

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE LA
IMPUREZA MAGNÉTICA,
Pr, EN MgB₂**

Por

Elluz Pacheco Cabrera

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requerimientos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

En

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO DE MAYAGÜEZ
2015

Aprobado por:

Yong-Jihn kim, Ph.D
Presidente de Comité Graduado

Fecha:

Dorial Castellanos, Ph.D
Miembro de Comité Graduado

Fecha:

Henri Radovan, Ph.D
Miembro de Comité Graduado

Fecha:

Omar Colón Reyes, Ph. D.
Representante de Estudios Graduados

Fecha:

Rafael A. Ramos, Ph. D.
Director de Departamento de Física

Fecha:

ABSTRACT

This paper consists of an experimental study of the effect of magnetic and non-magnetic impurities in a superconductor MgB_2 polycrystalline sample. There are many researches that explain that MgB_2 can be easily prepared by the technique PIT. Likewise, there are investigations in which they observed how the magnetic and non-magnetic impurities in doped MgB_2 increase their superconducting properties; these studies were performed only with magnetic impurities or only with non-magnetic impurities. But thanks to research conducted by Dr Yong-Jihn Kim, was achieved mixing both the magnetic and non-magnetic impurities in MgB_2 , their superconducting properties improved. Based in this motivation we started preparing samples of $\text{Mg}_{0.88}\text{B}_2\text{Pr}_{0.05}\text{Zn}_{0.07}$ and $\text{Mg}_{0.90}\text{B}_2\text{Pr}_{0.05}\text{Al}_{0.05}$ by liquid sintering. We fabricated samples with technique "powder in tube" (PIT), using stainless steel tubes. Structural analysis by X-ray diffraction (XRD) indicating the presence of the main phase which is the MgB_2 and small peaks in a smaller proportion of MgO . The electrical characterization, R-T, shows a variation in the width of the critical temperature (T_c). These results successfully complete the first phase of the experimental study of the effect of magnetic and non-magnetic impurities.

RESUMEN

El presente trabajo consiste en un estudio experimental del efecto de impurezas magnéticas y no magnéticas en una muestra policristalina del superconductor MgB_2 . Existen muchas investigaciones en las que explican que el MgB_2 , puede ser fácilmente preparado mediante la técnica PIT. Así mismo existen investigaciones en las que observaron cómo es que las impurezas magnéticas y no magnéticas dopadas en MgB_2 aumentan sus propiedades superconductoras, estas investigaciones se realizaron solo con impurezas magnéticas o solo con impurezas no magnéticas. Pero, gracias a la investigación realizada por el Dr. Yong-Jihn Kim se logró demostrar que mezclando ambas, impurezas magnéticas y no magnéticas en MgB_2 mejoraban mucho más sus propiedades superconductoras. Con esta motivación empezamos a fabricar $\text{Mg}_{0.88}\text{B}_2\text{Pr}_{0.05}\text{Zn}_{0.07}$ y $\text{Mg}_{0.90}\text{B}_2\text{Pr}_{0.05}\text{Al}_{0.05}$ por medio de sinterización líquida. Fabricamos muestras a partir de la técnica “*Powder-in-Tube*” (PIT), usando tubos de acero inoxidable. El análisis estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX) indica la presencia de la fase principal que es el MgB_2 y pequeños picos en una menor proporción de MgO . La caracterización eléctrica, R-T, muestra una variación en el ancho de la temperatura crítica (T_c). A partir de estos resultados se concluyó satisfactoriamente la primera fase del estudio experimental del efecto de impurezas magnéticas y no magnéticas.

A Dios que siempre está conmigo.

A mis padres Edwin y Eufemia, mi abuelo Bautista, mis queridos hermanos

Nayruth, Blanca e Irwin por todo su apoyo, confianza y paciencia.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Puerto Rico-Recinto de Mayagüez y al Departamento de Física.

Al Dr. Yong -Jihn Kim por aceptar ser mi consejero y toda su colaboración en la culminación de esta tesis.

Al Dr. Henri Radovan por toda su ayuda y paciencia en la redacción.

Al Dr, Dorial Castellanos por formar parte del comité graduado.

AFAMaC Ciencias por su gran apoyo y colaboración en todo momento.

A mis amigos Soraya, Carlos, Milida y Oscar que con su ayuda y apoyo moral me impulsaron a concluirla.

A la familia Jacobson Flores por hacerme sentir parte de ella y su valioso apoyo.

A todos mis compañeros y amigos con quienes compartí muchas emociones durante mis estudios de la maestría. A todas las maravillosas personas que conocí en esta hermosa parte de la isla del encanto, por su gran apoyo moral.

TABLA DE CONTENIDOS

ABSTRACT	ii
RESUMEN	iii
AGRADECIMIENTOS	v
TABLA DE CONTENIDOS	vi
LISTA DE TABLAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
GLOSARIO DE TERMINOS	xx
CAPITULO I.....	1
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 Información General.....	1
CAPITULO II.....	4
2. SUPERCONDUCTIVIDAD	4
2.1 ¿Qué es superconductividad?	4
2.2 Historia de la superconductividad	5
2.3 Materiales Superconductores.....	16
2.3.1 Según su comportamiento físico	16
2.3.1.1 Superconductores Tipo I.....	17
2.3.1.2 Superconductores Tipo II	17
2.3.2 Según la teoría que los explica	18
2.3.2.1 Superconductores Convencionales	18

2.3.2.2 Superconductores No-Convencionales.....	18
2.3.3 Según la temperatura crítica	19
2.3.3.1 Superconductores de baja temperatura (SBT).....	19
2.3.3.2 Superconductores de alta temperatura (SAT).....	19
2.3.4 Según el material	20
2.3.4.1 Elementos puros	20
2.3.4.2 Aleaciones	20
2.3.4.3 Superconductores orgánicos	20
2.3.4.4 Cerámicas	21
2.4. Teorías básicas de la Superconductividad.....	21
2.4. 1. Teoría de London.....	21
2.4.2. Teoría de Ginzburg-Landau.....	23
2.4.3. Teoría de BCS	25
2.4.1. Estado base BCS.....	28
2.4.2. Pares de Cooper	29
2.5. Superconductores Tipo I y Tipo II	32
2.5.1. ¿Cuándo un superconductor es de tipo I ó tipo II?	32
2.5.2. Superconductores tipo II.....	36
2.5.2.1. Vórtices en superconductores tipo II.....	41
2.5.2.1.1. Estado de vórtices	41
2.5.2.1.2. Red de Vórtices de Abrikosov.....	43
2.6. Propiedades de Estado Superconductor.....	46

2.6.1. Aspectos teóricos	46
2.6.1.1 Resistividad eléctrica cero en DC:.....	46
2.6.1.2 Diamagnetismo perfecto:.....	47
2.6.2. Vórtices propiedades de anclaje	47
2.6.3. Constante de acoplamiento electrón-fonón- λ	52
2.6.4. Brecha superconductora	52
2.6.5. Longitudes características de la teoría de Ginzburg –Landau	55
2.6.5.1. Longitud de coherencia – ξ	55
2.6.5.2. Longitud de penetración de London – λ	56
2.6.5.3. Parámetro de Ginzburg-Landau – $\kappa(T)$	57
2.6.6. Corriente crítica- J_c	58
2.6.6.1. Dependencia de $J_c(T)$ y $J_c(H)$	58
2.6.6.1.1. Dependencia de $J_c(T)$	58
2.6.6.1.2 Dependencia de $J_c(H)$	60
2.7. Superconductores duros.....	61
2.7.1. “Flux Flow” (FF).....	64
2.7.2. “Flux Creep” (FC)	65
2.8. Aplicaciones de la Superconductividad.....	67
CAPITULO III	70
3. EL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR MgB_2 E IMPUREZAS MAGNÉTICAS Y NO MAGNÉTICAS	70
3.1. El compuesto MgB_2	70

3.1.1. Descripción general	70
3.1.2. Propiedades electrónicas y estructurales	73
3.1.2.1. Estructura cristalina	73
3.1.2.2. Estructura electrónica	74
3.1.2.3. Superconductividad de doble brecha	77
3.1.3. Propiedades superconductoras de MgB ₂	81
3.1.3.1. Densidad de corriente crítica J _c	81
3.1.3.2. Algunos métodos para aumentar J _c (H) en MgB ₂	82
3.1.3.3. Campo crítico superior H _{c2}	83
3.1.3.4. Campo crítico inferior H _{c1}	84
3.1.3.5. Campo de irreversibilidad H _{irr} (T).....	84
3.1.3.6. Temperatura crítica T _c	86
3.2. Impurezas magnéticas y no magnéticas. Elementos de tierras raras.	88
3.2.1. Impurezas magnéticas.....	88
3.2.2. Impurezas o trastornos no magnéticos.....	89
3.2.3. Algunos elementos de Tierras Raras	90
3.2.3.1 Praseodimio:	92
3.2.4. Influencia de las impurezas magnéticas y de los trastornos no magnéticos .	94
3.3. Trabajos previos	100
3.3.1. En MgB ₂	100
3.3.2. En Impurezas magnéticas y no magnéticas	103
CAPITULO IV	105

4. MÉTODO EXPERIMENTAL	105
4.1. Introducción.....	105
4.2. Materiales de partida	105
4.2.1 Boro	106
4.2.2 Magnesio	106
4.2.3. Praseodimio	107
4.2.4. Aluminio.....	107
4.2.5. Zinc.....	108
4.2.6. Tolueno.....	109
4.3. Instrumentos	109
4.3.1. Fabricación de las muestras.....	110
4.3.1.1. Balanza	110
4.3.1.2. Molino “Ball milling Machine”.....	110
4.3.1.3. Prensas hidráulicas	111
4.3.1.4. Hornos	112
4.3.2. Caracterización de las muestras.....	114
4.3.2.1. Microscopio electrónico de barrido	114
4.3.2.2. Difractómetro de Rayos X.....	117
4.2.3.2. Equipo para caracterización eléctrica	120
4.4. Diseño experimental.....	124
4.4.1. Técnica Powder-in-Tube (PIT).....	124
4.4.2. Sinterización	126

4.4.3. Recocido	128
4.4.4. Detalles experimentales.....	130
4.4.4.1. Preparación del Boro (B1) y Nanoboro(B2).....	130
4.4.4.2. Preparación de $MgB_2 Pr_x Zn_y$ (T1):.....	131
4.4.4.2. Preparación de $MgB_2 Pr_x Al_y$ (T2)	132
CAPITULO V	134
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	134
5.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) (SEM-siglas en ingles).....	136
5.1.1. Muestra T1: $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$	137
5.1.2. Muestra T2: $Mg_{0.90}B_2Pr_{0.05}Al_{0.05}$	139
5.2. Difracción de Rayos X (DRX) (XRD-siglas en ingles)	141
5.2.1. Muestra T1: $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$	143
5.2.1. Muestra T2: $Mg_{0.90}B_2Pr_{0.05}Al_{0.05}$	145
5.3. Medidas eléctricas R-T	148
5.3.1. Muestra T1: $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$	149
5.3.1. Muestra T2: $Mg_{0.90}B_2Pr_{0.05}Al_{0.05}$	150
CONCLUSIONES.....	152
FUTUROS TRABAJOS.....	154
BIBLIOGRAFIA	155

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1: Síntesis de la historia de la Superconductividad.....	15
Tabla 2-2: Diferencias entre superconductor tipo I y tipo II.....	35
Tabla 3-1: Densidades de corriente críticas para diferentes tipos de muestras de MgB_2 a una $T=5$ K y $H=4$ T [105].....	81
Tabla 3-2: Lista de parámetros del superconductor MgB_2 [105].	87
Tabla 4-1: Características del polvo de boro y nanoboro.....	106
Tabla 4-2: Características del polvo de magnesio.	107
Tabla 4-3: Características del polvo de praseodimio.....	107
Tabla 4-4:Características del polvo de aluminio.	108
Tabla 4-5: Características del polvo de Zinc.	108
Tabla 4-6:Características del Tolueno.....	109
Tabla 5-1: Valores de los parámetros y volumen de celda unitaria de MgB_2 en las muestras $T1$ y $T2$	142
Tabla 5-2: Tabla con la cantidad de picos encontrados de MgB_2 , de $T1$, indicando su ángulo de incidencia, distancia de pico junto a sus índices de Miller.	144
Tabla 5-3: Tabla con la cantidad de picos encontrados de MgB_2 , indicando su ángulo de incidencia, distancia del pico a sus índices de Miller, de $T2$	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Líneas de Campo Magnético en un Superconductor [34]	4
Figura 2-2: Kamerlingh Onnes (sentado, a la izquierda junto a Van der Waals). Premio Nobel en 1913 por el descubrimiento de la Superconductividad. [2].	6
Figura 2-3: Diagrama Resistencia -temperatura del Mercurio medido por Holst en 1911. La ordenada es la resistencia en Ohms y la abscisa es la temperatura en Kelvin[1],[2]. .	8
Figura 2-4: Dependencia con la temperatura de la resistencia en una película epitaxial de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ que muestra un T_c de 91 K El recuadro interior muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la misma muestra mostrando el efecto [16].	14
Figura 2-5: Bardeen, Cooper y Schrieffer [166].	26
Figura 2-6: (a) Probabilidad de ocupación de orbitales con energía cinética ϵ . (b) Estado base BCS y banda de energía E_g [23].	29
Figura 2-7: Formación de un par de Cooper a temperatura por debajo de T_c . La longitud de coherencia, es decir, la distancia entre los electrones apareados, se indica por el diámetro de la circunferencia de trazos. Los iones de la red están representados por los puntos signos (+) (color amarillo), mientras que los electrones y sus velocidades se representan con los puntos rojos con flechas [24].	30
Figura 2-8: (a) Una red no distorsionada. (b) La elasticidad de la red permite a los iones cargados positivamente cierta libertad de movimiento en torno a sus posiciones de equilibrio. Un electrón móvil hace que los iones se muevan cerca uno de otro, presentando una región de carga positiva mayor que atraerá un segundo electrón. Este efecto se muestra para una red única plana [24].	31
Figura 2-9: Magnetización en función del campo magnético aplicado para superconductores tipo I y tipo II [23].	32

Figura 2-10: Dependencia de las características de un superconductor semiinfinito en función del parámetro de GL [35].	33
Figura 2-11: Superconductor tipo II [36].	37
Figura 2-12: Diagrama de fase de un superconductor tipo II [36].	38
Figura 2-13: Formación de vórtices o fluxoides en un bloque de material superconductor tipo II [24].	39
Figura 2-14: Distribución de las líneas de campo debido al anclaje [36].	40
Figura 2-15: Representación de un vórtice aislado: Zona central del vórtice donde el material y los electrones se encuentran en estado normal: la densidad de electrones superconductores n_s , se anula en el núcleo del vórtice [32].	44
Figura 2-16: Diagrama del comportamiento bajo un campo magnético de un conductor perfecto (izquierda) y un superconductor (derecha). En la transición de un metal normal a conductor perfecto (un hipotético material con resistencia nula), la derivada del campo magnético con respecto al tiempo es cero ($dH/dt = 0$), por lo que el valor del campo en su interior va a ser igual al valor del campo externo justo antes de su transición. En un superconductor, por debajo de la transición, el campo magnético siempre es cero en su interior ($H=0$) de forma que un campo externo no nulo va a ser expulsado. A esta respuesta del superconductor se le conoce como efecto Meissner [39].	48
Figura 2-17: Comportamiento característico $E(J)$ en HTS y LTS. [40]. Los puntos revelan tensiones “flujo de arrastre (flux-creep)” – el movimiento creado por el vórtice activado térmicamente.	50
Figura 2-18: Esquema característico $V(I)$ para un típico alambre superconductor [41].	51
Figura 2-19: Calor específico electrónico a bajas temperaturas del aluminio en el estado normal C_n y en el estado superconductor (en el campo nulo), C_s [46]. (Gráfico no está a escala).	54

Figura 2-20: a) Movimiento de los vórtices debido a la fuerza de Lorentz en un superconductor que transporta una corriente en presencia de un campo magnético.	63
Figura 2-21: Energía de los vórtices V_s vs posición en los centros de anclaje. (a) Estado donde $J_t \ll J_c$, U es la energía de activación para el desanclaje de los vórtices. (b) Estado crítico $J_t = J_c$ (c) $J_t > J_c$ FF. [55]	65
Figura 2-22: Gran Colisionador de Hadrones. Acelerador de protones del CERN (Ginebra) que consta de 1232 imanes superconductores de 8.3 Teslas emitidos a 2K a lo largo de 27 km.[59]	69
Figura 3-1: Superconductividad de diboruro de magnesio por debajo de 40 K, la temperatura depende de la resistividad eléctrica ρ . Se observa el reemplazo que se hizo de Boro 10 con Boro 11 y se observa la reducción que ocurre alrededor de 1 K en su temperatura de transición [60].	71
Figura 3-2: Estructura cristalina hexagonal de MgB_2 con gripo espacial P6/mm [18]. .	73
Figura 3-3: Estructura de MgB_2 evidenciando la localización de los átomos de magnesio [58].	74
Figura 3-4: Estados ligantes σ originados a partir de las órbitas p_x y p_y del boro [68]...	75
Figura 3-5: Un estado ligante π originados a partir de las órbitas p_z del boro [68].....	75
Figura 3-6: Los átomos de boro forman una red bidimensional de las bandas de σ y una red tridimensional de las bandas de π ; las dos redes producen bandas correspondientes de estados electrónicos. Aquí se muestra un contorno de densidad de carga constante. La red hexagonal de oro está asociada con las bandas σ , mientras que los seis pares de lóbulos verdes por encima y por debajo del plano de boro están asociados con las bandas π . La densidad de carga de la banda π se extiende tanto en las direcciones paralelas y perpendiculares para formar estados de conducción en 3D [71].....	76

