas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30

Para una longitud de 1064 nm se obtuvieron los siguientes espectros raman

También se han obtenido su espesor para cada depósito y muestra un claro decremento con las películas del primer depósito. Nuevamente se atribuye al cambio de la presión de vacío por la bomba que se colocó, lo que ocasiono que el número de especies que llegan al sustrato fuera menor.

Tabla 6.11 *Estimación* de espesores de las películas delgadas: BiPb-0, Ba-BiPb-0.025, Ba-BiPb-0.05 depositadas PLD a diferentes longitudes de onda (1064 nm y 532 nm), y con distancias del blanco al sustrato de: 20,25, 30 mm.

Blanco	λ (nm)	Película	Espesor (nm)	λ (nm)	Película	Espesor (nm)
BiPb X=0	532	Bi-RVD-30	310	1064	Bi-RIR-30	549
		Bi-RVD-25	433		Bi-RIR-25	561
		Bi-RVD-20	377		Bi-RIR-20	471
Ba-BiPb-VD-30		196	Ba-BiPb-IR-30		303	
Ba-BiPb-VD-25		266	Ba-BiPb-IR-25		200	
Ba-BiPb-VD-20		262	Ba-BiPb-IR-20		398	
BaBiPb- X=0.05	532	Ba-BiPb-VD-30	155	1064	Ba-BiPb-IR-30	260
		Ba-BiPb-VD-25	279		Ba-BiPb-IR-25	276
		Ba-BiPb-VD-20	426		Ba-BiPb-IR-20	157

7 Conclusiones

Se obtuvieron blancos superconductores impurificados con bario caracterizados mediante espectroscopia raman, XRD, SEM y 4 puntas. Se logró tener una alta incidencia de la fase Bi-2223 de alta temperatura. Comprobado la existencia de superconductividad y en el aumento de la T_c con respecto al blanco precursor.

Se hicieron crecer películas a partir del blanco $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (BSCCO) sobre sustratos de silicio (111) mediante la técnica de ablación laser por dos diferentes longitudes de onda incidentes: 1064 nm y 532 nm, variando la distancia entre el blanco y sustrato. Según los patrones XRD, a una $\lambda=1064$ nm se obtienen películas superconductoras con fases: Bi-2223 y Bi-2223 y con una alta cristalinidad y tamaño de cristal de 39-59 nm, para las películas con incidencia del láser a una longitud de onda de 532 nm, se observó una mayor cristalinidad en comparación con las muestras depositadas a 1064 nm. Los espectros raman mostraron los modos característicos del material superconductor BSCCO, con fases de alta temperatura crítica.

Se depositaron películas a partir de los blancos impurificados con Ba sobre sustratos de Si (111) mediante la técnica de ablación por dos diferentes longitudes de onda y con tratamiento térmicos. Los espectros raman de las películas con tratamiento térmico mostraron modos pertenecientes a las fases Bi-2223 y Bi-2212. La incorporación de Ba en las películas aumento la intensidad de algunas señales de los modos vibracionales. Para el depósito de las películas con temperatura de sustrato se obtuvieron espectros raman característicos del compuesto BSCCO, destacando que estas no necesitaron un tratamiento térmico posterior.

Se realizaron blancos con adición de bario caracterizados mediante espectroscopia raman, XRD, SEM y 4 puntas. A partir de XRD y raman se logró observar una alta incidencia de la fase Bi-2223 de alta temperatura. Se realizaron experimentos de efecto Meissner para comprobar la expulsión de campo magnético de los blancos, solo un blanco no presento dicho efecto.

Se depositaron películas a partir de los blancos con adición Ba sobre sustratos de Si (111) mediante la técnica de ablación por dos diferentes longitudes de onda y con tratamiento térmico. Los espectros Raman de las películas con tratamiento térmico mostraron modos pertenecientes a las fases Bi-2223 y Bi-2212. Nuevamente se presentó que con la incorporación de Ba en las películas aumento la intensidad de algunas señales de los modos vibracionales.

8 Glosario

Campo Magnético crítico: Experimentalmente se puede encontrar un valor de campo crítico que dependa de la temperatura descrita con una parábola, mostrada en la ecuación 2.1:

$$H_c = H_0 \left[1.0 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (8.1)$$

Donde H_c es el campo magnético crítico (Gauss o Teslas), H_0 es el campo crítico extrapolado al cero absoluto (Gauss o Teslas), T_c la Temperatura Crítica (K), T la Cualquier temperatura (K), H_0 se encuentran con la caracterización del material (Tipo I) y encontrar el campo crítico a cualquier temperatura.

Al sobrepasar el campo crítico H_c en los Tipo I, el superconductor regresa a su estado normal (Figura 2.3). El proceso de magnetización con la aplicación del campo magnético externo, conlleva un aumento negativo de la magnetización y por lo tanto a una densidad de flujo se anula.

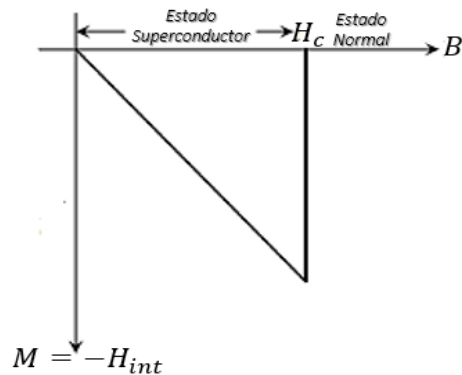


Figura 8.1. Magnetización de un Superconductor Tipo I al aplicar un campo magnético

Energía de Transición: En términos de temperatura y campo magnético, se puede obtener la energía para pasar del estado normal al superconductor, dado en un trabajo mediante el campo aplicado al material: $\Delta G_{ns} = \mu_0(H_c^2 - H_0^2)/2$, donde μ_0 es la constante de permeabilidad magnética del vacío $4\pi \times 10^{-7}$ henry/metro y ΔG_{ns} es el cambio del material del estado superconductor al estado normal, mediante la aplicación de campo magnético.