Figura 3-7: Modos de vibración E_{2g} (indicado por flechas) en el plano de los átomos de B y bandas σ (verde) [38].	78
Figura 3-8: (a) Superficie de Fermi de MgB_2 [68],	79
Figura 3-9: Brechas superconductoras de MgB_2 en función a la temperatura [77].	80
Figura 3-10: Diagrama de fase $H(T)$ de un superconductor tipo II [102].	85
Figura 3-11: Descubrimiento de los elementos de tierras raras [115].	90
Figura 3-12: Elementos de tierras raras con sus estados de oxidación [115] (modificado).	91
Figura 3-13: Estructura cristalina del Praseodimio [116].	93
Figura 3-14: Temperaturas críticas de compuestos LaR (R: tierra rara al 1%), la línea punteada es una guía punteada para el ojo [125].	97
Figura 4-1: Balanza analítica.	110
Figura 4-2: “Ball Milling Machine”: (a) “Jar grinder”, (b) Bolas de tungsteno y (c) “Milling machine” que consta de dos ejes que originan el movimiento.	111
Figura 4-3: Prensa hidráulica de 150 toneladas, Tucker.	112
Figura 4-4: Horno amortiguador programable.	113
Figura 4-5: Horno de vacío.	114
Figura 4-6: Esquema del microscopio electrónico de barrido (modificado) [142].	116
Figura 4-7: Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del Departamento de Biología-UPRM.	117
Figura 4-8: Difracción de Rayos X por los planos de un cristal [143].	119
Figura 4-9: Difractómetro de Rayos X (DRX) del Departamento de Geología-UPRM.	120
Figura 4-10: Esquema general del montaje de equipo de caracterización eléctrica (modificado de [145]).	122

Figura 4-11: Esquema del equipo de caracterización eléctrica.	123
Figura 4-12: Esquema de PIT.....	125
Figura 4-13: Esquema del cambio de la microestructura durante la fase de sinterización líquida, comienza con la mezcla de polvos y poros entre las partículas. Durante el calentamiento las partículas se sinterizan, pero se forma una masa fundida y se extiende, los granos sólidos se reordenan. Finalmente, la densificación se acompaña de engrosamiento [147].	127
Figura 4-14: Temperatura en función al tiempo programado. Donde se muestra la temperatura prevista hasta ~ 900 °C, esta se mantendrá por horas aproximadamente, luego se tiene la estimación de la tasa de enfriamiento hasta alcanzar casi su temperatura ambiente.	129
Figura 4-15: Esquema de la preparación del boro y nanoboro.....	130
Figura 4-16: Esquema del procedimiento experimental final.	133
Figura 5-1: La técnica de PIT se utiliz162 para la fabricación de muestras. (a) Muestra obtenida. (b) Pequeña pieza de la muestra MgB ₂ pelada del tubo de acero inoxidable.	135
Figura 5-2:(a) Imagen del SEM, de la muestra T1, a una resolución de 100µm, magnificación 100X y en un voltaje de aceleración de 25kV.	137
Figura 5-3: (a) Imagen del SEM, de la muestra T2, a una resolución de 10µm, magnificación 2000X y en un voltaje de aceleración de 25kV.	139
Figura 5-4: Patrón de difracción de la muestra T1.	143
Figura 5-5: Patrón de difracción de la muestra T2.	145
Figura 5-6: Esquema de conexión de los 4 contactos eléctricos.	148
Figura 5-7: La temperature en función de la resistencia para T1, muestra sinterizada a 900°C.....	149

Figura 5-8: La temperatura en función de la resistencia para T2, la muestra fue sinterizada a 900 °C..... 150

GLOSARIO DE TERMINOS

GL	Parámetro de Ginzburg-Landau
SAT	Superconductores de Baja Temperatura
SBT	Superconductores de Baja Temperatura
λ	Constante de acoplamiento electrón-fonón
k_B	Constante de Boltzman
ξ	Longitud de coherencia
V_F	Velocidad de Fermi
\hbar	Constante de Planck reducido
$\Delta(0)$	Brecha de energía T=0K
λ_L	Longitud de penetración de London
m_c	Masa de pares de Cooper
η_c	Densidad de pares de Cooper
q_c	Carga de pares de Cooper (2e-)
$\kappa(T)$	Parámetro de Ginzburg-Landau
J_c	Corriente crítica
FF	Flux flow
FC	Flux creep
hcp	Hexagonal close package
T_c	Temperature crítica
PIT	Powder-in-tube
SS	Stainless Steel
ZFC	Zerp-Field-Cooled

CAPITULO I

1. INTRODUCCION

1.1 Información General

La superconductividad está llena de sorpresas y lo que nadie duda es que lo seguirá dándolo. Al principio se creyó que la superconductividad era un fenómeno termodinámico, pero en la actualidad se le considera un fenómeno cuántico.

En la primavera de 1911, Kamerling Onnes logró licuar el Helio[1], después se dedicó al estudio de las propiedades de los materiales a bajas temperaturas, eligiendo el mercurio por ser fácil de purificar, cuando midió la resistencia eléctrica en función a la temperatura, lo que encontró fue algo inesperado. Ni se hacía infinita como pensaba Lord Kelvin, ni constante como decía Matthiessen, ni tendía a cero como postulaba Dewar. Kamerlingh descubrió que la resistencia eléctrica del mercurio se hacía cero a 4.2 K, inesperada y sorprendentemente.

En 1957, la teoría de BCS nos enseñó que en un superconductor la corriente se transporta por pares de Cooper, parejas de electrones que se mantienen ligadas gracias a su interacción con las vibraciones de la red cristalina. Con esta teoría se logró explicar todos los superconductores conocidos hasta la fecha, prediciendo su temperatura crítica (T_c) máxima alrededor de 30 K. Müller y Bednorz en 1986[15], descubrieron nuevos superconductores basados en materiales cerámicos alcanzando a una $T_c = 35$ K, que después incrementaría hasta 93 K. Hoy en día, aun no se sabe cuál es el mecanismo que los mantiene unidos. Después de 25 años, la superconductividad de alta temperatura sigue desafiando a la física teórica.

En 2001, Jun Akimitsu descubrió la superconductividad de MgB₂ a una temperatura de 39 K [28], este era un material que llevaba muchos años en las estanterías de los laboratorios, a pesar de su T_c tan alta, por encima de la pronosticada por BCS, sus electrones están ligados por las vibraciones de la red. Conociéndolo como un superconductor “clásico”.

En 2008, Hideo Hosono [20], del Instituto de Tecnología de Tokio, buscando un superconductor transparente para hacer pantallas planas, descubrió una nueva familia de superconductores de alta temperatura basadas en hierro. Este nuevo descubrimiento trajo como consecuencia un exhaustivo estudio de estos materiales por diversas características: a) el hierro y es un elemento de coordinación al igual que el cobre pero de carácter magnético, y el magnetismo suele inhibir la superconductividad (La razón de este descubrimiento tuvo un impacto, es que se anuló la opinión generalizada de que elementos como el hierro, con un gran momento magnético, deben ser contrarias a la manifestación de la superconductividad), b) poseen una cristalina laminar, donde la superconductividad se da en las laminas de hierro un comportamiento cuasibidimensional similar a los cupratos y c) el estado superconductor alcanza después de cierto nivel de dopaje tanto con huecos como con electrones. En la actualidad se encontraron superconductores de esta familia [52] con una T_c hasta a 50 K y sus propiedades mecánicas los hacen candidatos para su futura aplicación tecnológica.

Además de las numerosas incógnitas que existen alrededor del fenómeno de la superconductividad, actualmente no se conoce ninguna teoría que nos permita predecir cuándo nuevos materiales pueden ser superconductores, ni cuál será su máxima temperatura crítica alcanzada.

En el presente trabajo titulado “Estudio Experimental del Efecto de la Impureza Magnética, Pr, en MgB₂”, está basado en la patente del Dr. Yong-Jihn Kim [118](EP2173247).

El objetivo de esta tesis, es estudiar el efecto que tiene el Praseodimio (impureza magnética perteneciente a un grupo constituido por: un ion magnético con electrones parcialmente llenos en el subnivel “*f*”), el compuesto MgB₂ es dopada con *Pr*.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera; en el primer capítulo presento una introducción, una revisión general de todo lo relacionado a la tesis. En el segundo capítulo presento los conceptos relacionados a superconductores, su historia, propiedades características de los materiales superconductores y aplicaciones de la superconductividad. En el tercer capítulo daré una revisión general de todo lo relacionado a MgB₂ como su estructura cristalina y propiedades, conceptos relacionados a impurezas magnéticas, impurezas o trastornos no magnéticos, elementos de tierras raras y sobre trabajos previos. En el cuarto capítulo presentaré la parte experimental, en la que explicó cómo se realizaron los procesos y técnicas de fabricación para las diferentes muestras obtenidas. En el quinto capítulo presento todos los resultados obtenidos en este estudio. Finalmente presento las conclusiones, las cuales resumen los principales resultados de este trabajo.

CAPITULO II

2. SUPERCONDUCTIVIDAD

2.1 ¿Qué es superconductividad?

La superconductividad es un fenómeno por medio del cual algunas sustancias pierden su resistividad eléctrica cuando la temperatura es reducida.

La resistividad eléctrica a la corriente directa en el estado superconductor, es cero o muy cercana a cero, de tal forma que corrientes eléctricas que fluyen dentro del material no son atenuadas.

En algunos materiales superconductores se han observado tiempos de decaimiento finitos debido a que existe una redistribución irreversible del flujo magnético dentro del material.

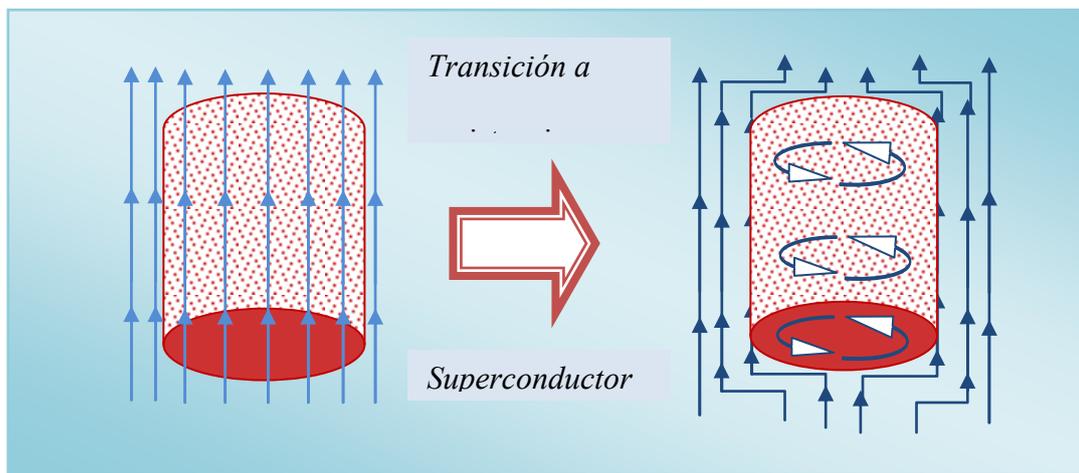


Figura 2-1: Líneas de Campo Magnético en un Superconductor [34]

La superconductividad no es un fenómeno universal. Se manifiesta en los materiales en los que la atracción de electrones vence la repulsión y esto puede ocurrir

en metales, aleaciones, compuestos intermetálicos y semiconductores. El rango en el proceso de congelación de los superconductores a temperaturas muy bajas, es decir, las temperaturas de transición son de 23.3K a 0.1 K.

2.2 Historia de la superconductividad

La historia de la superconductividad como fenómeno es muy rico, consta de muchos acontecimientos y descubrimientos.

En el siglo XIX, los físicos, tuvieron gran interés por licuar todos los gases conocidos en ese tiempo, esto gracias al descubrimiento de la superconductividad, ya que permitió estudiar los fenómenos que se presentan en los materiales a temperaturas menores a los ceros grados centígrados.

Pero, fue a principios del siglo XX que el fenómeno de la superconductividad fue descubierta, hecho con el cual, la tecnología criogénica se desarrolló suficientemente permitiendo llegar a la temperaturas de unos pocos grados Kelvin.

En Holanda, en 1911 en la Universidad de Leiden, Heike Kamerlingh Onnes [1], junto a sus colaboradores Cornelis Dorsman, Gerrit Jan Flim y Gilles Holst, fue el primero en descubrir la licuación del Hidrógeno en 1906 y Helio en 1908, basándose en los desarrollos teóricos realizados por Van der Waals (Figura 2-2). Kamerlingh encontró que la resistencia eléctrica del mercurio se veía reducida en 6 órdenes de magnitud cuando la temperatura del mismo bajaba de 4.15K (-269°C), y el salto ocurría en un intervalo menor que 0.01 K, a este salto se le denomina temperatura crítica (T_c). Posteriormente descubrió que este fenómeno desaparece cuando un campo magnético suficientemente fuerte se aplica a la muestra de mercurio.



Figura 2-2: Kamerlingh Onnes (sentado, a la izquierda junto a Van der Waals). Premio Nobel en 1913 por el descubrimiento de la Superconductividad. [2].

Para lograr este descubrimiento, tuvieron que realizar algunas medidas de resistividad con platino y oro a las temperaturas de ebullición del oxígeno, (90 K), nitrógeno (77 K), hidrógeno (20 K) y helio (4,2 K). En estos metales se observó un descenso gradual de la resistividad con la temperatura. A temperaturas suficientemente bajas las impurezas en las muestras utilizadas tenían un efecto dominante en la resistividad. Para evitarlo, se empezaron a realizar medidas con mercurio, del que se podían obtener muestras muy puras por destilación sucesiva. Los resultados experimentales presentaron el esperado descenso gradual de la resistividad con la temperatura en las medidas realizadas con el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Sin embargo los experimentos realizados con helio “fracasaban” sistemáticamente: las resistencias medidas eran nulas (por debajo de la sensibilidad de los instrumentos

disponibles), lo cual se atribuía a cortocircuitos en el cableado utilizado en los experimentos. Estos experimentos fueron realizados por Gilles-Holst-un asistente de Onnes en 1911, ayudado por un estudiante que hacía algunas veces de Onnes, donde decía que el efecto medido se debía al material y no a fallos en el montaje experimental. Este estado en el que la resistencia es nula no se presenta en todos los materiales y, en los que lo hace, aparece a temperaturas inferiores a una temperatura crítica, asimilable a una temperatura de fusión o ebullición, en las que también se produce un cambio de estado termodinámico.

La casualidad tuvo que ver mucho con este descubrimiento. Por una parte, el equipo de Onnes tuvo la suerte de escoger el material (mercurio) que, a diferencia del oro y platino, presenta un estado superconductor. Por otra, el material tiene una temperatura crítica de 4,15 K (a la cual la resistencia baja súbitamente a cero), ligeramente inferior a la temperatura de ebullición del helio a presión atmosférica (4,22 K). Si Holst hubiera realizado las medidas a presión atmosférica, hubiera medido la resistencia del mercurio en estado normal. Por fortuna, las medidas se realizaban a una presión ligeramente inferior que la atmosférica, para evitar fugas de helio en el sistema criogénico utilizado para refrigerar las muestras. De esta forma el aire penetraba por los puntos en los que el sistema no era perfectamente cerrado entraba en contacto con el helio y se congelaba, acabando de sellar las puntas del sistema. Al reducir la presión en el recipiente donde estaba el helio líquido también reducía su punto de ebullición por debajo de la temperatura crítica del mercurio. El maestro de laboratorio que asistía a Holst era el encargado de controlar la presión observando el nivel de aceite en un manómetro y ajustando el paso de una válvula que conectaba a una bomba de vacío. Era un trabajo monótono y aburrido, y en una larga sesión de las medidas el maestro del laboratorio se durmió, dejando que la presión en el sistema (y con ella, la temperatura

de ebullición del helio) aumentará. Al hacerlo, la muestra de mercurio paso de su estado superconductor a un estado normal, con una resistividad predecible por las medidas realizadas a temperaturas superiores. Holst se percató del hecho y anotó los valores de resistencia en función de la temperatura que se indican en la (Figura 2-3). El experimento resultó ser repetible y, por el se otorgó el premio Nobel de física a Onnes en 1913.

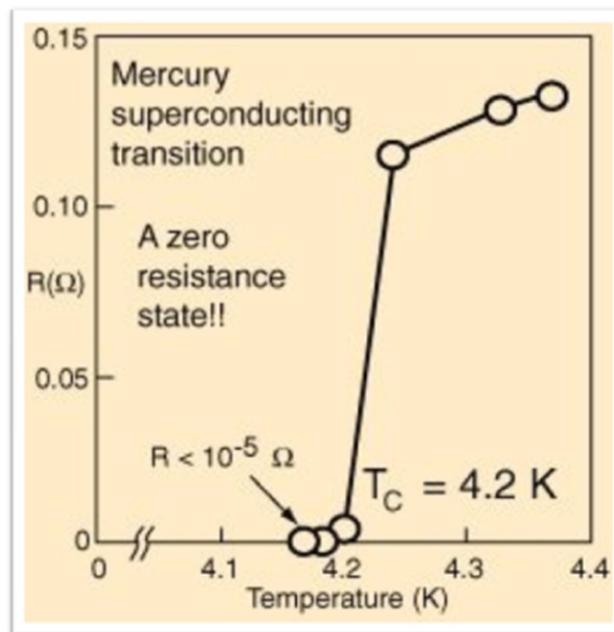


Figura 2-3: Diagrama Resistencia -temperatura del Mercurio medido por Holst en 1911. La ordenada es la resistencia en Ohms y la abscisa es la temperatura en Kelvin[1],[2].

En la figura 2-2 mostramos los primeros resultados publicados mostrando la caída abrupta de la resistencia $R(\Omega)$ con temperatura. Lo abrupto de la caída es un indicio de la existencia de una transición de fase y estos seis puntos experimentales abrieron la puerta a un conjunto nuevo de propiedades de la sustancia conocidos como superconductividad.

Aprovechando este hecho, Kamerlingh Onnes y otros físicos de esa época encontraron nuevos materiales superconductores (metales y aleaciones), realizando importantes experimentos para caracterizar los mismos. Así, en 1914, encontraron que

en el plomo y estaño es posible establecer una corriente permanente en una espira de plomo en estado superconductor, demostrando que la resistividad de los superconductores disminuye prácticamente a cero y que al no haber disipación la corriente puede seguir circulando en una espira superconductora durante mucho tiempo. Actualmente sabemos que una corriente en un anillo superconductor podría mantenerse sin cambios durante $10^{10^{10}}$ años [3] (pág.2).