Calor Especifico: Consiste en la contribución de red de iones del metal o red cristalina (C_r) y una contribución electrónica (C_{el}): $C = C_r + C_{el}$, en caso de un metal superconductor (Tipo I). Cuando un metal se encuentra a temperaturas muy bajas la contribución electrónica, tiene una constante y una temperatura crítica, mientras que la contribución de la red cristalina se distingue por una constante numérica de los metales y una temperatura denominada de Debye.

Entropía: Cuando un sistema en un estado establecido tiene un valor de entropía mayor que el valor para el mismo en otro estado, se concluye el segundo estado es más ordenado que el primero, por lo que para determinar si un estado superconductor pasa al estado normal puede obtenerse con: $\Delta S_{ns} = -\mu \frac{H_c dH_c}{dT}$, si: $\Delta S_{ns} > 0$, significa que la entropía en el estado superconductor es menor que la entropía en el estado normal, siendo el estado superconductor más ordenado. Pero cabe destacar que la red cristalina no cambia al transitar de un estado a otro, sino al acomodamiento de los electrones (Magaña S, 2012).

Transición de los iones: El comportamiento de los iones que interfiere en el comportamiento de los electrones cuando pasan del estado normal al superconductor es el Efecto Isotópico. El isótopo es una variedad de un elemento químico que tiene el mismo número de protones en el núcleo, pero diferente número de neutrones en el mismo núcleo. En el caso superconductor, se tiene el elemento químico donde la temperatura crítica varía inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa del isótopo, por lo tanto, es relevante en el cambio de comportamiento de los electrones de conducción en el metal (Magaña S, 2012).

Superelectrones: Se podrían definir como los electrones que aun teniendo un ordenamiento que no los disperse dentro del material, y someterlos a un temperatura y campo magnético (o corriente) por mayor a sus correspondientes críticos, el material vuelve a su estado normal y los electrones también. Los superelectrones se encuentran unidos entre sí, en grandes conjuntos, que permiten su avance a través del material y no ser dispersados por nada en su interior, o sea, disminuye la resistencia durante su trayectoria.

Como se mencionó, los electrones se encuentran en grandes conjuntos, debido a una atracción inevitable. La atracción entre dos electrones en un metal, se relaciona a los pares de Cooper. Para entender la teoría microscópica de la superconductividad, hay que recordar que los metales (superconductores Tipo I) tienen un arreglo cristalino que es periódico en los iones que unifican. Existen iones que son los átomos inicialmente neutros del elemento aun faltantes de sus electrones exteriores. En el núcleo y los demás electrones permanecen ligados que, constituyen los iones del elemento con carga positiva.

Se dice entonces que el conjunto de iones positivos, tiene repulsiones del tipo coulombiano es decir, repulsiones por el mismo signo de carga, pero construyen una estructura cristalina estable, posible gracias a los electrones en el elemento. Los electrones que cada átomo cedió para formar al metal, son compartidos por todos los iones, permitiendo trasladarse sin obstáculos por el elemento a través de los iones positivos.

El efecto ocurre cuando los electrones forman un gas dentro del metal, y cada ion positivo se siente atraído hacia una nube de carga negativa, provocando una interacción efectiva de atracción entre los iones y electrones, pero cuando la distancia es muy corta entre ion y ion, la nube cargada de electrones es muy delgada provocando una interacción efectiva de repulsión entre dos iones. Entonces existe una separación de equilibrio de los iones donde se encuentran vibrando en constante agitación, conocida en los sólidos como “aproximación armónica”.

Por medio de un desarrollo en serie de Taylor, tendremos que si $V(R)$ es el potencial de interacción entre dos iones de un metal con respecto a una posición de equilibrio denominada R_0 , se tiene que: $V(R) = V''(R_0)(R - R_0)^2/2$, corresponde a la expresión producida por el potencial de un oscilador armónico.

Se puede deducir entonces que la manera efectiva con la que dos iones interactúan dentro de la estructura cristalina del elemento metálico es semejante a estar unidos por un resorte o aproximación armónica, por medio de un arreglo periódico de iones, cada ion está unido a otro por medio de un resorte.

El arreglo es tridimensional, unido por osciladores armónicos entre cada par de iones del elemento, denominados osciladores armónicos acoplados (Figura 2.4)

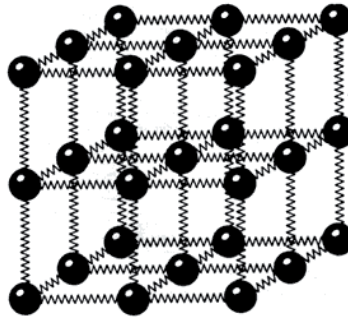


Figura 8.2. Aproximación Armónica de iones en un sólido. (Magaña S, 2012)

La mecánica cuántica nos dice que en la dinámica de la red de osciladores armónicos se encuentra la energía de vibración que esta cuantizada.

La cantidad de energía de vibración de la red de iones en la red cristalina, esta energía se llama fonón. Por otra parte, el fotón corresponde al cuanto de vibración del campo electromagnético que da origen a la radiación luminosa (Magaña S, 2012).