En una temperatura crítica (T_c) ocurre una transición de fase entre dos estados diferentes para muchos materiales, esto quedó claro gracias a los resultados obtenidos. Los materiales superconductores, por encima de T_c , se encuentran en estado normal y presentan resistencia eléctrica mientras que por debajo de T_c aparece el estado superconductor que no presenta resistencia eléctrica al paso de la corriente. Cuando hay transición de fase varias propiedades termodinámicas del sistema varían abruptamente, como es el caso de la capacidad calorífica entre otros.

Keesom, Rutgers y Gorter aplicaron la teoría termodinámica para explicar el fenómeno de la superconductividad, esta teoría logra excelentes acuerdos con las mediciones, concluyendo que la transición superconductora es similar a la transición líquido-vapor, esto antes de descubrirse el efecto Meissner, que después ya no hubo duda de eso.

En 1933, se descubrió el aspecto fundamental que completa la fenomenología básica del estado superconductor. Meissner y Ochsenfeld en Berlín [4], observaron que cuando un material superconductor es enfriado en presencia de un campo magnético, por debajo de su temperatura crítica el flujo magnético es expulsado de su interior. Este efecto, conocido como el efecto Meissner, marca la diferencia entre un superconductor un conductor perfecto y relacionado con el está el hecho de que el estado superconductor se destruye al superar un campo crítico H_c dependiente de la temperatura.

En estos materiales, durante los años siguientes, se mostró que exhiben una rica variedad de fenómenos cuando se aplica sobre ellos un campo magnético, como es la coexistencia de los estados superconductor y normal en dominios, o la aparición de excitaciones localizadas del estado Meissner en forma de tubos de flujo magnético (vórtices). Con la cual surge una clasificación de los superconductores según el signo de la energía de la pared entre dominios: superconductores tipo I cuando el signo es positivo, estos favorecen la formación de grandes dominios normales (con superconductividad deprimida) y superconductores de tipo II cuando es negativo, en este tipo de superconductores el flujo magnético se concentra en vórtices, poseyendo cada uno la menor cantidad de flujo posible existente en la naturaleza: el cuanto de flujo $\varphi_0 = \frac{hc}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} G \cdot cm^2$. La presencia del fenómeno de cuantización del flujo fue la primera evidencia de la existencia de un estado cuántico macroscópico de partículas con carga $2e$.

Una importante contribución fue, la teoría de dos fluidos de Gorter y Casimir, en 1934 [5], sugirieron que el comportamiento de los electrones podía ser similar al que puedan tener las moléculas de vapor de agua (u otro líquido) en un sistema cerrado: si la temperatura es suficientemente alta, todas las moléculas están en estado gaseoso; al reducir la temperatura por debajo de un valor crítico, algunas de ellas se condensan a un estado líquido. La proporción entre moléculas en estado líquido y moléculas en estado gaseoso aumenta al disminuir la temperatura, pero siempre hay una coexistencia de ambas. Según Gorter y Casimir, este mismo efecto debía producirse en el gas de electrones de un material cuando este se enfría por debajo de la temperatura crítica a la que se produce la transición al estado superconductor: algunos de estos electrones se condensan a un estado superconductor en el que a diferencia de los que ocurre en el gas de electrones en estado normal- no hay colisiones de red. La presencia del resto de

electrones en estado normal es la que se detecta en los experimentos calorimétricos y, como veremos a continuación, cuando se intenta hacer pasar una corriente alterna por el material.

Más avances en la comprensión de este fenómeno llegaron con la primera teoría fenomenológica de la superconductividad presentada por los hermanos Fritz y Heinz London, en 1935 [6] y de ella se dedujo, entre otras cosas, que los materiales superconductores tienen pérdidas cuando los campos y las corrientes son alternos.

A pesar de la presencia simultánea de superelectrones y electrones normales en un superconductor, al inyectar una corriente continua en el material tan solo los primeros se mueven, y la corriente puede fluir sin resistencia. La situación es diferente si la corriente es alterna: los superelectrones, al moverse sin pérdidas, tienen que acelerarse y desacelerarse y no pueden hacerlo arbitrariamente rápido por el efecto inercial de sus masas. Esto provoca que no toda la corriente inyectada puede ser absorbida por los superelectrones, parte debe fluir a través de los electrones normales. Debido a la inercia de los superelectrones, la proporción de la corriente debida a los electrones normales aumenta con la frecuencia. En consecuencia, las pérdidas en un superconductor son, a frecuencias bajas, mucho menores que las de un metal normal, pero aumentan más rápidamente con la frecuencia. Con el estado del arte actual, la frecuencia a la que ambos materiales igualan sus pérdidas es de unos 100 GHz.

Durante el periodo del II Guerra Mundial se interrumpió el estudio sobre el comportamiento de los superconductores, y se retoma hasta 1950, cuando los científicos soviéticos V. Ginzburg y L. Landau [7](GL), propusieron una teoría derivada de la teoría de Landau para una transición de fase de segundo orden [8]. Esta teoría identifica el parámetro de orden de Landau con una función macroscópica que describe a los electrones superconductores.

Una explicación microscópica del fenómeno superconductor solo aparece en 1956, cuando León Cooper [9], plantea la existencia de los Pares de Cooper, como una pareja de electrones con momento y spin opuestos unidos por una fuerza de tipo atractivo producida por la interacción con la red de iones positivos en la cual ellos se mueven.

En 1957, J. Bardeen, L. Cooper y J. Schrieffer [10], formularon una teoría microscópica de la superconductividad a través del uso de la Física cuántica, que no solo explico todos los fenómenos observados hasta ese momento, sino que permitió fundamentar la teoría GL, esta teoría fue conocida como BCS, por sus autores. En esta retomaron la idea de Herbert Fröhlich sobre la existencia de pares formados por electrones [11], responsables de que se lleve a cabo la superconductividad.

Ese mismo año A. Abrikosov [12], usando esa teoría encontró las condiciones que den de cumplir un superconductor de tipo II y estudió la estructura geométrica del estado de vórtices (o estado mixto) de estos superconductores. Mostró que los vórtices adoptan una configuración triangular debido a la repulsión entre ellos (aunque por un error de cuentas, en su trabajo original encontró que la estructura cuadrada era la de menor energía). Dicha estructura se le denominó red de Abrikosov y fue observada por primera vez en 1967 por U. Essman y H. Trauble en experimentos de decoración magnética [13].

En 1973, Gavalier [14] produce una película estequiometrica de Nb₃Ge con un T_c de 23.1 K, temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de ebullición del hidrógeno líquido (20 K). Por un número de años los intentos de obtener materiales con temperaturas críticas más altas fueron inútiles lo que llevó a pensar que el fenómeno superconductor estaba restringido a temperaturas muy bajas.

En 1986, ocurrió un importante descubrimiento que revolucionó el ambiente científico, K. Alex Müller y J. Georg Bednorz [15], del laboratorio de Zurich de la IBM, en Suiza, descubrieron que la fase formada por el lantano, bario, cobre y oxígeno podía formar materiales con T_c superiores a los 30 K. Este era un tipo de material radicalmente diferente a los explorados hasta entonces, lo que incitó a muchos otros grupos de investigación a explorar en esa línea. En enero de 1987, Paul C. W. Chu y MawKuen Wu, de la Universidad de Houston, simultáneamente con otros grupos de investigación de todo el mundo, demostraron que el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ era superconductor por encima de los 95 K. La expectación fue tan grande que más de mil físicos llenaron las salas del hotel Hilton de Nueva York justo antes de la presentación del descubrimiento durante la reunión anual de la American Physical Society el 18 de Marzo de 1987, en lo que posteriormente fue llamado “Woodstock of Physics”. En 1988, Müller y Bednorz recibieron el premio Nobel por su descubrimiento. Lo fundamental en este descubrimiento era que había abierto el camino que permitió la obtención de materiales con una T_c por encima de la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), mucho más barato y fácil de obtener que el helio líquido. A los materiales que son superconductores por encima de 77 K se les conoce como Superconductores de alta temperatura crítica (SAT) y su relativa facilidad de refrigeración está posibilitando su inclusión en cada vez más tipos de dispositivos y sistemas [2].

La figura 2.4 nos muestra el dramático incremento en el valor de T_c como función del año: En los 75 años que siguieron los descubrimientos de Kamerlingh Onnes en 1911 la T_c aumentó a una tasa de 3 K/década mientras que en los 10 años de la superconductividad a alta temperatura la tasa de crecimiento ha sido aproximadamente a 100 K/década.

En pocos años después se logró obtener superconductores a temperaturas superiores a 160 K [17], este hecho logró despertar gran interés en muchos científicos debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas, algunas de las cuales ahora ya son realidad. Desde un punto de vista de la ciencia básica, generó una cantidad de nuevas preguntas ya que la teoría de BCS no describe bien las propiedades de estos materiales, y el diagrama de fases magnético presenta una gran variedad de fases y de transformaciones entre las mismas. La superconductividad de alta temperatura sigue desafiando a la física teórica después de 25 años.

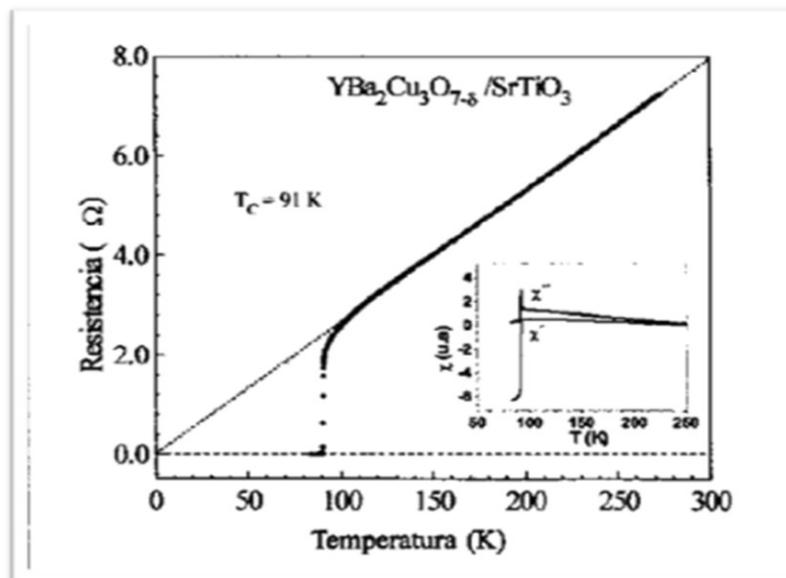


Figura 2-4: Dependencia con la temperatura de la resistencia en una película epitaxial de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ que muestra un T_c de 91 K. El recuadro interior muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la misma muestra mostrando el efecto [16].

Pero la superconductividad ha seguido trayendo sorpresas. En 2001, Jun Akimitsu [18], de la Universidad Aoyama Gakuin en Tokio, descubrió que el MgB_2 se volvía superconductor a 39 K. A diferencia del SAT, el MgB_2 es un superconductor bastante convencional [19], y su descubrimiento está dando lugar a una cantidad enorme de trabajos en el tema.

Finalmente, en 2008, en el Instituto de Tecnología de Tokio, Hideo Hosono junto a sus colegas descubrieron accidentalmente un nuevo tipo de material superconductor, un compuesto en capas de oxynictide LaAsFeO dopado con flúor, con $T_c=26$ K, perteneciente a una nueva familia de superconductores basadas en hierro. El descubrimiento causó una explosión de actividad en los superconductores ferrosos, y dentro de unos meses, el T_c había llegado a 50 K [20].

En la tabla 2-1 se muestra una síntesis de esta historia de la superconductividad, mostrando los personajes importantes en el desarrollo de la teoría superconductor, así como su país de origen, año de descubrimiento y sus aportaciones.

Tabla 2-1: Síntesis de la historia de la Superconductividad

<i>AÑO</i>	<i>NOMBRE</i>	<i>PAIS</i>	<i>APORTACION</i>
<i>1911</i>	<i>Heike Karmmerlingh</i>	<i>Holanda</i>	<i>Descubre la Superconductividad al licuar mercurio.</i>
<i>1923-1933</i>	<i>Willem H. Keesom, Arend J. Rutgers y Cornelis J. Gorter</i>	<i>Holanda</i>	<i>Aplican la termodinámica para explicar la Superconductividad</i>
<i>1933</i>	<i>Walter Meissner y Robert Ochsenfeld</i>	<i>Alemania</i>	<i>Descubren el Efecto Meissner</i>
<i>1934</i>	<i>Cornelis J. Gorter y Henk Casimir</i>	<i>Holanda</i>	<i>Teoría de dos Fluidos</i>
<i>1935</i>	<i>Fritz y Heinz London</i>	<i>Alemania</i>	<i>Teoría de London</i>
<i>1950</i>	<i>Lev Landau y Vitaly Ginzburg</i>	<i>URSS (Union Soviética)</i>	<i>Teoría de Ginzburg y Landau</i>
<i>1950</i>	<i>Herbert Fröhlich</i>	<i>Reino Unido</i>	<i>Sugiere la existencia de Pares de electrones.</i>

<i>1957</i>	<i>John Bardeen, Leon Cooper y John R. Schrieffer</i>	<i>EU (Union Europea)</i>	<i>Teoría de BCS</i>
<i>1957</i>	<i>Eleksey Aleksyevich Abrikosov</i>	<i>URSS (Union Soviética)</i>	<i>Predice teóricamente la existencia de los Superconductores Tipo II</i>
<i>1986</i>	<i>Johannes G. Bednorz y Karl A. Müller</i>	<i>Alemania Suiza</i>	<i>Descubren los Superconductores de alta Tc</i>
<i>2001</i>	<i>J. Nagamatsu, T. Muranaka, Y. Zenitani y J. Akimitsu</i>	<i>Tokio</i>	<i>Superconductividad de MgB₂</i>
<i>2008</i>	<i>Hideo Hosono</i>	<i>Tokio</i>	<i>Superconductores basados en hierro</i>

2.3 Materiales Superconductores

Los superconductores se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios, como pueden ser su comportamiento físico, teoría que los explica, su temperatura crítica o bien del material del que están hechos.

2.3.1 Según su comportamiento físico

En esta clasificación podemos distinguir dos tipos de superconductores por su comportamiento ante la presencia de un campo magnético exterior y esto son:

2.3.1.1 Superconductores Tipo I

Expulsan los campos magnéticos. Esto se denomina efecto Meissner. El efecto Meissner es una propiedad de los superconductores tan importante como la resistencia nula. La expulsión del campo magnético se debe a la formación de corrientes superficiales en el superconductor que crean un campo magnético igual y opuesto al campo externo. Los imanes producen campos magnéticos. El efecto Meissner da lugar a repulsión entre un imán y un superconductor de forma que levitan uno sobre otro. Si el campo magnético es suficientemente fuerte o la temperatura es alta se destruye la superconductividad y la levitación no ocurre. Este tipo de superconductores solo tienen un único campo magnético crítico H_c , el estado diamagnético se pierde abruptamente y pasa del estado superconductor al normal.

2.3.1.2 Superconductores Tipo II

Este tipo de superconductores también presenta el efecto Meissner con campos magnéticos pequeños pero cuando el campo magnético supera una determinada magnitud permiten que el campo lo penetre parcialmente formando vórtices. Es decir, el superconductor atrapa parte del campo magnético. Para que pueda penetrar el campo magnético en los vórtices se destruye la superconductividad. Los vórtices pueden anclarse en un superconductor debido a defectos en la red de átomos. Cuando esto ocurre, el imán que está levitando encima del superconductor también está anclado y cuesta mucho separarlos. El fenómeno del anclaje de vórtices permite que podamos construir un tren superconductor que levite sobre una vía magnética sin descarrilar. Poseen dos campos magnéticos críticos, H_{c1} y H_{c2} . Cuando se encuentra plenamente en estado superconductor, el campo magnético externo está por debajo de H_{c1} y en esta en

el estado normal por encima de H_{c2} , hallándose en un estado mixto cuando el campo magnético se halla entre ambos.

2.3.2 Según la teoría que los explica

Una clasificación diferente de los superconductores se fija en el origen de la superconductividad y los clasifica en Convencionales y no Convencionales.

2.3.2.1 Superconductores Convencionales

Con la teoría de BCS, es que se entienden este tipo de superconductores. Su característica fundamental es que la superconductividad es debido a las vibraciones de red de átomos. Poseen una temperatura crítica muy baja.

2.3.2.2 Superconductores No-Convencionales

Se caracterizan por presentar una fuerte repulsión entre los electrones y una gran variedad de fase cuánticas, algunas de las cuales aún no están bien identificadas.

La existencia de superconductividad que no se originara en la vibraciones de red ya fue postulada en la década de 1960. Entre estas propuestas para medir la atracción entre los electrones se incluyen fluctuaciones magnéticas (antiferromagnéticas o ferromagnéticas) y oscilaciones del plasma de electrones (plasmones), entre otros. Las teorías de fluctuaciones magnéticas gozan de bastante aceptación, ya que en la mayoría de los superconductores no convencionales, la superconductividad aparece cuando se

suprime una fase magnética. En algunos casos, superconductividad y magnetismo incluso coexisten.

2.3.3 Según la temperatura crítica

2.3.3.1 Superconductores de baja temperatura (SBT)

En este grupo de superconductores se encuentran aquellos cuya temperatura crítica está por debajo de los 77 K.

2.3.3.2 Superconductores de alta temperatura (SAT)

Se encuentran los superconductores cuya temperatura crítica es mayor a 77 K, temperatura de ebullición del Nitrógeno.

La comunidad científica ha hecho un gran esfuerzo para explicar el origen de la superconductividad de estos materiales. A pesar del gran esfuerzo realizado durante más de 25 años, no hay una teoría aceptada que explique por qué superconducen estos materiales. Explicar este tipo de superconductores es uno de los principales retos de la ciencia actual.

El descubrimiento en 2008 de superconductividad de alta temperatura en materiales de hierro, marcó un nuevo hito en la historia de la superconductividad. Estos materiales son junto a los óxidos de cobre, las dos únicas familias de superconductores de alta temperatura.

2.3.4 Según el material

En esta última clasificación, los superconductores se dividen en función a los materiales que están hechos, pueden ser elementos puros o químicos, superconductores orgánicos, cerámicos o aleaciones.

2.3.4.1 Elementos puros

La mayoría de los superconductores son de tipo I, con excepción de Niobio, Tecnecio, Vanadio y estructuras de carbono.

2.3.4.2 Aleaciones

Tenemos:

- ❖ NbTi (niobio-titanio)- descubierta en 1962.
- ❖ AuIn (oro-indio) -descubierto en 1997.
- ❖ *URhGe (aleación de uranio, rodio y germanio)-descubierta en 2005.*

2.3.4.3 Superconductores orgánicos

Este tipo de superconductores tienen únicamente estructuras de carbono. Excepción de diamante y grafito, que nunca son superconductoras.

2.3.4.4 Cerámicas

Tenemos:

- ❖ Grupo YBCO (óxidos de itrio, bario y cobre)-son superconductores de alta temperatura ($T=95$ K).
- ❖ MgB_2 (diboruro de magnesio)-Temperatura crítica es de 39 K.

2.4. Teorías básicas de la Superconductividad

2.4. 1. Teoría de London

La teoría de London fue planteada por los hermanos London [6]. Esta teoría supone la existencia de corrientes permanentes dentro del superconductor que son las encargadas de apantallar el campo magnético externo. La distribución de corrientes de equilibrio será aquella que minimice la energía libre del superconductor. Los hermanos London consideraron un metal puro con una banda de conducción parabólica donde los electrones tienen una masa m . La densidad de corriente entonces está dado por $J_s(r)=nev(r)$, donde $v(r)$ es la velocidad de electrones, en la teoría la densidad electrónica se postula constante en el espacio e igual a n . La energía libre de Helmholtz del superconductor en presencia de un campo magnético consta de tres términos: F_s la energía libre de electrones en equilibrio, F_c la energía cinética debido a las corrientes superconductoras y F_m la energía magnética de la muestra:

$$F = F_s + F_c + F_m = F_s + \int \left[\frac{1}{2} m_s v(r)^2 n_s + \frac{B(r)^2}{8\pi} \right] dr \quad 2-1$$

El término de energía cinética puede transformarse utilizando la relación $J_s(r) = n_s e v(r)$ y la ecuación de Maxwell $\nabla \times B = (4\pi/c)J_s$, obteniéndose:

$$F = F_s + \frac{1}{8\pi} \int [\lambda^2 |\nabla \times B|^2 + B^2] dr \quad 2-2$$

Donde λ es una constante fenomenológica dada por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad 2-3$$

Fritz y Heinz London minimizaron la energía libre dada por la ecuación 2-2 respecto a la distribución de campo $B(r)$. Variando respecto a $\delta B(r)$ tenemos:

$$\delta F = \frac{1}{4\pi} \int [\lambda^2 \nabla \times \nabla \times B + B] \cdot \delta B dr \quad 2-4$$

Por tanto la distribución de campo que minimiza la energía libre en el superconductor estaría dada por la ecuación:

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times B + B \quad 2-5$$

Para el caso de un campo magnético paralelo a la superficie, la ecuación 2-5 tiene una solución dada por:

$$B(x) = B(0) e^{-x/\lambda} \quad 2-6$$

Donde x es la distancia perpendicular a la superficie. Este resultado expresa que el campo magnético decae exponencialmente en el interior del superconductor con una longitud característica dada por λ .

En función de las corrientes J_s la ecuación 2-5 queda:

$$\mathbf{B} = -\frac{4\pi\lambda^2}{c}\nabla \times \mathbf{J}_s \quad 2-7$$

Como $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ y empleando el “gauge de London” ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$) podemos transformar esta ecuación obteniéndose:

$$\mathbf{J}_s = -\frac{ne^2}{mc}\mathbf{A} \quad 2-8$$

Derivando ambos miembros y teniendo en cuenta que $E = -\frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}$ se puede encontrar la relación entre las corrientes y los campos eléctricos:

$$\mathbf{E} = \frac{4\pi\lambda^2}{c}\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} \quad 2-9$$

Las ecuaciones 2-7 y 2-9 se conocen como ecuaciones de London.

2.4.2. Teoría de Ginzburg-Landau

Esta teoría está basada en la teoría de Landau de transiciones de fase de segundo orden, en la cual se introduce el concepto de parámetro de orden y mejora las

estimaciones de la energía cinética asociada con las corrientes superconductoras gracias a la utilización de analogías con la descripción de corrientes en mecánica cuántica.

La propuesta de Ginzburg-Landau para la energía libre de Helmholtz en la fase superconductor es [3],[7]:

$$F_s = f_n + \int \left[\alpha(T) |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 + \frac{1}{2m_s} \left| \left(-i\hbar \nabla - \frac{e_s}{c} \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + 18\pi B^2 dV \right] \quad 2-10$$

Donde f_n es la energía libre de Helmholtz de la fase normal sin incluir la contribución debida al campo magnético. Ψ es el parámetro de orden de la fase superconductor y fue propuesto inicialmente cómo una función de onda efectiva de los electrones superconductores y normalizado de tal forma que $|\Psi|^2 = n_s$, donde n_s es la concentración d electrones superconductores.

Como $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, entonces F_s es función de Ψ y \vec{A} . Minimizando la energía libre respecto a \vec{A} y Ψ^* es posible obtener las dos ecuaciones de Ginzburg-Landau:

$$\alpha \Psi + \beta \Psi |\Psi|^2 + \frac{\hbar^2}{2m_s} \left(-i\vec{\nabla} - \frac{e_s}{c\hbar} \vec{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad 2-11$$

$$\vec{J}_s = \frac{i\hbar e_s}{2m_s} [\Psi \vec{\nabla} \Psi^* - \Psi^* \vec{\nabla} \Psi] - \frac{e_s^2}{m_s c} |\Psi|^2 \vec{A} = \frac{c}{4\pi} \vec{\nabla} \times \vec{B} \quad 2-12$$

Con la condición de frontera:

$$\vec{n} \cdot \left[\left(-i\vec{\nabla} - \frac{e_s}{c\hbar} \vec{A} \right) \Psi \right] = 0 \quad 2-13$$

Si bien las condiciones de GL fueron obtenidas sobre la base de argumentos termodinámicos, tienen similitudes con ecuaciones mecánicas cuánticas. La ecuación 2-11 tiene la forma de una ecuación de Schrödinger con el auto valor de energía dado por $-\alpha$ y el término $\beta|\Psi|^2\Psi$ actúa como un potencial repulsivo. La ecuación 2-12 es la descripción mecano cuántica de la corriente superconductor. Notar que si uno supone $|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r})$ independiente de \vec{r} se recupera la teoría de London (la ecuación 2-12 se pasa a la ecuación 2-8).

2.4.3. Teoría de BCS

En 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer [10] resuelven el problema con su teoría BCS y en 1972 reciben el Premio Nobel.

Cooper [9] (1956) demostró que en presencia de una interacción atractiva, sin importar cuán débil sea, el mar de Fermi se volvía inestable. Utilizando esta idea, Bardeen, Cooper y Schrieffer mostraron que los electrones se aparean en pares de Cooper y forman un estado cuántico colectivo macroscópico. El mecanismo que hace posible que los electrones se apareen proviene de las vibraciones de los átomos de la red. En espacio directo el Hamiltoniano BCS es [21]:

$$H = \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger} \left\{ \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{2e}{c} \vec{A} \right) - E_F \right\} \hat{\psi}_{\sigma} d^3r - V \int \hat{\psi}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{\psi}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{\psi}_{\downarrow} \hat{\psi}_{\downarrow} d^3r \quad 2-14$$

Donde $\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(r)$ es el operador de creación de un electrón de spin σ en el punto r .

Poco tiempo después que se propuso BCS, Gorkov [22] (1959) mostró que es posible obtener rigurosamente las ecuaciones de Ginzburg-Landau directamente de la

teoría microscópica. Las condiciones de validez de las ecuaciones de Ginzburg-Landau resultaron ser: temperaturas cercanas a T_c y variaciones espaciales lentas de A y Ψ .



Figura 2-5: Bardeen, Cooper y Schrieffer [166].

Algunos de los principales logros de la teoría BCS son:

1. Una interacción atractiva entre los electrones puede llevarnos a un estado fundamental separado de los estados excitados mediante una banda de energía. El campo crítico, las propiedades térmicas y la mayor parte de las propiedades electromagnéticas son consecuencia de la banda de energía.
2. La interacción electrón-red-electrón nos lleva a una banda de energía del valor observado. La interacción indirecta procede cuando un electrón interactúa con la red y la deforma, entonces un segundo electrón “ve” la red deformada y se ajusta él mismo para tomar ventaja de la deformación y conseguir que su energía disminuya. Así, el segundo electrón interactúa con el primero a través de la deformación de la red.

3. La profundidad de penetración y la longitud de coherencia surgen como consecuencias naturales de la teoría BCS. La ecuación de London se obtiene para campos magnéticos que varían lentamente en el espacio. Así pues, el fenómeno central de la superconductividad, el efecto Meissner, se obtiene naturalmente.

4. El criterio para la temperatura de transición de un elemento o aleación involucra la densidad electrónica de los orbitales $D(\epsilon_F)$ de un espín en el nivel de Fermi y la interacción electrón-red U , las cuales pueden estimarse a partir de la resistividad eléctrica ya que ésta es una medida de la interacción electrón-fonón. Para $UD(\epsilon_F) \ll 1$ la teoría BCS predice que

$$T_c = 1,14\theta e^{-\frac{1}{UD(\epsilon_F)}} \quad 2-15$$

Donde θ es la temperatura de Debye y U es una interacción de atracción.

El resultado correspondiente a T_c es satisfecho por lo menos cualitativamente por los datos experimentales. Existe una interesante paradoja aparente: cuanto mayor sea la resistividad a temperatura ambiente, más elevada será U , y por tanto es más probable que el metal sea superconductor cuando se enfría.

5. El flujo magnético a través de un anillo superconductor está cuantizado y la unidad efectiva de carga es $2e$ en lugar de e . En el estado base BCS involucra pares de electrones; así que la cuantización del flujo en términos de la carga del par $2e$ es una consecuencia de la teoría [23].

2.4.1. Estado base BCS

El océano de electrones completamente lleno, conocido como océano de Fermi, es el estado base de un gas de Fermi de electrones que no interactúan. Este estado permite arbitrariamente excitaciones pequeñas-podemos formar un estado excitado tomando un electrón de la superficie de Fermi y elevándolo justo por encima de ésta. La teoría BCS muestra que en una interacción atractiva apropiada entre electrones, el estado fundamental o base es superconductor y está separado por una energía finita E_g de su excitado más abajo.

La formación de estado base BCS se observa en la figura 2-6. El estado BCS en (b) contiene mezclas de orbitales de un electrón que están por encima de la energía de Fermi ϵ_F . A primera vista, el estado BCS aparenta tener mayor energía que el estado Fermi: la comparación de (b) con (a) muestra que la energía cinética del estado BCS es mayor que la del estado de Fermi.

La característica central del estado BCS es que los orbitales de una partícula están ocupados en pares: si un orbital con vector de onda \vec{k} y spin \uparrow está ocupado, entonces el orbital con vector de onda $-\vec{k}$ y spin \downarrow también está ocupado. Si $\vec{k} \uparrow$ está desocupado, entonces también lo está $-\vec{k} \downarrow$. Estos pares se denominan pares de Cooper, los cuales tienen spin nulo y presentan muchos atributos de bosones [23].

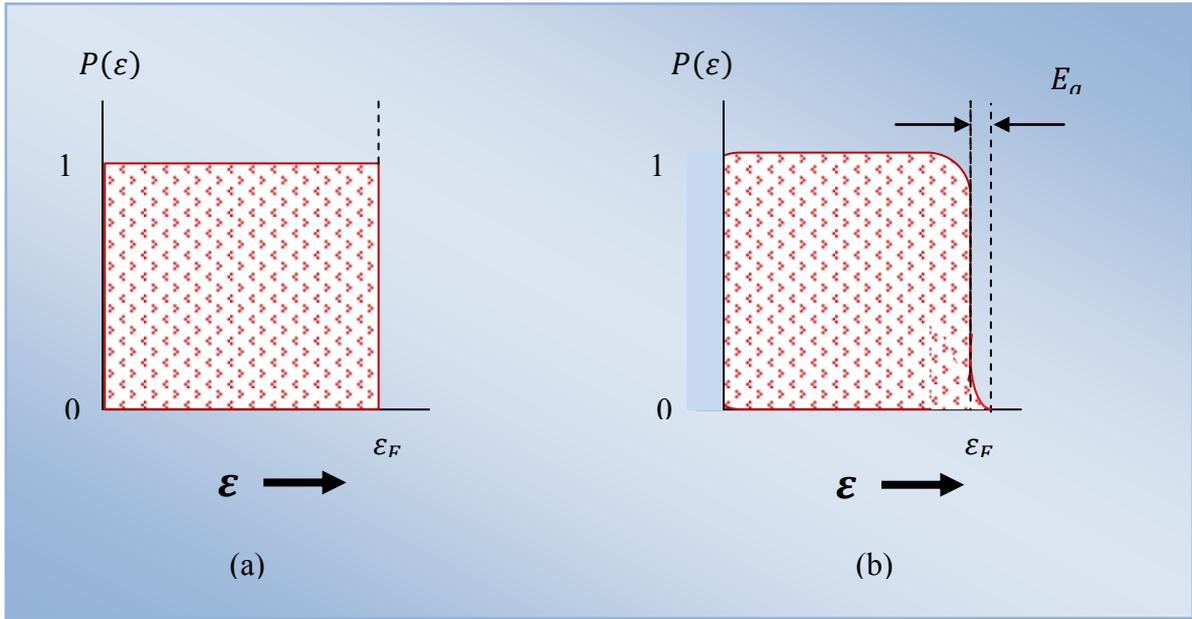


Figura 2-6: (a) Probabilidad de ocupación de orbitales con energía cinética ϵ . (b) Estado base BCS y banda de energía E_g [23].

2.4.2. Pares de Cooper

Los superconductores sugieren un comportamiento donde los pares de electrones son de acoplamiento en rango de cientos de nanómetros, tres órdenes de magnitud mayor que el espaciado reticular.

En un superconductor, cuando se establece la corriente en el material, persiste la distribución asimétrica de electrones. Esto es debido a la interacción atractiva electrones que les enlaza a pares, llamados pares de Cooper. Este efecto se muestra en la figura 2-7. Dos electrones cargados negativamente están conectados por un muelle que les permite oscilar uno respecto al otro. El muelle representa la red y permite el intercambio de cantidad de movimiento entre la red y el par.

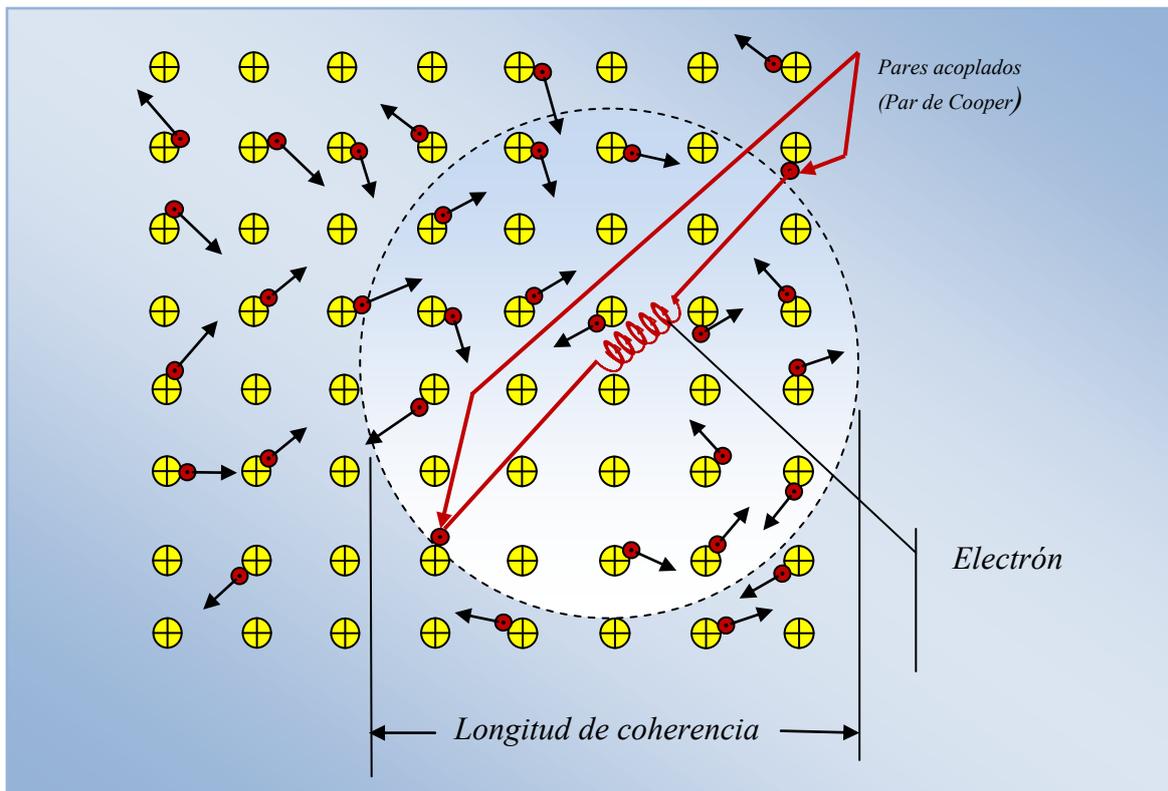


Figura 2-7: Formación de un par de Cooper a temperatura por debajo de T_c . La longitud de coherencia, es decir, la distancia entre los electrones apareados, se indica por el diámetro de la circunferencia de trazos. Los iones de la red están representados por los puntos signos (+) (color amarillo), mientras que los electrones y sus velocidades se representan con los puntos rojos con flechas [24].