Par de Cooper. explica como un par de electrones son capaces de trasladarse aun siendo de cargas negativas iguales en un metal, por medio de la red de iones que provocan dicho efecto sobre los electrones. Cuando un electrón se traslada a través de la red cristalina este va atrayendo a cada ion conforme avanza, generando una perturbación en la red a su paso (Figura 2.5), donde el electrón atraerá a los iones más cercanos hacia él, creando un aumento en la densidad de carga positiva, de esta forma, al pasar otro electrón cerca de la vecindad de esta región, se verá atraído por el desbalance de carga positiva que existe, se obtendrá una interacción efectiva entre dos electrones de atracción por la intervención de la red (Magaña S, 2012).

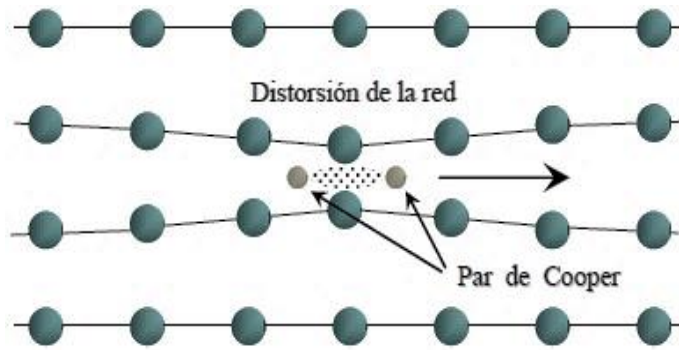


Figura 8.3. Interacción Electrón-Fonón-Electrón- Par de Cooper (Rios M., 2011)

El estado de un material en el que existieran pares de Cooper, es el superconductor, por la creación de grandes enjambres de electrones que no encontrarían resistencia por el material metálico.

Para obtener la posibilidad de atracción entre dos electrones sin la intervención de fonones durante el mecanismo descrito anteriormente, se puede obtener al estudiar los grados de libertad cuánticos de carga y espín de los electrones, donde se puede calcular la fuerza efectiva de atracción entre dos electrones en ausencia de vibraciones de la red o fonones.

La fuerza efectiva de atracción sin la intervención de vibraciones ocasiona formas no convencionales de superconductividad siendo más sensibles a los detalles de la red cristalina, así como de las propiedades eléctricas y magnéticas del material, que la superconductividad convencional tipo BSC presenta (Magaña S, 2012).

En los superconductores cerámicos o Tipo II, no se tiene certeza del mecanismo preciso de la formación de los pares de Cooper, sin embargo, se tiene la posibilidad de que los fonones pueden o no contribuir a la formación de dichos pares, dependiendo de las condiciones críticas a las que es sometido el material. Por ejemplo, el compuesto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$, cuando alcanza su temperatura crítica (55 K) la presencia de fonones es extremadamente débil. (Magaña S, 2012)

Estado Intermedio en superconductores Tipo I: Dentro de la tabla periódica, se cuenta con elementos metálicos que si sus temperaturas son suficientemente bajas se pueden convertir a superconductores, además la forma geométrica de la muestra

del material metálico afecta la presencia del estado superconductor y puede presentar un estado intermedio (Magaña S, 2012).

La forma en la que el campo magnético se distribuye en el interior de un cuerpo, depende de la geometría de la muestra, ya que el campo magnético en el interior va a ser más intenso que en su superficie exterior. Se puede aplicar un campo magnético externo H_a para alcanzar el valor crítico en su superficie, mientras que en su interior dicho valor ya habrá sido alcanzado, por el factor de desmagnetización, que depende de la forma, por ejemplo, en un cilindro aplicando el campo en su eje paralelo el factor n es igual a 0. Para el caso de un superconductor el $H_{int}=(H_a/1-n)$, con el fin de demostrar lo anterior. Entonces se deben tener valores de frontera para poder satisfacer el campo magnético, tanto para las regiones de estado normal y regiones de superconductor, por lo que se deduce que no hay una superficie que pueda satisfacer las condiciones del campo magnético con fronteras simples. Para que las fases en estado normal y superconductor coexistan una a lado de la otra en equilibrio, se propone en una configuración que cuente con zonas cilíndricas delgadas, en estado normal en existencia con una región superconductora, las líneas de campo magnético penetrarían la muestra por las regiones en estado normal, teniendo una energía libre del sistema menor a que si la muestra se encontrase en estado normal o superconductora. El resultado final es que por efectos estrictamente de la geométrica de la muestra se puede tener un estado intermedio (Magaña S, 2012).

Tipos de Acoplamiento débil y fuerte: La interacción electrón-fonón-electrón, es una aproximación del acoplamiento débil, que sucede cuando los fonones que se relacionan en la interacción electrón-fonón-electrón, no tienen la suficiente energía en comparación con las agitaciones térmicas de los electrones durante la temperatura crítica, obteniendo propiedades del superconductor mediante la teoría BSC, para los Tipo I, mediante el valor fijo de la temperatura crítica (Magaña S, 2012).

En algunos metales superconductores donde la aproximación de acoplamiento débil es malo, porque no se puede tener pronóstico de las propiedades que este adquiera,

tal es el caso de metales como el Plomo (Pb) y el Mercurio (Hg), esto quiere decir que no se puede predecir sus propiedades por medio de la Teoría BSC (par de Cooper), por lo que se dice que tienen un acoplamiento fuerte, que sucede cuando los fonones que intervienen durante la interacción atractiva electrón-fonón-electrón tienen mayor energía o son más energéticos que los demás, las propiedades se pueden obtener resolviendo las ecuaciones de Eliashberg, por la inclusión de interacciones realistas entre los electrones, fonones y el acoplamiento entre ellos, sin embargo son ecuaciones con desarrollos complejos, pero con resoluciones muy precisas, dando explicaciones de los resultados experimentales que no se pueden obtener mediante la Teoría BSC, para los Tipo II (Magaña S, 2012).