El acoplamiento del par tiene lugar como sigue: Cuando un electrón pasa cerca de un ion positivo de la red, el ion es atraído momentáneamente al electrón cargado negativamente. La distorsión de la red se muestra en la figura 2-8. En las proximidades del electrón toma la forma de un “fuelle”. Un segundo electrón es atraído al exceso de carga positiva creado por la densidad mayor de iones en la región fruncida de la red. Por lo tanto, es indirectamente atraído al primer electrón y puede considerarse que forma un par con él. Los iones, que son más pesados, se mueven más lentamente que los electrones y en el tiempo que responden a la atracción definida de un electrón que pasa y se mueven ligeramente juntos, electrón ha viajado una distancia considerable.

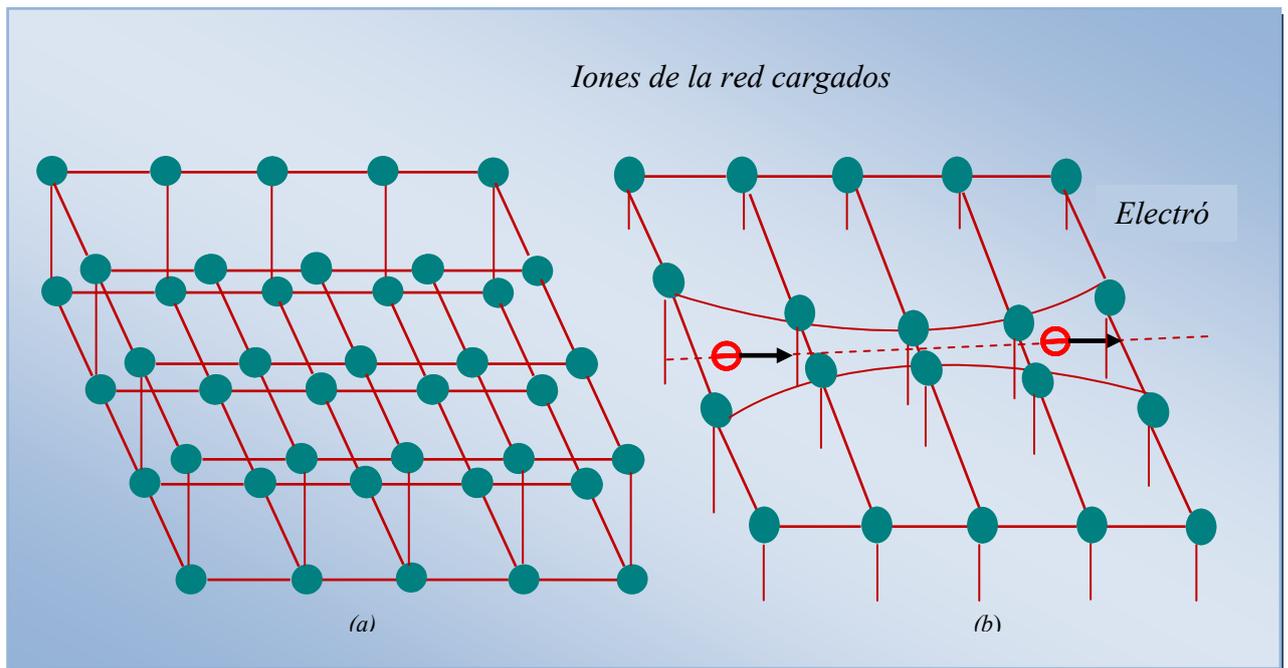


Figura 2-8: (a) Una red no distorsionada. (b) La elasticidad de la red permite a los iones cargados positivamente cierta libertad de movimiento en torno a sus posiciones de equilibrio. Un electrón móvil hace que los iones se muevan cerca uno de otro, presentando una región de carga positiva mayor que atraerá un segundo electrón. Este efecto se muestra para una red única plana [24].

Por tanto, para un segundo electrón, es energéticamente más favorable para tomar ventaja de la acumulación de la carga positiva a una distancia grande detrás del primer electrón. Esto explica la razón para la gran longitud de coherencia en los electrones del par de Cooper. Algunos valores cuantitativos son: los electrones se mueven unas 100 veces más rápidos que los iones, la longitud de coherencia es de unos 10^{-7} m [1000 Ångströms (Å)] y la separación entre iones en la red (constante de red) es de cerca de 10^{-10} m (1 Å). La gran separación entre electrones del par de Cooper, obvia la objeción para el apareado de cargas del mismo signo [24].

2.5. Superconductores Tipo I y Tipo II

2.5.1. ¿Cuándo un superconductor es de tipo I ó tipo II?

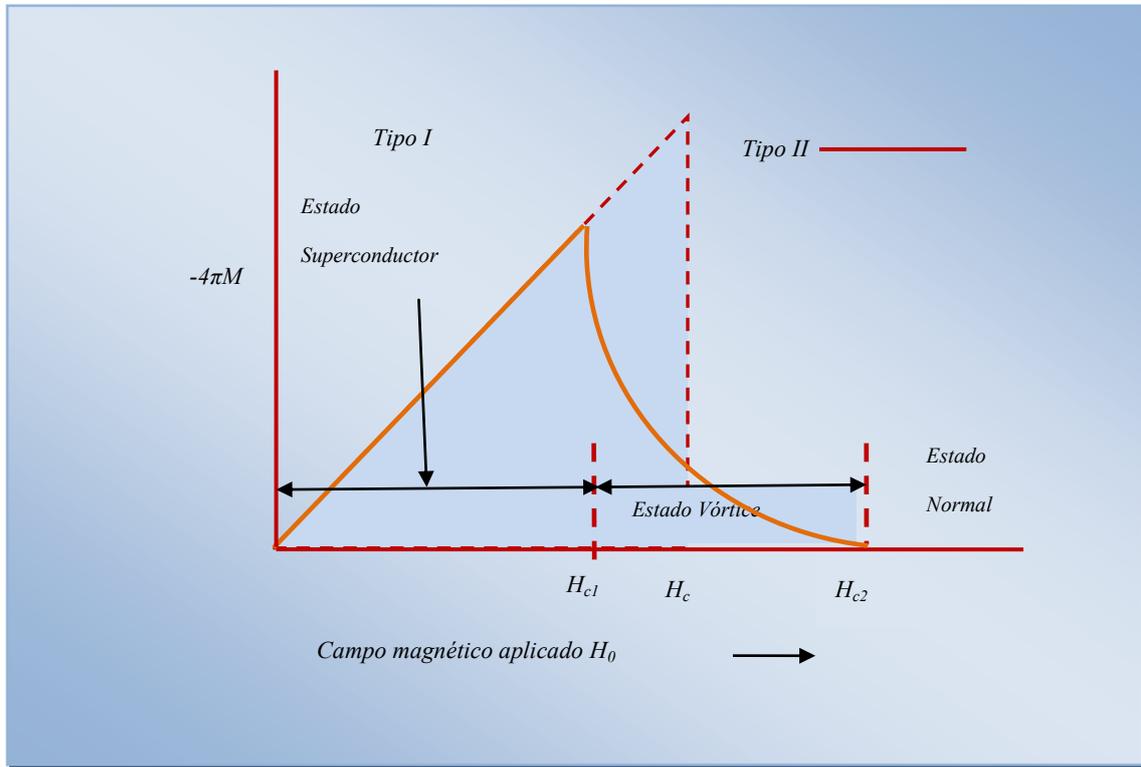


Figura 2-9: Magnetización en función del campo magnético aplicado para superconductores tipo I y tipo II [23].

En los mecanismos de la superconductividad, no existe ninguna diferencia en los superconductores de tipo I y de tipo II, ambos poseen propiedades térmicas semejantes en la transición normal dentro de un campo magnético igual a cero: la diferencia está en el efecto Meissner (figura 2-9) [23].

Las dos categorías son clasificadas dependiendo de su valor de campo crítico, y el valor del parámetro de Ginzburg-Landau $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$ esté será explicado más adelante:

$$\kappa < 1/\sqrt{2} \rightarrow \text{Superconductores tipo I}$$

$$\kappa > 1/\sqrt{2} \rightarrow \text{Superconductores tipo II}$$

Al segundo grupo, es decir el de superconductores tipo II, pertenecen los superconductores de alta T_c; la dependencia de las características de un superconductor semi infinito en función del parámetro GL se muestra en la figura 2-10:

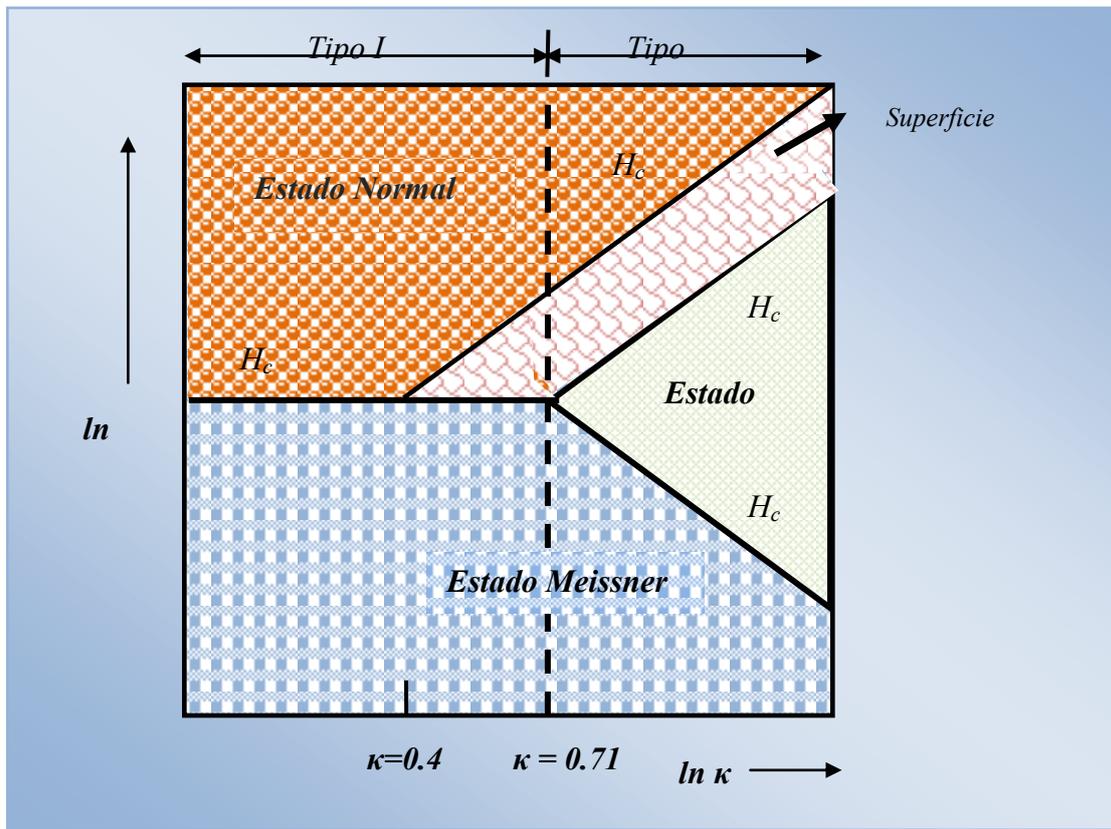


Figura 2-10: Dependencia de las características de un superconductor semiinfinito en función del parámetro de GL [35].

Así tenemos, para el superconductor de tipo I, $\kappa < 0.42$. Mientras, para campos por debajo del campo crítico termodinámico H_c el superconductor está en estado Meissner y todo flujo es expedito de la muestra. En el campo crítico, el campo magnético penetra la muestra, la superconductividad es destruida y la muestra retorna al estado normal. La superconductividad permanece en de tipo I, para $0.42 < \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \approx$

0.71, pero, el estado Meissner no cambia inmediatamente al estado normal con el aumento del campo. En el campo H_c , el flujo puede penetrar la parte interna de la muestra, mientras que una capa es aún superconductora en la superficie de la muestra. En el segundo campo crítico el flujo magnético puede penetrar la muestra en unidades cuantizadas de flujo $\phi_0 = hc/2e$, llamadas vórtices. Abrikosov encontró que estos vórtices forman una red triangular dentro del superconductor, siendo conocida esta como “la red de vórtices de Abrikosov”. Es así, que el estado es llamado el estado de Abrikosov o el estado mixto, en la región $H_{c2} < H_0 < H_{c3}$, solo en una capa pequeña delgada hay superconductividad, mientras que en el interior de la muestra ésta se encuentra en el estado normal. Para superconductores volumétricos de tipo II el tercer campo crítico es aproximadamente igual a $1.69H_{c2}$, para campos mayores a H_{c3} , la superconductividad es destruida y la muestra se encuentra completamente en el estado normal.

Los campos críticos H_c , H_{c1} , H_{c2} guardan dependencia con la temperatura. El diagrama de la figura 2-10 muestra los comportamientos descritos.

Ambos tipos de superconductores también tienen un comportamiento diferente respecto a la magnetización en función del campo magnético externo. En la figura 2-9 la magnetización se define como:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{4\pi}(\mathbf{B} - \mathbf{H}_0) \quad 2-16$$

La inducción magnética es $B = \langle H \rangle$ y H_0 es el campo aplicado.

En $H_0 < H_c$ un superconductor volumétrico de tipo I se encuentra en el estado Meissner y todo el flujo es expedito de la muestra: $\langle H \rangle = 0$ y $-4\pi M = H_0$. En grandes campos, el campo aplicado penetra dentro del superconductor el cual se convierte en

normal $\langle H \rangle = H_0$ y $M = 0$. En el estado Meissner, los superconductores de tipo II, se encuentran en $H_0 < H_{c1}$ y $-4\pi M = H_0$. El valor absoluto de la magnetización $|M|$ decrece cuando el campo incrementa, hasta que desaparece en el segundo campo crítico, esto en el estado mixto o estado vórtice.

Por otro lado, es diferente la energía superficial para los superconductores de tipo I y tipo II [25]. La expulsión del campo externo incrementa la energía del superconductor en un factor $H^2/8\pi$ por unidad de volumen, de acuerdo a esto se espera que sea favorable la aparición de regiones normales en el superconductor. Para que dichas regiones normales tengan creación, requieren una interface con energía superficial negativa σ_{ns} . Los superconductores tipo I y tipo II, tienen un diferente comportamiento con respecto a la energía superficial:

$$\textit{Tipo I:} \quad \sigma_{ns} > 0$$

$$\textit{Tipo II:} \quad \sigma_{ns} < 0$$

En la tabla 2-2 se muestra un resumen de las diferencias que existe entre el superconductor tipo I y tipo II:

Tabla 2-2: Diferencias entre superconductor tipo I y tipo II

	<i>Tipo I</i>	<i>Tipo II</i>
<i>Campo Magnético</i>	<i>Excluye un campo magnético hasta que destruye la superconductividad repentinamente y el campo penetra por completo.</i>	<i>Excluye el campo completamente por encima de un campo H_{c1}.</i>
<i>Recorrido libre medio de los electrones de conducción en el estado normal</i>	<i>La longitud de coherencia ξ es mayor que la longitud de penetración λ.</i>	<i>La longitud de coherencia es pequeña y la longitud de penetración es mayor.</i>

	$\frac{\lambda}{\xi} < 1 \rightarrow \kappa < 0.42$	$\frac{\lambda}{\xi} > 1 \rightarrow 0.42 < \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.71$
<i>Energía de superficie (energía de la interfase, que se encuentra entre una región en el estado superconductor y otra en el estado normal)</i>	<i>Si es siempre positiva mientras el campo magnético se incrementa.</i>	<i>Si la energía se vuelve negativa mientras el campo incrementa.</i>

2.5.2. Superconductores tipo II

Los superconductores de tipo II son también conocidos como superconductores de campo elevado o duros se diferencian sustancialmente de los superconductores ideales (tipo I) [24]. Este tipo de superconductores son generalmente aleaciones o metales de transición. También pertenecen a este grupo los superconductores de alta temperatura T_c .

En estos superconductores, como se menciona en el punto 2.5.1, existen dos campos críticos H_{c1} y H_{c2} que marcan los límites de un cambio en el estado superconductor. Ocurre el efecto Meissner, cuando el campo aplicado es inferior a H_{c1} . Hay una penetración de flujo entre H_{c1} y H_{c2} en el interior del material, como se muestra en la figura 2-11.

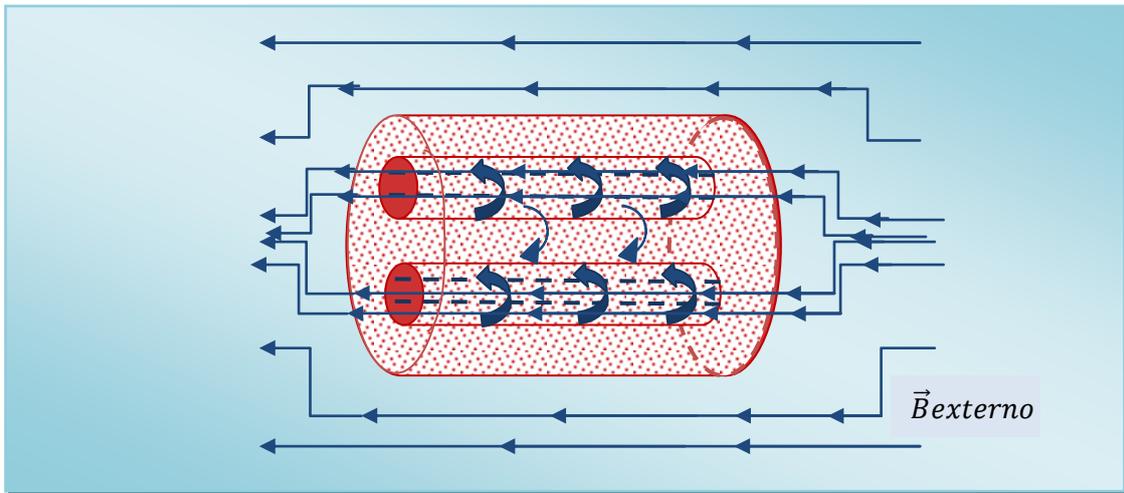


Figura 2-11: Superconductor tipo II [36].

Ahora existe una parte normal y otra superconductora, este estado se le conoce como estado mixto o estado Shubnikov o zona de vórtices. Se destruye el estado superconductor, cuando el campo externo alcanza H_{c2} el flujo magnético penetra en todo material. En la figura 2-12 se muestra el diagrama de fase de este superconductor tipo II.

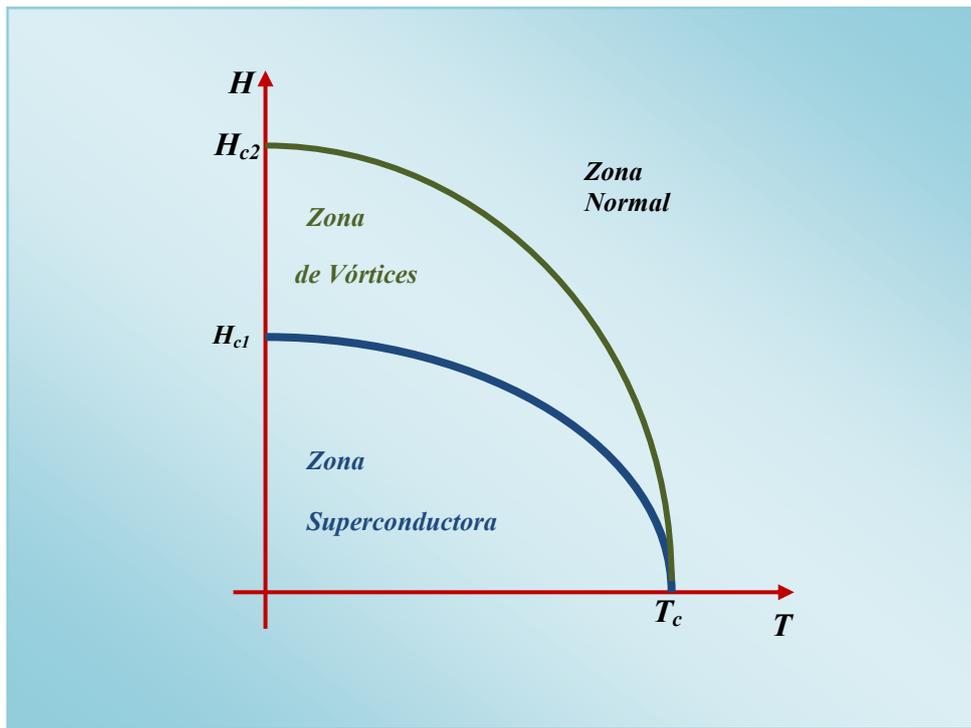


Figura 2-12: Diagrama de fase de un superconductor tipo II [36].

Se inducirán corrientes superconductoras en los vórtices, debido a que las líneas de campo magnético penetran en la zona de vórtices (en las zonas no superconductoras).

De una forma peculiar interactúan entre sí, las corrientes de vórtices, es decir, que desde el momento en que dos líneas atraviesan el material, las correspondientes zonas no superconductoras se van a repeler, debido a la fuerza de Lorentz FL (la fuerza de Lorentz queda contrarrestada por la fuerza de anclaje), hasta que en el caso ideal se agrupan en un esquema de red, configurándose en general en arreglos triangulares que son energicamente más estables.

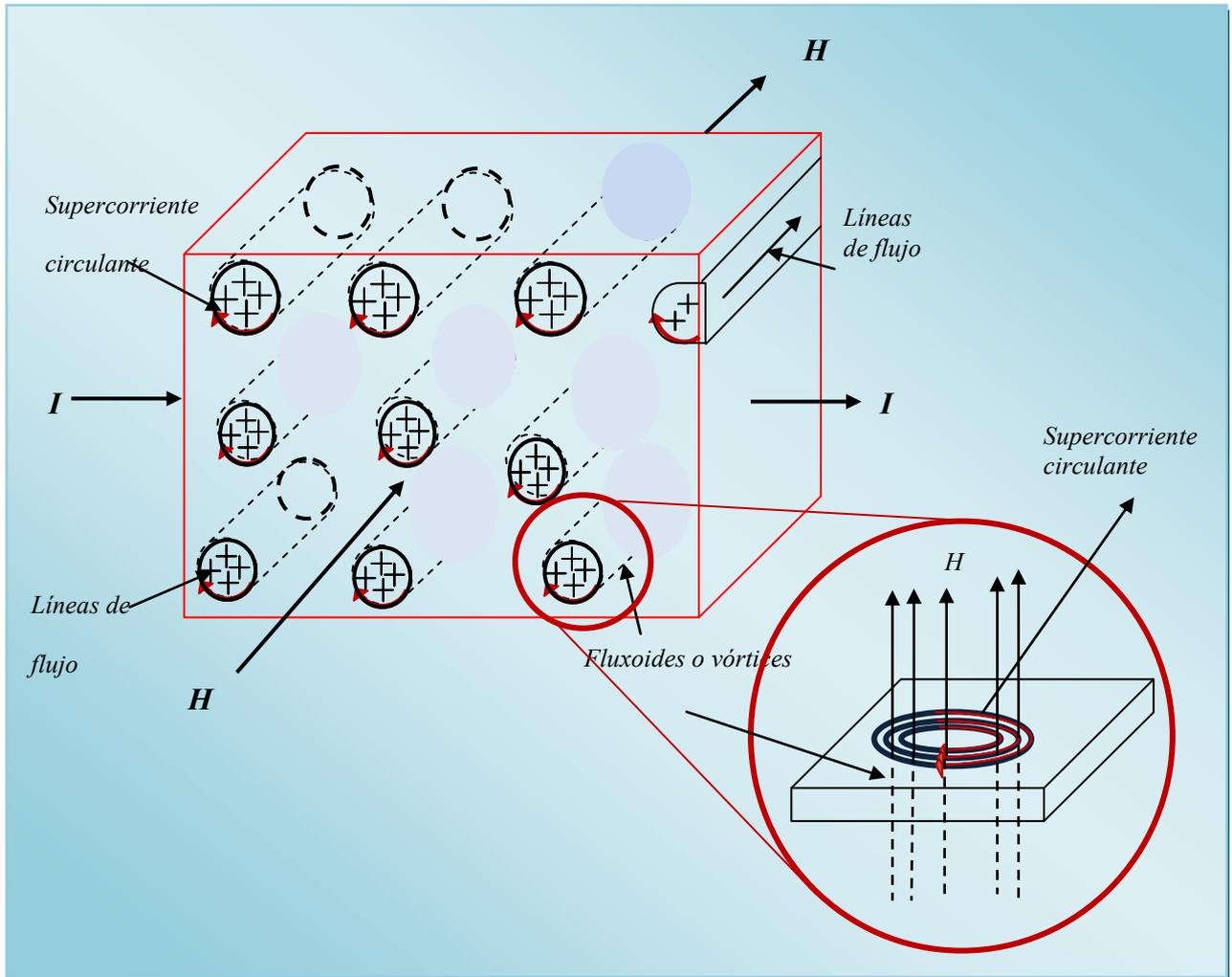


Figura 2-13: Formación de vórtices o fluxoides en un bloque de material superconductor tipo II [24].

En la figura 2-13 se muestra un bloque de material del tipo II con un campo aplicado H y una corriente I normal a H que pasa a través del bloque. El campo aplicado penetra en el bloque, creando una ordenación de fluxoides o vórtices. En el centro del fluxoide, el material superconductor está en el estado ordinario, o normal, de conducción. Sin embargo, fuera del fluxoide, que tiene un diámetro de unas dos profundidades de penetración, el material permanece en estado superconductor.

Estos vórtices pueden moverse y disipar energía, para evitar eso se introducen centros de anclaje que impiden la migración de los vórtices. Un centro de anclaje es un

defecto en la red cristalina que crea un pozo de potencial en el que quedan atrapados los vórtices del flujo.

Para producir centros de anclaje, se usan dos técnicas [26]:

- ❖ *Precipitados normales*: En el material superconductor se introducen partículas de material normal.
- ❖ *Defectos de la red cristalina*: Impurezas, huecos, dislocaciones de red, fallas de apilamiento, defectos locales, agregado de fases no superconductoras a la matriz superconductora, defectos producidos irradiando la muestra con iones de alta energía.

Estos anclajes se pueden representar como fuerzas FA, que se oponen en puntos particulares a las fuerzas de interacción FL, por lo que dificultan y hasta limitan el movimiento de los dominios magnéticos, configurando una distribución irregular de las líneas de campo.

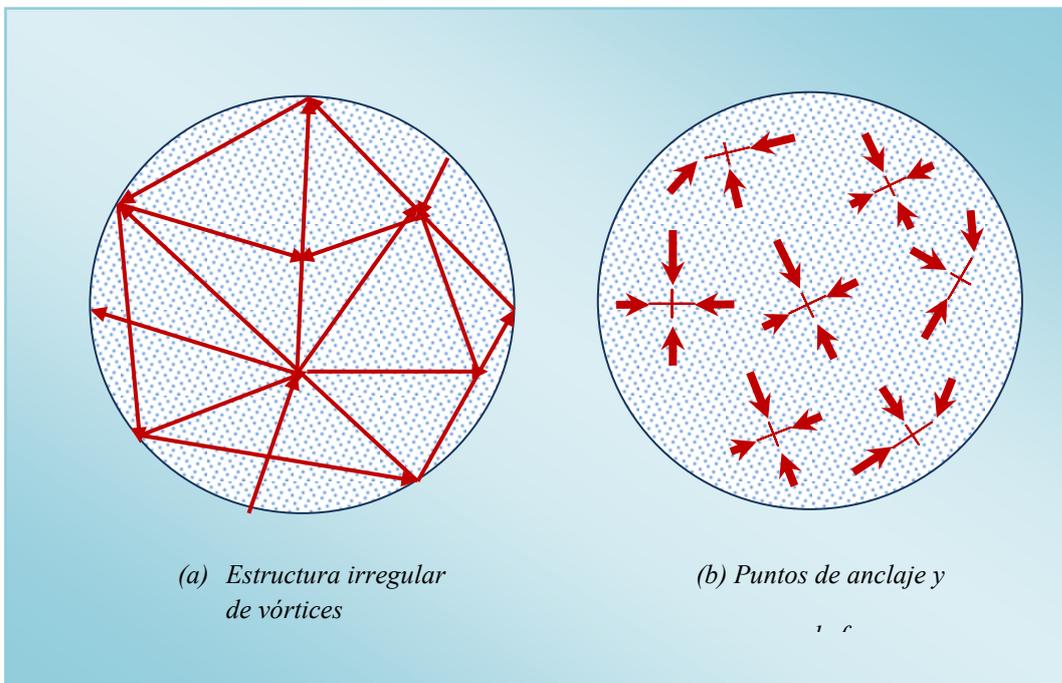


Figura 2-14: Distribución de las líneas de campo debido al anclaje [36]

La corriente máxima a la cual se pueden despreciar los efectos de anclaje se llama corriente crítica j_c , está dada por [27]:

$$|\vec{j}_c| = \frac{|\vec{F}_A|}{|B|} \quad 2-17$$

Para que los vórtices se distribuyan de forma homogénea, aplicamos sobre un superconductor un campo B , superando la fuerza crítica [27]:

$$F_A = j_c * B \quad 2-18$$

2.5.2.1. Vórtices en superconductores tipo II

2.5.2.1.1. Estado de vórtices

Los vórtices son como un flujo turbulento donde las líneas de corriente presentan un patrón circular o espiral, es decir, son movimientos espirales alrededor de un centro de rotación. Algunos ejemplos comunes de vórtices en la atmosfera, son los huracanes, tifones y tornados. En el caso de los superconductores, un vórtice, es un flujo turbulento que gira y las líneas de corriente presentan un patrón circular que cargan un cuanto de flujo magnético. Los vórtices aparecen de forma natural en el estado de Abrikosov y pueden ser vistos como singularidades existentes en el superfluido electrónico.

Cuantización de flujo magnético

Uno de los pocos fenómenos donde se observa fácilmente la cuantización de cantidades físicas a escalas macroscópicas, es la superconductividad. Es así, que cuando el flujo magnético penetra en un superconductor tipo II este es cuantizado. Esto se debe a que $\psi(r) = |\psi(r)|e^{i\varphi(r)}$, es una función univaluada y el cambio de fase a través de cualquier circuito cerrado es múltiplo de 2π . Así, como la función de onda tiene una condición análoga que trae como consecuencia la cuantización del momento angular, en este caso la consecuencia es la cuantización de una cantidad llamada fluxoide, que solo puede tomar valores que sean múltiplos enteros de $\Phi_0 = hc/2e$.

Una característica universal del estado superconductor, es que en ausencia de corrientes, el fluxoide encerrado por un circuito coincide con el flujo del campo magnético Φ a través de la superficie encerrada por el circuito.

Anillo superconductor

La cuantización de flujo tiene muchas implicaciones. Un ejemplo, es la propiedad de conducción perfecta, que se desprende de dicha cuantización. Para eso, suponemos un anillo hecho de material superconductor, en el estado normal $T > T_c$ se somete a un campo magnético pequeño, tal que justo el flujo concatenado por el anillo es Φ_0 . Luego se enfría el material por debajo de T_c de forma que pasa al estado superconductor y posteriormente se apaga la fuente del campo externo. Aparecen corrientes en el anillo por la ley de Faraday que se oponen a la variación de dB/dt . Si la resistencia del material no es nula (como ocurre en cualquier material normal) esas

corrientes decaerán rápidamente y se anulara el campo magnético en el interior del anillo. Pero, si durante el estado transitorio, las corrientes pudiesen decaer en el superconductor, el flujo atrapado no cumplirá con el principio de cuantización (tendría que ser menor que Φ_0 y mayor que cero). Por lo tanto, la cuantización del flujo implica que las corrientes superconductoras generadas fluirán sin decaer.

2.5.2.1.2. Red de Vórtices de Abrikosov

Alexei A. Abrikosov fue quien predijo la teoría del estado mixto [32] y después fue dada a conocer por Feynman cuando describió los vórtices como excitaciones del Helio líquido superfluido [28]. La prueba experimental de la predicción de Abrikosov vino con la observación directa de los vórtices en un superconductor [33]. Abrikosov, en su teoría, considera a los vórtices como objetos magnéticos que permiten la relajación del campo magnético exterior, excluido por las corrientes de Meissner, todo esto en equilibrio termodinámico. Abrikosov, con el fin de minimizar la energía del estado superconductor, encontró en el estado fundamental, los tubos de flujo o vórtices, que forman una red de simetría cuadrada cuando se distribuyen en el material, una configuración de vórtices con simetría hexagonal tiene menos energía que una red cuadrada, esto se demostró teóricamente, en 1964. Cada vórtice, en el estado mixto está caracterizado por un núcleo de tamaño $\xi(T)$ donde el parámetro de orden se encuentra deprimido por corrientes superconductoras que circulan alrededor del núcleo y decaen en una longitud $\lambda(T)$ [29],[30](Figura 2-15).

Por unos errores numéricos, Abrikosov llegó a pensar que una red cuadrada era energéticamente más favorable que una red triangular. Sin embargo, W. Kleiner [31] mostró que era mucho más factible llegar al estado de mínima energía con una red

triangular (red de Abrikosov). Con la finalidad de maximizar la superficie, y así minimizar la energía libre, la naturaleza negativa de la energía superficial del superconductor en contacto con una región de fase normal σ_{ns} , induce a la formación de múltiples regiones normales.

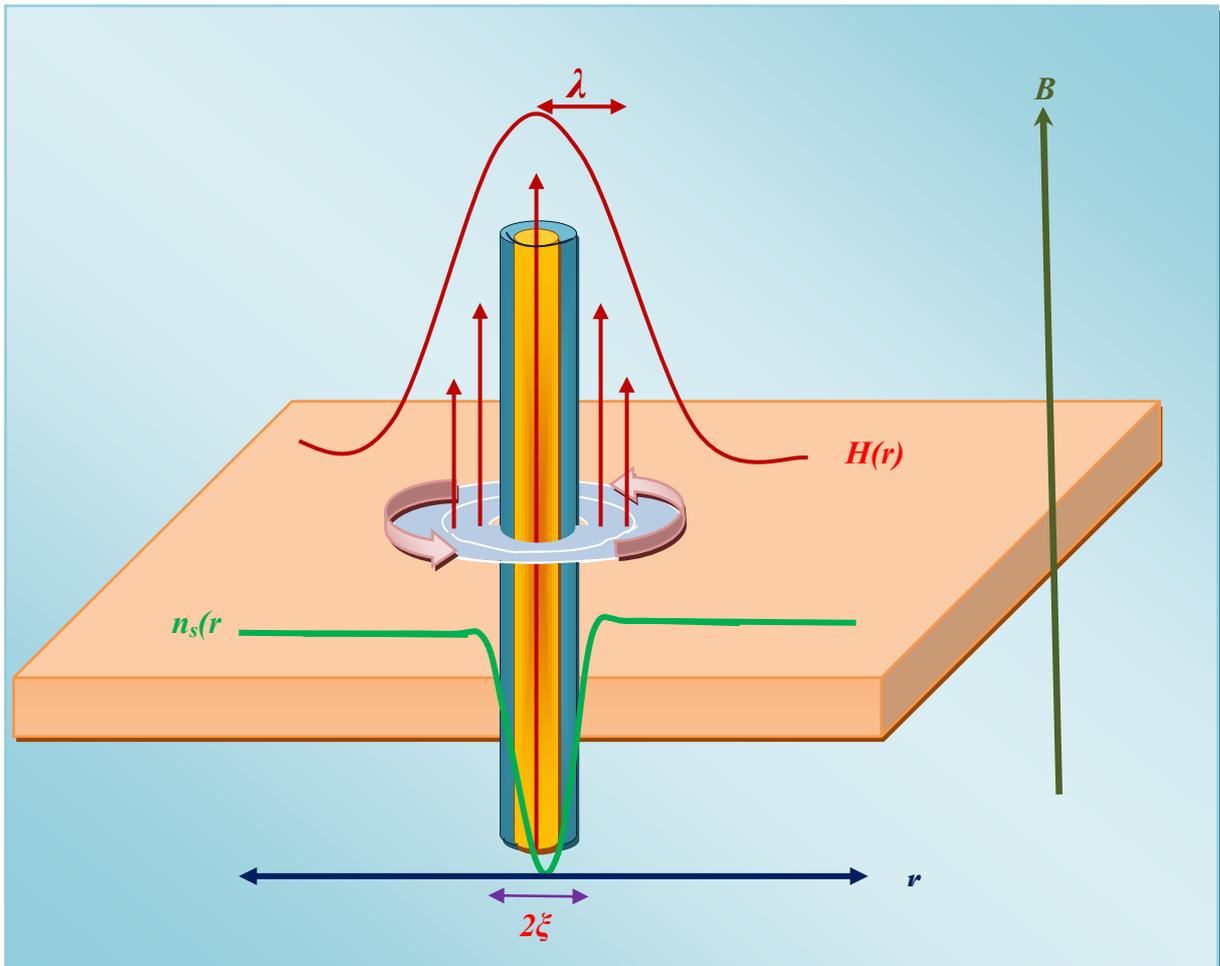


Figura 2-15: Representación de un vórtice aislado: Zona central del vórtice donde el material y los electrones se encuentran en estado normal: la densidad de electrones superconductores n_s , se anula en el núcleo del vórtice [32].