Estado Mixto: se presenta en los superconductores de Tipo II, donde las propiedades magnéticas son diferentes al tipo I, La característica principal de estos materiales recae en la presencia de una energía superficial negativa para fronteras que separan la parte que se encuentra en estado normal de la parte en estado superconductor en un material.

En la naturaleza existe gran variedad de materiales con energía superficial positiva, por lo que hay que invertir cierta cantidad de energía para formar una superficie en un material, tal es el caso de un metal, para crear una nueva superficie en él, como se hace al partirlo, es necesario invertir cierta cantidad de energía para lograrlo. Para el caso de los materiales cerámicos es conveniente que la energía sea negativa, porque disminuye su energía total permitiendo tener una frontera posiblemente más grande entre el estado normal y el estado superconductor, denominado estado mixto (Magaña S, 2012).

La configuración que tomaría el material sería tal que el área entre la parte normal y la parte superconductora sea más grande, siempre y cuando el material superconductor se distribuyera en un compuesto de polvo muy fino, de regiones normales y superconductoras con fronteras que sean paralelas al campo magnético aplicado (Magaña S, 2012).

En los temas anteriores, se mencionaba un estado intermedio para materiales del Tipo I, donde la forma geométrica de la muestra era importante por el factor de desmagnetización que debe ser diferente de cero, en el caso del estado mixto es exclusivo para materiales del Tipo II, que es una característica intrínseca y que aparece bajo cualquier forma geométrica del material cerámico o de asignarle un factor de desmagnetización igual a cero (Magaña S, 2012).

El estado mixto, es casi imperceptible a la vista común, por lo que representa una estructura muy fina con una periodicidad de menos de 10^{-5} cm (Magaña S, 2012).

El material cerámico superconductor, en estado mixto, al ser atravesado por finos cilindros en estado normal (Núcleos normales) que son paralelos al campo magnético aplicado a la muestra, además los núcleos quedan distribuidos en un arreglo periódico triangular. Es por ello que las propiedades del material en su estado mixto varía de una manera periódica con la posición, pero es un material diamagnético, el campo magnético que se le aplica se encuentra con la oposición de un campo magnético que se genera por corrientes superficiales que circulan alrededor del perímetro de la muestra, como se muestra en la Figura 2.6:

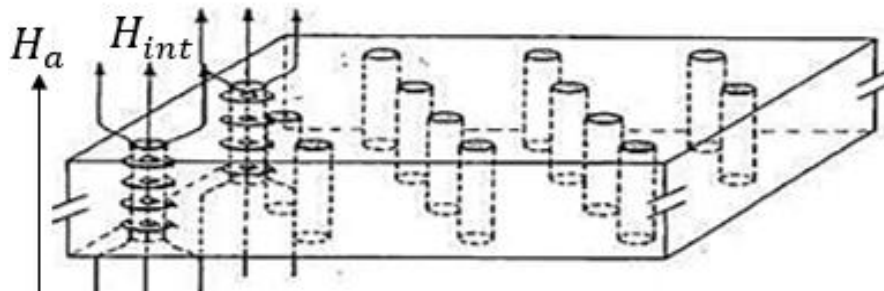


Figura 8.4. Estado mixto de un superconductor tipo II

Dentro de la estructura de los núcleos normales que están distribuidos, por el material; tienen un centro, donde el número de electrones tiende a cero, además hay un flujo magnético que atraviesa por dentro de los núcleos en la misma dirección que el flujo del campo que se le aplique. El flujo magnético que hay dentro de cada núcleo normal es generado por un vórtice de corriente constante que circula alrededor de él, con un sentido de rotación opuesto al de la corriente en el perímetro de la muestra, como se muestra en la Figura 2.7 (Magaña S, 2012).

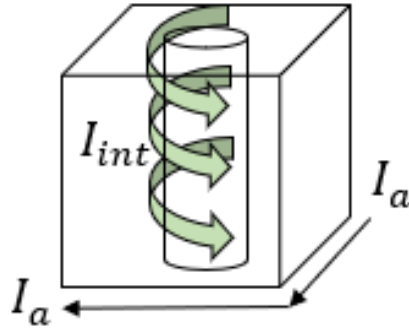


Figura 8.5. Vórtices de corrientes internas en los núcleos normales dentro del material superconductor

El flujo total que se genera en cada uno de los núcleos por medio de la corriente que contiene es igual a un flujón, siendo un porcentaje o cuanto de flujo magnético. (Un flujón tiene un valor de $h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb, 1 Weber = 1 tesla (T) \times 1 m²) (Magaña S, 2012).

Magnetización en el estado Mixto: Los superconductores del tipo II en estado mixto, al aplicar campos magnéticos H_a , por debajo del valor crítico H_{c1} , el material se comportaría como un superconductor tipo I, por lo tanto, el efecto Meissner (exclusión total del campo magnético en el interior de la muestra) existe en estas condiciones. Cuando el campo magnético aplicado alcanza el valor H_{c1} , la penetración del flujo magnético deja de ser cero, esto ocurre, por la formación de los núcleos normales que junto a sus vórtices permiten la penetración del flujo magnético dentro de la muestra (Magaña S, 2012).