En el llamado límite de London, $\xi \ll \lambda$ podemos considerar $|\psi|^2$ es constante en todo el espacio excepto en el núcleo donde solo la fase es relevante en la variación espacial de ψ . Si tomamos el rotacional de la segunda ecuación de GL, tenemos:

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = \frac{e^*}{m^*} |\psi|^2 \left(\hbar \nabla \times \nabla \varphi - \frac{e^*}{c} \nabla \times \mathbf{A} \right) \quad 2-19$$

$$\frac{c^2 \Phi_0}{8\pi^2 \lambda^2} (\nabla \times \nabla \varphi) - \frac{c}{4\pi \lambda^2} \mathbf{h} \quad 2-20$$

Ahora consideremos, la presencia de un vórtice i paralelo al eje z , localizado en $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ en el plano xy . Integrando la ec. (2-19), obtenemos [37]:

$$\int d^2 r \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \mathbf{j}_s = \frac{c^2 \Phi_0}{8\pi^2 \lambda^2} \int d^2 r \hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \nabla \varphi) - \frac{c}{4\pi \lambda^2} \int d^2 r \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h} \quad 2-21$$

$$\frac{c^2 \Phi_0}{8\pi^2 \lambda^2} \oint d\mathbf{l} \cdot \nabla \varphi - \frac{c}{4\pi \lambda^2} \int d^2 r \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h}$$

$$\frac{c^2 \Phi_0}{8\pi^2 \lambda^2} 2\pi L - \frac{c}{4\pi \lambda^2} \int d^2 r \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h}$$

En esta última relación L representa el número de cuantos de flujo magnético contiene el vórtice. Así la vorticidad, es una función fuente de $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i)$ de un vórtice definida como:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = \hat{\mathbf{z}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) L \quad 2-22$$

2.6. Propiedades de Estado Superconductor

2.6.1. Aspectos teóricos

El estado superconductor es un estado ordenado de los electrones de conducción del metal. El orden consiste en la formación de pares asociados no fuertemente ligados de electrones. Los electrones se ordenan y se dan a temperaturas por debajo de la temperatura de transición o temperatura crítica T_c y se desordenan cuando se supera la temperatura de transición [23]. Es decir, un material de estado normal se convierte al estado superconductor cuando se enfría por debajo de su temperatura de transición, el cual está definido por dos propiedades esenciales:

2.6.1.1 Resistividad eléctrica cero en DC:

Para medir la resistencia eléctrica de una muestra de cualquier material solo se coloca en un circuito eléctrico en serie con una fuente de corriente I y medir la tensión V a través de la muestra. La resistencia está dada por la ley de Ohm $R = V/I$. Si la tensión es cero, entonces significa que la resistencia es cero.

En los superconductores, es cero la resistividad eléctrica $\rho = 0$, esto se evidencia por posibilidad de corriente eléctrica directa a circular sin ninguna atenuación mensurable – corrientes persistentes [38], es decir, hacia una perfecta conductividad DC por debajo de la temperatura crítica T_c .

2.6.1.2 Diamagnetismo perfecto:

En 1933, W. Meissner y R. Ochsenfeld descubrieron que las propiedades magnéticas de un material cambian radicalmente cuando aparece la superconductividad. Observaron que el plomo en estado superconductor expulsa el campo magnético de su interior, independientemente de si éste se aplica antes o después de la transición superconductor (ver figura 2-16). Esta propiedad se conoce como el efecto Meissner [3].

2.6.2. Vórtices propiedades de anclaje

Fuerzas de anclaje puede ser el resultado de variaciones de homogeneidad espacial del material tal como impurezas, defectos o límites de granos. Esto provoca variaciones locales en ciertos parámetros tales como longitud de coherencia del superconductor, ξ , longitud de penetración, λ , y el campo crítico [24] para cambiar localmente la energía libre por unidad de longitud de una línea de corriente o flujo.

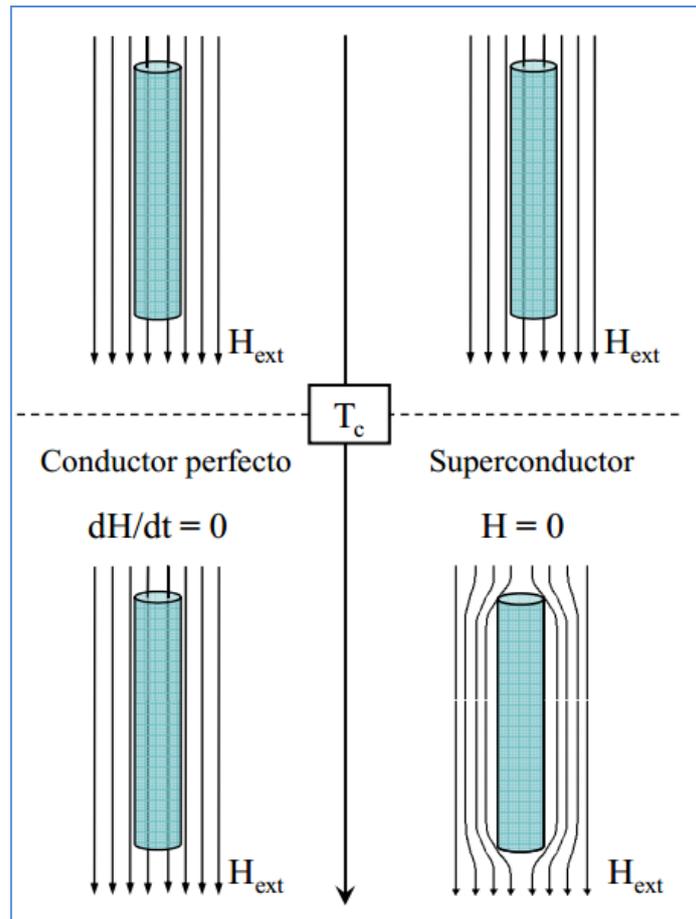


Figura 2-16: Diagrama del comportamiento bajo un campo magnético de un conductor perfecto (izquierda) y un superconductor (derecha). En la transición de un metal normal a conductor perfecto (un hipotético material con resistencia nula), la derivada del campo magnético con respecto al tiempo es cero ($dH/dt = 0$), por lo que el valor del campo en su interior va a ser igual al valor del campo externo justo antes de su transición. En un superconductor, por debajo de la transición, el campo magnético siempre es cero en su interior ($H=0$) de forma que un campo externo no nulo va a ser expulsado. A esta respuesta del superconductor se le conoce como efecto Meissner [39].

El movimiento de vórtice puede ser causado por un aumento de temperatura cuando la energía térmica es suficiente para la línea de vórtice más allá de una barrera de potencial como un defecto en el material que se fija-movimiento de vórtice activado térmicamente. Este movimiento de los vórtices puede ocurrir incluso para valores muy bajos de densidad de corriente [40]. Este efecto se llama “flujo de arrastre (flux-creep siglas en inglés)” [41] e influye en la forma de los gráficos $R(T)$ y $V(I)$.

En relación a las fuerzas de Lorentz, cuando la intensidad de la fuerza de anclaje es pequeña, el movimiento de vórtices alcanza un estado casi constante llamado “flujo de corriente (flux-flow siglas en inglés)” [29], caracterizado por una resistividad de flujo, ρ_f , comparable a la resistividad del material en el estado normal.

Experimentos iniciales, para corrientes mayores, indicaron que [41] la característica $V(I)$ se convierte en lineal y que la resistividad depende del campo magnético aplicado de acuerdo con la relación:

$$\rho_f = \left(\frac{H}{H_{c2}} \right) \rho_n \quad 2-23$$

ρ_f – Resistividad de flujo

ρ_n - Resistividad de estado normal

H – Campo aplicado

H_{c2} - Campo critico superior

Esta región para corrientes elevadas se denomina sistema de “flujo de corriente (flux-flow (FF – siglas en ingles))”.

En los clásicos materiales superconductores de baja temperatura, SBT, los vórtices son tridimensionales y con dimensiones relativamente altas [40] lo que facilita su anclaje. Por otro lado, la baja temperatura de transición de estos superconductores minimiza el movimiento de vórtices activado térmicamente. Estas características se reflejan en la forma de los gráficos de $V(I)$ y $R(T)$ que tienen una transición para el régimen resistivo de “flujo de corriente” relativamente estrecha.

En los superconductores de óxido de cobre de alta temperatura, SAT, poseen vórtices bidimensionales que dificultan su anclaje y poseen temperaturas de transición

mucho más altos que favorecen el movimiento de los vórtices activados térmicamente. Estas características se reflejan en la forma de los gráficos $V(I)$ y $R(T)$ que presentan una transición para régimen resistivo de “flujo de flujo” más gradual [40].

La figura 2-17 muestra un comportamiento característico del campo eléctrico en los gráficos en función de la densidad de corriente $E(J)$, (análogos a $V(I)$) para ambos tipos de superconductores.

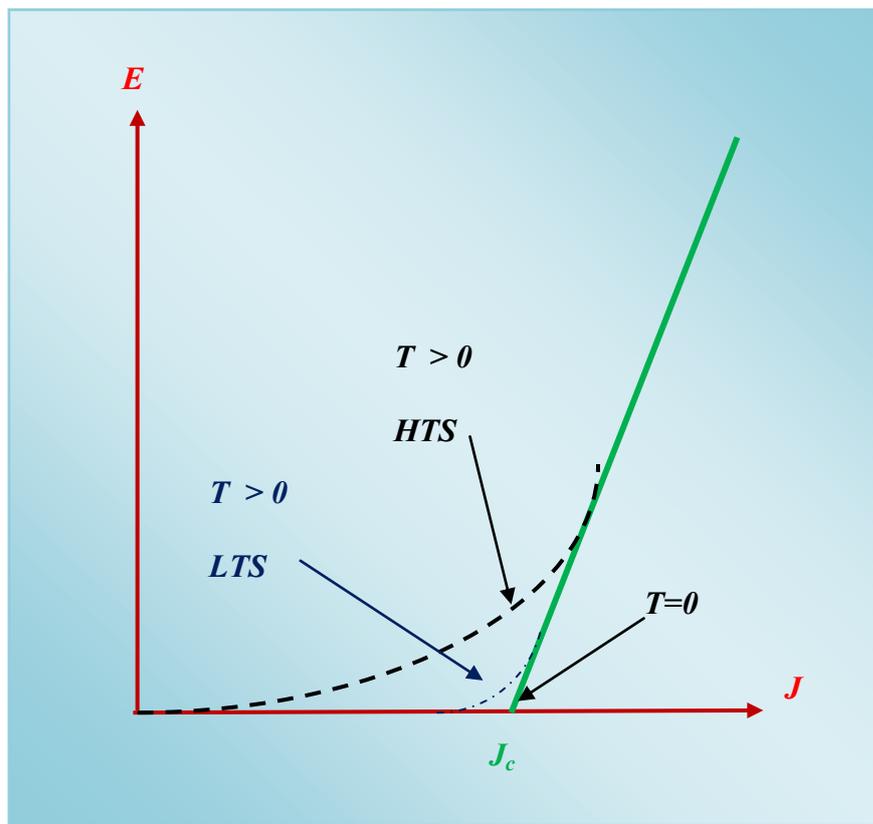


Figura 2-17: Comportamiento característico $E(J)$ en HTS y LTS. [40]. Los puntos revelan tensiones “flujo de arrastre (flux-creep)” – el movimiento creado por el vórtice activado térmicamente.

La figura 2-18 muestra un esquema general de la característica $V(I)$ de un típico alambre superconductor [41].

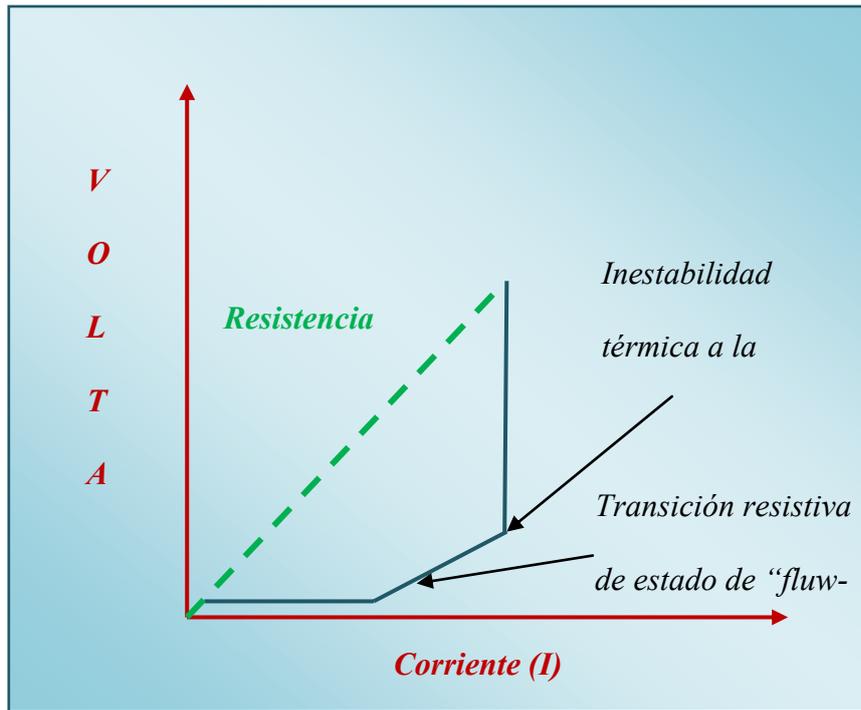


Figura 2-18: Esquema característico $V(I)$ para un típico alambre superconductor [41].

Como se puede observar en la figura 2-18, para pequeñas intensidades de corriente en la muestra, es en el estado superconductor que presenta un voltaje cero. A partir de la intensidad de corriente – corriente crítica, I_c , surge una tensión en la muestra y el material entra en un régimen resistivo lineal de “flujo de corriente (fluw-flow en inglés)”. Al aumentar aún más la intensidad de corriente el calentamiento por efecto Joule finalmente hace que se exceda la temperatura crítica de la muestra que causa esta transición al estado normal después de introducir la resistencia, el comportamiento normal indicado en la figura 2-18 mediante la extensión de la línea de puntos.

2.6.3. Constante de acoplamiento electrón-fonón- λ

La constante de acoplamiento electrón –fonón, es una medida de interacción atractiva entre el electrón y el fonón. Este parámetro está definido [42]:

$$\lambda = N(0)V_{ph} \quad 2-24$$

$N(0)$ – Densidad de estados de spin en una energía de Fermi.

V_{ph} – Interacción atractiva entre electrón – fonón.

Los superconductores pueden ser clasificados en tres distintos régimen por el valor del parámetro de esta constante [42]:

Régimen de acoplamiento débil: $\lambda \ll 1$

Régimen de acoplamiento intermedio: $\lambda \sim 1$

Régimen de acoplamiento fuerte: $\lambda \gg 1$

El valor de λ varía entre 0.1 a 1.6 en los superconductores no óxidos [42].

2.6.4. Brecha superconductora

La interacción atractiva electrón – electrón mediada por la atracción electrón-fonón provoca la existencia de una brecha de energía $E_g = \Delta$ entre el estado fundamental y el estado superconductor inferior excitado [44]. La brecha de energía del superconductor es, de naturaleza distinta de los aisladores, causado por la interacción de los electrones de enlace de la red cristalina [45]. La interacción atractiva electrón – fonón es poco intensa originando un salto de energía BCS típico de $\approx 10^{-4}eV$,

alrededor de tres órdenes de magnitud menor que la de la brecha de energía característica de los semiconductores [44].

En las mediciones de calor específico electrónico en función de la temperatura es donde se muestra la existencia de una brecha de energía superconductor. El calor específico está dado por la siguiente expresión:

$$e^{-E_g/k_B T} \quad 2-25$$

k_B - constante de Boltzmann

E_g - Brecha de energía

Para un sistema térmicamente activado, este tipo de dependencia de la temperatura exponencial es un comportamiento característico, y por tanto indica la existencia de una brecha de energía entre el estado fundamental superconductor y estados excitados térmicamente.

En la figura 2-18, se observa que a bajas temperaturas el calor específico de un metal en estado superconductor aumenta mucho más lentamente que en el mismo material en el estado normal. Ocurre esto porque a bajas temperaturas el número de excitaciones térmicas son muy pequeñas. Para temperaturas próximas a la temperatura crítica el número de excitaciones térmicas aumenta rápidamente y el calor específico en estado superconductor sobrepasa el estado normal.