Cuando la intensidad de los campos aplicados entre H_{c1} y H_{c2} , la cantidad de núcleos normales (vórtices) de la muestra hace que entre ellos mismos se repelen entre sí, a causa de las corrientes que circulan en ellos, que equivale a electroimanes normales con polaridades iguales. Conforme va aumentando la intensidad del campo magnético aplicado, los núcleos normales aumentan en número por unidad de área, por lo que aumenta el flujo magnético que penetra la muestra. Cuando los valores exceden valores H_{c2} , la muestra pasa a estado normal en su totalidad, como se muestra en la Figura 2.8, que describe el comportamiento de las curvas de magnetización, que tiende a ser negativa por el factor de susceptibilidad magnética, por ser un material diamagnético (Magaña S, 2012).

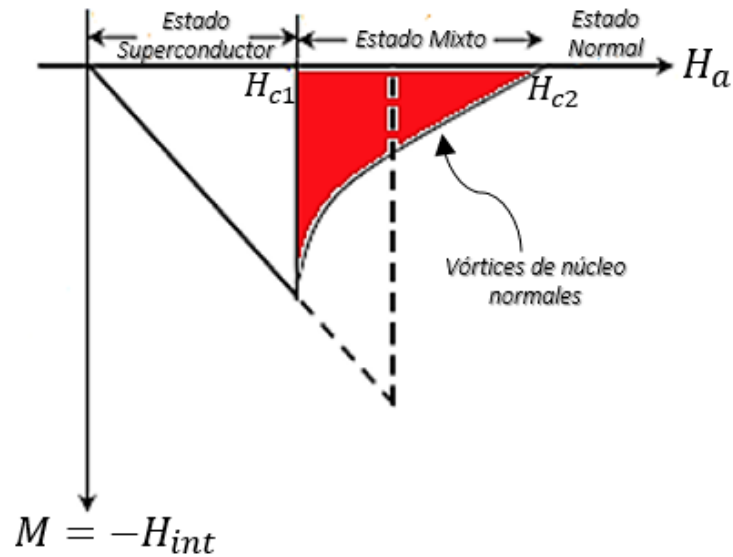


Figura 8.6. Magnetización de un superconductor Tipo II al aplicar un campo magnético

Histéresis en superconductores: Los ciclos de histéresis para los superconductores Tipo II se presentan cuando en la muestra se tienen defectos (impurezas, vacancias en la red cristalina, dislocaciones en la red). Los defectos estorban durante el desplazamiento de los vórtices, anclándolos y restringiendo su movimiento.

Se puede suponer un material superconductor en estado mixto que esté libre de defectos, los vórtices de la muestra podrán moverse muy fácilmente, al suprimir el campo magnético aplicado, los vórtices desaparecerán y la magnetización resulta reversible, por lo tanto, no existiría un ciclo de histéresis.

Por el contrario, si existen defectos en el material, al anclar los vórtices se restringe el movimiento de los mismos, que retrasan la entrada del flujo magnético y obstaculizan parcialmente su salida, ocasionando curvas de histéresis, como en un material ferromagnético, sin embargo, este ciclo difiere en sus direcciones, ya que es un material diamagnético, por lo cual el sentido del ciclo es inverso, como se muestra en la Figura 2.9.

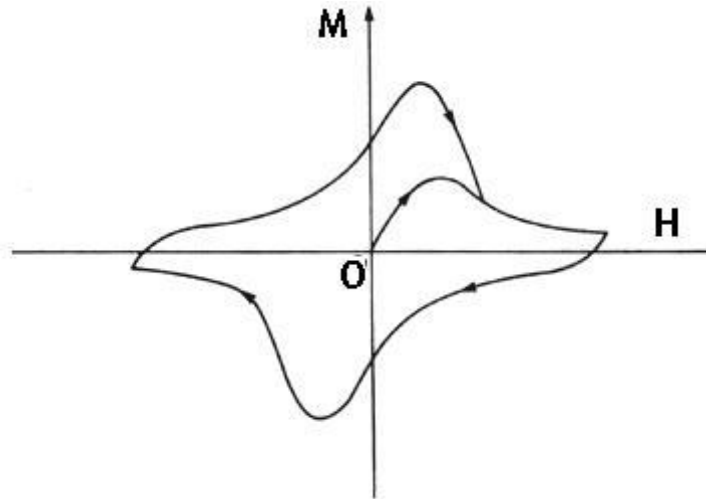


Figura 8.7. Ciclo de Histéresis por magnetización de un superconductor Tipo II (Magaña S, 2012)

Corrientes críticas para superconductores Tipo II: A la aplicación de un campo magnético, con una intensidad menor que la del campo magnético crítico inferior, un material de Tipo II se encuentra en un estado en el que se da completamente el efecto Meissner y se comporta como un superconductor Tipo I, que ocurre cuando el material es muy puro y con pocos defectos.

Para valores donde el campo magnético ronda entre H_{c1} y H_{c2} , la corriente crítica es muy pequeña pero distinta de cero, sin embargo, las muestras no son perfectas en la mayoría de los casos, por lo que la corriente crítica es bastante grande aun para campos magnéticos aplicados entre H_{c1} y H_{c2} , donde la corriente es mayor que en el caso de los superconductores del Tipo I (Magaña S, 2012).

La importancia de este valor de corriente crítica recae, en las aplicaciones donde la pureza del material es vital, donde los electroimanes superconductores deben soportar corrientes eléctricas muy altas y mantener su estado superconductor.

Efecto de proximidad: Este efecto se presenta en las propiedades superconductoras de las películas metálicas delgadas pueden ser afectadas por el contacto directo con otros metales, al tener capas delgadas de material superconductor depositadas sobre un metal en estado normal, podrían pasar la película al estado normal, a pesar de estas a una temperatura inferior a la temperatura crítica y en ausencia de un campo magnético. De igual forma si se tienen películas delgadas de un material en

estado normal depositadas sobre un material en estado superconductor, podrían pasar al estado superconductor.

Para comprender este efecto, es necesario distinguir entre el alcance de la interacción atractiva entre electrones y a la distancia de los electrones están correlacionadas en pares de Cooper (Magaña S, 2012).

El alcance de la interacción atractiva es muy corto (1 angstrom, del orden del tamaño de la celda unitaria en la red cristalina). La distancia de correlación para los pares de Cooper es del orden de 10^4 angstroms o 10^{-4} cm. Esta longitud grande para los pares de Cooper, permite que los pares puedan extenderse considerablemente dentro de una región en donde la interacción entre electrones no es atractiva. De esta manera, cuando una película delgada de material superconductor está en contacto con una película de material en estado normal, la formación de pares de Cooper puede extenderse a ambas capas (Magaña S, 2012).

Depositar películas delgadas a temperatura ambiente puede producir algo de difusión de un material entre el otro y la formación de aleaciones, si los materiales no se seleccionan adecuadamente. Si se depositan a temperatura bajas, las películas delgadas pueden presentar dificultad para determinar el espesor de las mismas (Magaña S, 2012).

Efecto de Proximidad Gigante: Este efecto menciona que, si se cuenta con una película metálica bastante gruesa, en estado normal se puede volver superconductora al estar en contacto con un material superconductor, siendo aproximadamente 100 veces más grandes al efecto de proximidad convencional (Magaña S, 2012)

Esto se relaciona, a las uniones tipo Josephson, donde para aplicaciones es más sencillo y económico para su fabricación. El efecto Josephson, es el fenómeno de la supercorriente, ya que al paso de los electrones en forma de corriente eléctrica causado por el efecto túnel entre dos superconductores separados, están separados por una capa de un material aislante o metálico no superconductor, que

en el caso común es de apenas unos cuantos nanómetros, sin embargo, puede ser mayor (M, 1996).

La corriente eléctrica en los superconductores, esta relaciona con los pares de Cooper, los cuales son capaces de atravesar la capa del material intermediario a causa del efecto túnel (Figura 2.10) (Magaña S, 2012).

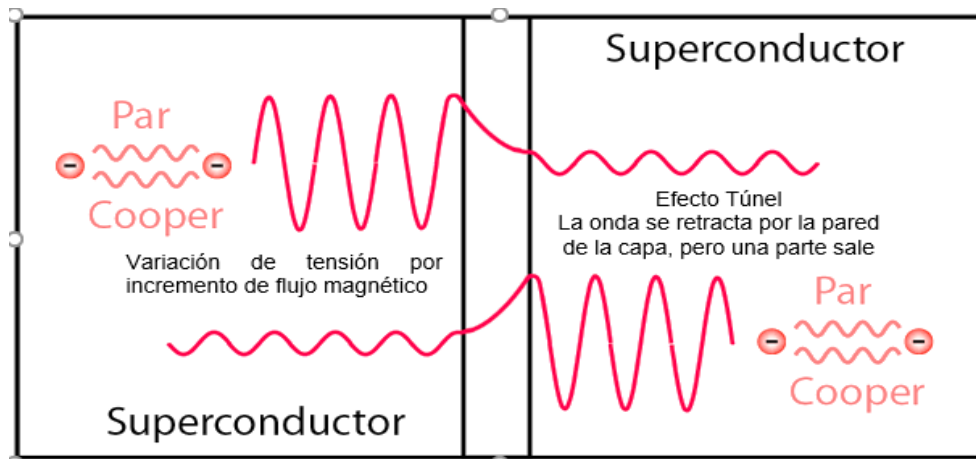


Figura 8.8. Efecto Josephson (Magaña S, 2012)

Si la energía de los pares de Cooper es menor a la barrera de potencial o lo que en este caso sería la capa aislante o metálica, entonces los pares de Cooper se reflejarían, pero podrían salir del otro lado, en menor cantidad, sin embargo, si la energía es mayor, puede existir también una cantidad de pares de Cooper que se reflejen, pero estos pasarían el túnel en mayor cantidad al otro superconductor

9 Bibliografía

M. Abbas, L. Abbas, and U. Iliev, Australian Journal of Basic and Applied Sciences (2015a).

M. Abbas, A. Abdulridha, A. Jassim, and F. Hashim, AIP Conference Proceedings **1968**, 030009 (2018a).

M. Abbas, A. Abdulridha, A. Jassim, and F. Hashim, 30009 (2018b).

M. Abbas, H. S. BAHEDH, and L. K. ABBAS, **2**, (2015b).

M. Abbas and A. Jassim, AIP Conference Proceedings **2372**, 090004 (2021).

M. M. Abbas, L. K. Abass, and U. Salman, Energy Procedia **18**, 215 (2012).

M. M. Abbas and A. R. Abdulridha, Energy Procedia **119**, 367 (2017a).

M. M. Abbas and A. R. Abdulridha, Energy Procedia **119**, 367 (2017b).

J. P. Adriaanse, (1992).

S. A. Agnihotry, R. H. Bhawalkar, and S. Chandra, Materials Letters **13**, 241 (1994).

R. P. Aloysius, P. Guruswamy, and U. Syamaprasad, Superconductor Science and Technology **18**, L23 (2005).

S. Altin, M. a. Aksan, and M. E. Yakinci, Solid State Sciences **13**, 879 (2011).

M. Anis-ur-Rehman and M. Mubeen, Synthetic Metals **162**, 1769 (2012).

C. P. Arora, *Thermodynamics* (Tata McGraw-Hill Pub, 2001).

H. Azhan, K. Azman, and S. Y. S. Yusainee, Solid State Science and Technology **17**, 215 (2009).

H. Bagiah, S. A. Halim, S. Chen, K. Lim, and M. Awang Kechik, Sains Malays **45**, 643 (2016).

J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Physical Review **108**, 1175 (1957).

- K. Behnia, *Science* (1979) **355**, 26 (2017).
- Ö. Bilgili, *Journal of Low Temperature Physics* 2021 204:5 **204**, 223 (2021).
- W. Buckel and R. Kleiner, 475 (2004).
- R. Cabassi, D. Delmonte, M. M. Abbas, A. R. Abdulridha, and E. Gilioli, *Crystals* 2020, Vol. 10, Page 462 **10**, 462 (2020).
- W. D. Callister, *Introducción a La Ciencia e Ingeniería de Los Materiales*, 2da. (Editorial Reverté, Utah, 1995).
- D. a Cardwell and D. S. Ginley, *Handbook of Superconducting Materials Edited By*, 1st ed. (Institute of Physics Publishing, London, UK, 2003).
- S. Celebi, A. I. Malik, and S. A. Halim, *Journal of Alloys and Compounds* **337**, 237 (2002a).
- S. Celebi, A. I. Malik, and S. A. Halim, *Journal of Alloys and Compounds* **337**, 237 (2002b).
- A. Charnukha, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 253203 (2014).
- N. B. Colthup and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd editio (Academic Press Limited, San Diego, CA., 1990).
- A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* 2015 525:7567 **525**, 73 (2015).
- R. P. (Richard P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *Fisica*. (Prentice-Hall, Mexico [Etc], 2000).
- Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner, *Reviews of Modern Physics* **79**, 353 (2007).
- K. Fosshiem, *Superconductivity: Discoveries and Discoverers* 9 (2013).

- V. Gayathri, N. R. Ravindran, T. G. Kumary, R. Pandian, and A. Mani, AIP Conference Proceedings **2115**, 030494 (2019).
- L. P. Gor'kov, Journal of Experimental and Theoretical Physics **36**, 1918 (1959).
- M. Haruta, E. Kume, and S. Sakai, Superconductor Science and Technology **22**, 125004 (2009a).
- M. Haruta, E. Kume, and S. Sakai, Superconductor Science and Technology **22**, 125004 (2009b).
- G. Y. Hermiz, M. H. Suhail, and S. M. Shakouli, Energy Procedia **36**, 881 (2013).
- M. Holiastou, N. Poulakis, D. Palles, E. Liarokapis, D. Niarchos, U. Frey, and H. Adrian, Physica C: Superconductivity **282–287**, 583 (1997a).
- M. Holiastou, N. Poulakis, D. Palles, E. Liarokapis, D. Niarchos, U. Frey, and H. Adrian, Physica C: Superconductivity **282–287**, 583 (1997b).
- R. E. Hummel, Electronic Properties of Materials (2011).
- P. v. Huong, R. Cavagnat, A. L. Verma, K. Kitahama, T. Kawai, M. Lahaye, and E. Marquestaut, Journal of Alloys and Compounds **195**, 133 (1993).
- T. A. I. Vanderah, *Chemistry of Superconductor Materials Preparation, Chemistry, Characterization and Theory*, (USA: NOYES PUBLICATIONS., 1991).
- A. Ishii and T. Hatano, Physica C: Superconductivity **340**, 173 (2000).
- R. A. Ismail, N. Hasan, and S. S. Shaker, (n.d.).
- T. Jacobs, Unraveling the Cuprate Superconductor Phase Diagram Intrinsic Tunneling Spectroscopy and Electrical Doping, Department of Physics, Stockholm University, 2016.
- A. N. Jannah, S. A. Halim, and H. Abdullah, Journal of Applied Sciences **9**, 2190 (2009).

- A. Jassim and M. Abbas, AIP Conference Proceedings **2372**, 190001 (2021a).
- A. Jassim and M. Abbas, AIP Conference Proceedings **2372**, 190001 (2021b).
- A. K. Jassim, M. M. Abbas, and A. A. Hussien, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **757**, 012066 (2020).
- M. Kakihana, M. Osada, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, and M. Yoshimura, Physical Review B **53**, 11796 (1996).
- Karl-Heinz Bennemann and John B. Ketterson, *Superconductivity* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008).
- R.-K. Ko, O.-J. Kwon, K.-J. Song, D. Ahmad, C. Park, J.-H. Lee, S.-S. An, N.-J. Lee, S.-S. Oh, and Y.-C. Kim, IEEE Transactions on Applied Superconductivity **17**, 3545 (2007).
- P. J. Kung, X. D. Wu, R. E. Muenchausen, K. v. Salazar, S. R. Foltyn, D. E. Peterson, and A. R. Garcia, Journal of Materials Research 1993 8:9 **8**, 2162 (1993).
- J. Kurian, K. V. O. Nair, P. K. Sajith, A. M. John, and J. Koshy, Applied Superconductivity **6**, 259 (1998).
- A. H. Li, M. Ionescu, H. K. Liu, T. Silver, X. L. Wang, and S. X. Dou, IEEE Transactions on Applied Superconductivity **15**, 3046 (2005).
- M. Limonov, S. Lee, S. Tajima, and A. Yamanaka, Physical Review B **66**, 054509 (2002a).
- M. Limonov, S. Lee, S. Tajima, and A. Yamanaka, Physical Review B **66**, 054509 (2002b).
- F. , London, H. , London, and F. A. Lindemann, Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences **149**, 71 (1935).
- J. M. J. López, Estudio y Aplicación Del Material Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ En La Conversión de Energía Mecánica a Eléctrica , 2021.

K. M, O. M, K. M, B. L, M. H, Y. H, Y. M, and Y. M, Phys Rev B Condens Matter **53**, 11796 (1996).

X. Ma, Q. Hao, G. Liu, H. Zheng, X. Xu, G. Jiao, S. Zhang, C. Li, and Z. Pingxiang, Materials Letters **162**, 5 (2016a).

X. Ma, Q. Hao, G. Liu, H. Zheng, X. Xu, G. Jiao, S. Zhang, C. Li, and P. Zhang, Materials Letters **Complete**, 5 (2016b).

L. Fernando. Magaña Solís, *Los Superconductores*, 4ta. Edicion (Fondo De Cultura Economica, 2012, 2012).

de Moure F. FJ, *Sintesis y Caracterización de Semiconductores Para Aplicaciones Fotovoltaicas Basadas En CdTe*, 2011.

N. T. Mua, A. Sundaresan, N. K. Man, and D. D. Dung, Bulletin of Materials Science 2014 37:1 **37**, 19 (2014).

O. Nane, B. Özçelik, and D. Abukay, Ceramics International **42**, 5778 (2016).

A. V. Narlikar and R. Hott, *Materials Aspects of High-Temperature Superconductors for Applications* (2003).

S. F. Oboudi, M. Q. Mustafa, S. F. Oboudi, and M. Q. Mustafa, Advances in Nanoparticles **5**, 75 (2016a).

S. F. Oboudi, M. Q. Mustafa, S. F. Oboudi, and M. Q. Mustafa, Advances in Nanoparticles **5**, 75 (2016b).

S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Elsaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Nature 2000 403:6771 **403**, 746 (2000).

V. G. Prabitha, A. Biju, R. G. A. Kumar, P. M. Sarun, R. P. Aloysius, and U. Syamaprasad, Physica C: Superconductivity **433**, 28 (2005).

O. Prakash, A. Kumar, A. Thamizhavel, and S. Ramakrishnan, Science (1979) **355**, (2017).

J. G. Quiñones G., Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Aleación $\text{Si}_{1-x}\text{YGexCy}$ Depositadas Mediante Ablación Láser, 2008.

V. Ríos M., Procesamiento Por Ablación Láser y Caracterización de Películas Superconductoras Base-Bi, 2011.

T. Roch, M. Gregor, S. Volkov, M. Čaplovičová, L. Satrapinsky, and A. Plecenik, *Applied Surface Science* **551**, 149333 (2021).

M. Romero-Sánchez, T. Sánchez-Mera, J. Santos-Cruz, C. E. Pérez-García, M. de la L. Olvera, C. R. Santillán-Rodríguez, J. Matutes-Aquino, G. Contreras-Puente, and F. de Moure-Flores, *Ceramics International* (2022).

A. Rutt, Th. Schneider, L. Kirchhoff, F. Hofacker, A. Hessler, O. Svistunova, V. Kruglov, R. Dietrich, and A. Usoskin, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **26**, 1 (2016).

T. M. Sánchez M, Fabricación de Superconductor de Alta Temperatura BSCCO Dopado Con Pb y Sb Por Reacción En Estado Sólido, 2016.

N. Singh, *Physica C: Superconductivity and Its Applications* **580**, (2020).

P. David. Sulca C, Determinación Del Campo Magnético Generado Por Una Supercorriente En Un Arillo Superconductor de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$, 2016.

J. Taghipour, H. Abbasi, and H. Sedghi, *Physica B: Condensed Matter* **405**, 1349 (2010).

C. Terzioglu, M. Yilmazlar, O. Ozturk, and E. Yanmaz, *Physica C: Superconductivity and Its Applications* **423**, 119 (2005).

C. Thomsen and G. Kaczmarczyk, *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (2006).

J. C. de Vero, G. R. S. Blanca, J. R. Vitug, W. O. Garcia, and R. v. Sarmago, 2010 OSA-IEEE-COS Advances in Optoelectronics and Micro/Nano-Optics, AOM 2010 (2010a).

J. C. de Vero, G. R. S. Blanca, J. R. Vitug, W. O. Garcia, and R. v. Sarmago, *Physica C: Superconductivity* **471**, 378 (2011).

J. C. de Vero, J. L. F. Gabayno, W. O. Garcia, and R. v. Sarmago, *Physica C: Superconductivity* **470**, 149 (2010b).

G. Vincini, K. Tanaka, T. Adachi, L. Sobirey, S. Miyasaka, S. Tajima, S. Adachi, N. Sasaki, and T. Watanabe, *Physical Review B* **98**, 144503 (2018).

F. Wang and D. H. Lee, *Science* (1979) **332**, 200 (2011).

G. V. M. Williams, D. M. Pooke, D. J. Pringle, H. J. Trodahl, J. L. Tallon, J. Quilty, N. Malde, J. L. Macmanus-Driscoll, A. Crossley, and L. F. Cohen, *Physical Review B* **62**, 1379 (2000).

G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1**, 22 (1953).

X. T. Xu, J. K. Liang, S. S. Xie, G. C. Che, X. Y. Shao, Z. G. Duan, and C. G. Cui, *Solid State Communications* **63**, 649 (1987).

C. Yelpo, S. Favre, and D. Ariosa, *Materials Chemistry and Physics* **239**, 122020 (2020a).

C. Yelpo, S. Favre, and D. Ariosa, *Materials Chemistry and Physics* **239**, 122020 (2020b).