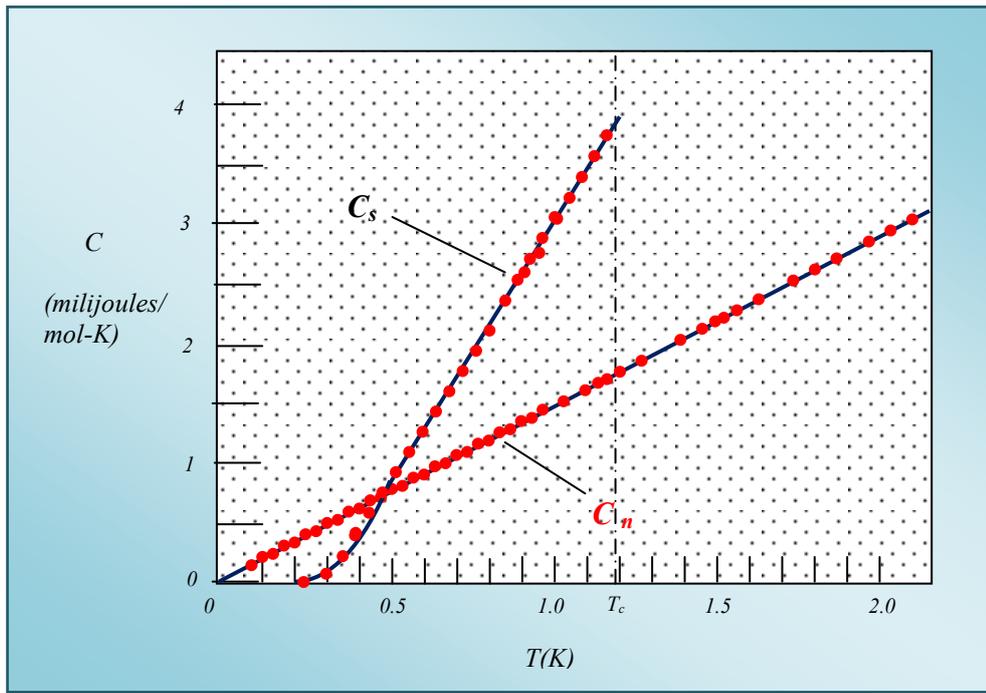


Figura 2-19: Calor específico electrónico a bajas temperaturas del aluminio en el estado normal C_n y en el estado superconductor (en el campo nulo), C_s [46]. (Gráfico no está a escala).

Cuando la temperatura crítica se alcanza, el material vuelve a su estado normal y la curva de calor específico vuelve de manera brusca al comportamiento lineal del estado normal [40].

Como se puede ver, en la figura 2-19, hay una discontinuidad en la temperatura crítica en el calor específico electrónico en el estado superconductor.

Este es un factor característico de una transición de fase de segundo orden caracterizado por la ausencia de calor latente y por una discontinuidad en el calor específico [46]. Por lo tanto, la transición de fase superconductor es una transición de fase de segundo orden.

2.6.5. Longitudes características de la teoría de Ginzburg –Landau

La teoría de GL introduce importantes longitudes características: Longitud de coherencia, longitud de penetración de London y el parámetro de GL.

2.6.5.1. Longitud de coherencia – ξ

Pippard, en 1953, introdujo el concepto de longitud de coherencia, ξ , una de las longitudes características de un superconductor. Esta longitud se relaciona con el hecho de que las densidades de superelectrones, no pueden cambiar rápidamente con la posición, solo una distancia característica [44].

La longitud de coherencia, es el rango de distancia característica, para la cual puede variar considerablemente la concentración de superelectrones [43].

La longitud de coherencia intrínseca, ξ_0 , es una propiedad intrínseca de un superconductor puro [44] siendo independiente de la temperatura. Los valores de ξ_0 , puede variar desde unos pocos *nm* para los superconductores de alta temperatura y algunas cientos de *nm* en elementos superconductores como Sn o Al [43].

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_f}{\pi \Delta(0)} \quad \mathbf{2-26}$$

ξ_0 . Longitud de coherencia intrínseca

v_f . Velocidad de Fermi

\hbar - Constante de Planck reducida

$\Delta(0)$ - Brecha de energía para T=0K

En un superconductor impuro se designa la longitud de coherencia, $\xi(T)$. Este depende de la temperatura y de la pureza del material disminuye con la presencia de impurezas. Para las muestras con una elevada concentración de impurezas caracterizado por un pequeño recorrido medio libre, l_e , la longitud de coherencia disminuye para un valor dado por $(\xi_0 l_e)^{1/2}$ [44]. En MgB_2 , la longitud de coherencia presenta valores característicos anisotrópicos (en el cero absoluto) de $\xi_{ab}(0) = 10 \pm 2 \text{ nm}$ y $\xi_c(0) = 2 - 3 \text{ nm}$ [47]

2.6.5.2. Longitud de penetración de London – λ

La longitud de penetración al igual que la longitud de coherencia, es una de las longitudes características de un superconductor. Este parámetro indica la profundidad a la que un campo magnético penetra en una muestra superconductora.

De acuerdo con la teoría de London de la superconductividad, una muestra con un espesor mayor a la longitud de penetración, la densidad de flujo magnético decae exponencialmente a medida que entra en un metal superconductor [44]. La longitud de penetración de London, λ_L , vienen dado por la expresión (2-27) [48]:

$$\lambda_L = \left(\frac{m_c}{\mu_0 n_c q_c^2} \right)^{1/2} \quad 2-27$$

m_c -Masa de los pares de Cooper

n_c -Densidad de pares de Cooper

q_c -Carga de los pares de Cooper ($2e$)

λ_L - Longitud de penetración de London

Los valores típicos de la longitud de penetración de London en cero absoluto varían entre $10^{-5}cm$ y $10^{-6}cm$ [49]. En MgB_2 , la longitud de penetración es anisotrópico y los valores característicos en cero absoluto son del orden de $10^{-5}cm$: $\lambda_{ab}(0) = 110 - 113nm$ y $\lambda_c = 210 - 280nm$ [47].

2.6.5.3. Parámetro de Ginzburg-Landau – $\kappa(T)$

El parámetro de GL, $\kappa(T)$, se define como la relación entre la longitud de penetración y la longitud de coherencia:

$$\kappa(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad 2-28$$

$\lambda(T)$ - Longitud de penetración dependiente de la temperatura

$\xi(T)$ - Longitud de coherencia dependiente de la temperatura

Para un superconductor, este parámetro es importante ya que determina si es, un superconductor de tipo I o de tipo II. Un superconductor tipo I, presenta un valor $k < (1/\sqrt{2})$ y un superconductor tipo II, presenta un valor $k > (1/\sqrt{2})$ [43]. Así como se indicó en el punto 2.5.1. Por ejemplo, el elemento superconductor Al , tiene un valor $k \approx 0.03$, es un caso extremo de un superconductor de tipo I. Mientras que los superconductores de alta temperatura, con longitud de penetración mucho mayor a la longitud de coherencia, son un caso extremo de superconductores tipo II. Por ejemplo, el $HgBa_2 Ca_2 Cu_3 O_{8+\delta}$ presenta un valor $k \approx 100$ [43].

En MgB_2 , tal como los óxidos superconductores es alta temperatura, el parámetro de GL es anisotrópico y tienen valores típicos de $k_{ab} \approx 10$ y $k_c \approx 100$. (Ver Tabla 3-2 – Capítulo III).

2.6.6. Corriente crítica- J_c

La densidad de corriente crítica, es la máxima corriente que un superconductor puede sostener antes de que se desarrolle un voltaje. Si se considera un alambre superconductor conectado a una fuente externa este transportará cierta cantidad de corriente llamada corriente de transporte, J_i . Si además, el superconductor se encuentra en un campo magnético, corrientes de apantallamiento aparecerán en la superficie del mismo, J_H , cancelando el flujo magnético en el interior del material. La corriente total estará dado por:

$$J_T = J_i + J_H \quad 2-29$$

La superconductividad se pierde si el valor de J_T supera el valor de la densidad de corriente crítica J_c .

2.6.6.1. Dependencia de $J_c(T)$ y $J_c(H)$

2.6.6.1.1. Dependencia de $J_c(T)$

Existen diversas expresiones que se utilizan para ajustar los datos experimentales, $J_c(T)$, pero todas toman una dependencia basada en una ley de

potencias en que la densidad de corriente crítica toma un valor máximo para $T=0$ K y un valor nulo para $T=T_c$.

Para el análisis de los resultados experimentales, $J_c(T)$, fue aplicada en la función de la forma (2-30) similar a la utilizada en S.Y.Xu. [50] en el estudio de medidas resistivas realizadas en películas finas de MgB_2 .

$$J_c(T) = J_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^\alpha \left[1 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^\beta \quad 2-30$$

$J_c(0)$ - Densidad de corriente crítica para $T= 0$ K (A/cm²)

T_c - Temperatura crítica en Kelvin

α y β - Constantes

El conocimiento de las constantes α y β de la expresión (2-30) permite la identificación de algunos mecanismos de anclaje de vórtices dominantes. Como ejemplo, sería posible distinguir entre el mecanismo de anclaje de vórtices que da como resultado del desorden del camino medio libre de los portadores de carga en la proximidad de los defectos de la que resulta las fluctuaciones espaciales de la temperatura de transición. En el primer caso $\alpha = 5/2$ y $\beta = -1/2$ mientras que en el segundo caso $\alpha=7/6$ y $\beta=5/6$. El primer caso, es el más favorable para el anclaje de vórtices posibilitando un mejor rendimiento $J_c(T)$.

Este tipo de análisis se utilizó en MgB_2 [51] en muestras sólidas y películas delgadas. Los autores del estudio obtuvieron un mejor ajuste a los datos experimentales con la función de (2-30) para $\alpha = 7/6$ y $\beta = 5/6$, lo que sugiere que el mecanismo de anclaje del vórtice en MgB_2 es fundamentalmente determinado por las fluctuaciones espaciales de temperatura de transición.

2.6.6.1.2 Dependencia de $J_c(H)$

Los modelos de estado crítico proporcionan una descripción de cómo la densidad de corriente crítica es limitada por la fuerza de Lorentz.

En un superconductor de tipo II impuro en estado mixto, el perfil de la densidad de flujo depende de la intensidad de fuerza de anclaje de vórtices. El aumento de la medida de la fuerza de anclaje por unidad de volumen, α_c , permite gradientes de flujo más altas y por lo tanto densidades de corriente más altas, J .

Para que exista una configuración estable de la medida de flujo de la fuerza de anclaje por unidad de volumen, α_c , la fuerza de Lorentz no puede ser menor en cualquier punto de la muestra [40].

$$|\mathbf{J} \times \mathbf{B}| \leq \alpha_c(\mathbf{B}) \quad 2-31$$

α_c , es una función de la medida de densidad flujo, la temperatura, la densidad y tipo de centros de vórtices de anclaje presentes. Cada uno de los modelos de estado crítico asume una relación diferente entre las densidades de flujo en un superconductor y las densidades de corriente crítica. El primer y más simple modelo fue propuesto por C.P. Bean [53].

Si las corrientes de transporte o blindaje son cicladas, modelos de estado crítico prevén la aparición de flujo magnético atrapado. El área encerrada en la curva de histéresis aumenta con la intensidad del anclaje de vórtices. Por lo tanto, la altura de las curvas de histéresis está relacionada con una máxima capacidad de transporte de corriente por un superconductor impuro de tipo II. En los modelos de estado crítico la

densidad de corriente crítica es determinada a partir de las curvas de histéresis siendo proporcional al momento magnético irreversible, ΔM , de la muestra [49].

Se realizaron ciclos de histéresis para varias temperaturas entre 5 K y 35 K, para campos hasta 10 Tesla, en la Universidad de Aveiro [38]. La densidad de corriente crítica, $J_c(H)$, fue determinada a partir de la altura de la curva de histéresis, ΔM , usando el modelo de estado crítico descrito en la referencia [54] para el largo de un paralelepípedo de sección $2a \times 2b$.

$$J_c(H) = \frac{10\Delta M}{[a(1-a/3b)]} \quad 2-32$$

2.7. Superconductores duros

Cuando superconductor tipo II se encuentra en presencia de un campo magnético con valor igual a B_{app} , donde $B_{c1} < B_{app} < B_{c2}$ y por el cual circula una corriente J perpendicular a los vórtices presentes, aparece una fuerza con el valor proporcional a:

$$F_L = \vec{B} \times \vec{J} \quad 2-33$$

F_L es conocida como la fuerza de Lorentz. Esta fuerza genera un movimiento de los vórtices como se aprecia en la figura 2-19(a). Si las líneas de flujo magnético se mueven con una velocidad v el campo eléctrico inducido es:

$$E = \vec{B} \times \vec{v} \quad 2-34$$

Como el núcleo de cada vórtice está prácticamente en el estado normal (figura 2-14), los electrones en esta región generan resistencia eléctrica en presencia de este campo eléctrico y por ende una disipación de energía. Para evitar la aparición de esta resistencia eléctrica es necesario detener el movimiento de las líneas de flujo magnético. Esto se puede lograr con el anclaje de los vórtices. Algunas inhomogeneidades y defectos en el material pueden actuar como centros de anclaje fijando los vórtices en su posición. Dicha interacción es parecida a una fuerza de fricción que previene el movimiento de los vórtices hasta que la fuerza de Lorentz excede cierto valor. La fuerza total de anclaje de todos estos centros en una unidad de volumen de la línea de flujo magnético se conoce como densidad de fuerza de anclaje, denotada por F_p . Esta fuerza proviene de la energía potencial que las líneas de flujo experimentan dependiendo de su posición con respecto al centro de anclaje. Cuando esta fuerza iguala a la fuerza de Lorentz (2-33) el sistema se encuentra en el estado crítico y se puede obtener la siguiente relación:

$$J_c = \frac{F_p}{B} \quad 2-35$$

La introducción de inhomogeneidades y defectos en el material contribuyen con el aumento de la densidad de corriente que el material puede transportar sin pérdidas (figura 2-20 (b)), por lo tanto esta depende del tipo, densidad y arreglos de los centros de anclaje.

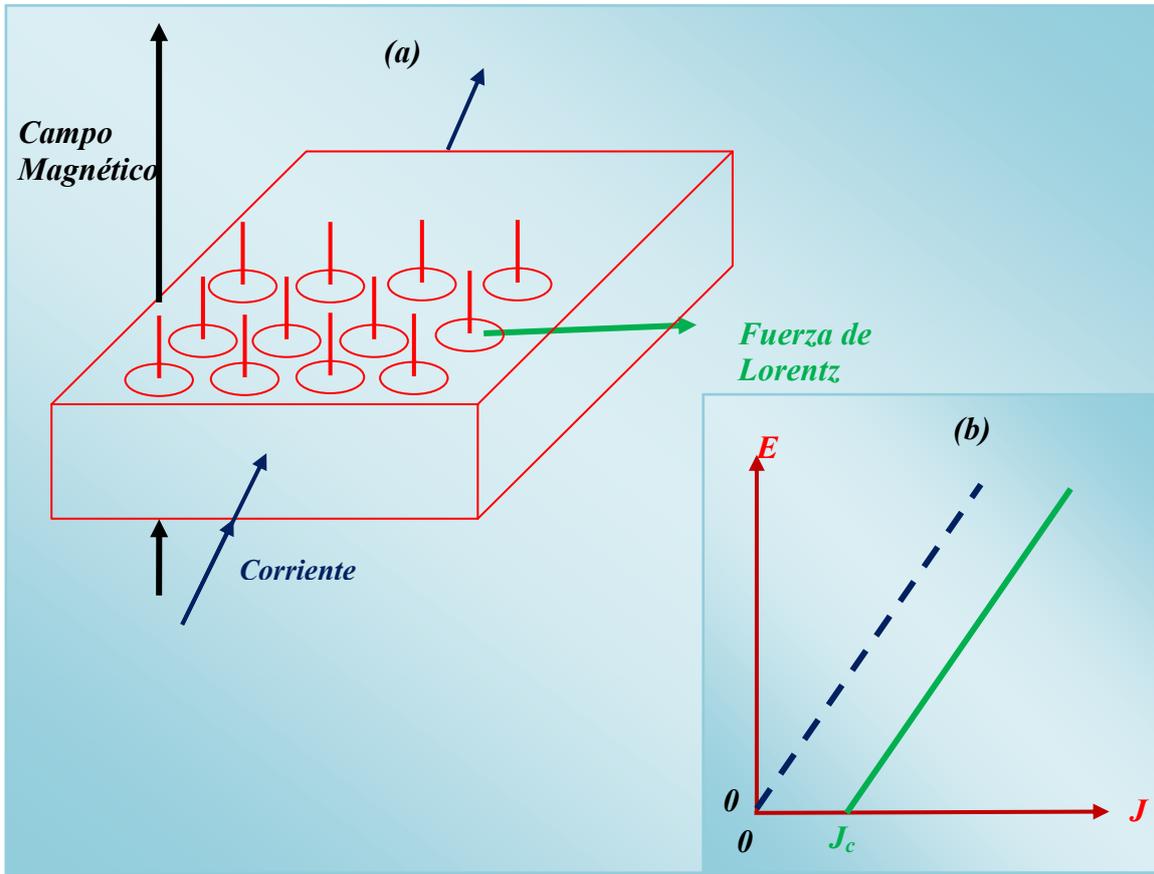


Figura 2-20: a) Movimiento de los vórtices debido a la fuerza de Lorentz en un superconductor que transporta una corriente en presencia de un campo magnético. b) Curva de corriente – voltaje en presencia (línea sólida) y ausencia (línea discontinua) de centros de anclaje [55].

Un superconductor tipo II con fuerte anclaje es llamado Superconductor duro. Estos superconductores están muy adecuados para imanes de alto campo, ellos permiten menos disipación de flujo de corriente en altos campos magnéticos. Estos conductores exhiben una fuerte histéresis magnética que es el origen de una muy molesta ‘corriente persistente’ de los multipolos en los imanes del acelerador superconductor [56].

2.7.1. “Flux Flow” (FF)

El fenómeno “*flux flow*”, ocurre cuando todo conjunto de vórtices se mueve lateralmente a cierta velocidad, si la fuerza de anclaje en un superconductor es débil o si la fuerza de Lorentz es muy grande (altos valores de la corriente) excediendo la primera. La teoría más aceptada para describir este estado fue propuesta por Bardeen y Stephen [57]. Considerando un vórtice de radio ξ en movimiento, este generará un campo eléctrico en su interior y en los alrededores. Este produce una pérdida igual a $W = \rho_{ff} J^2$ y por tanto una resistividad característica. El resultado es:

$$\rho_{ff} = \rho_n \frac{B}{B_{c2}} \quad 2-36$$

donde ρ_n es la resistividad en el estado normal. En la ecuación 2-36 cuando B es igual a B_{c2} , ρ_{ff} se convierte en ρ_n como es de esperarse y cuando B es cero ρ_{ff} también lo es ya que no habrían vórtices presentes en el superconductor.

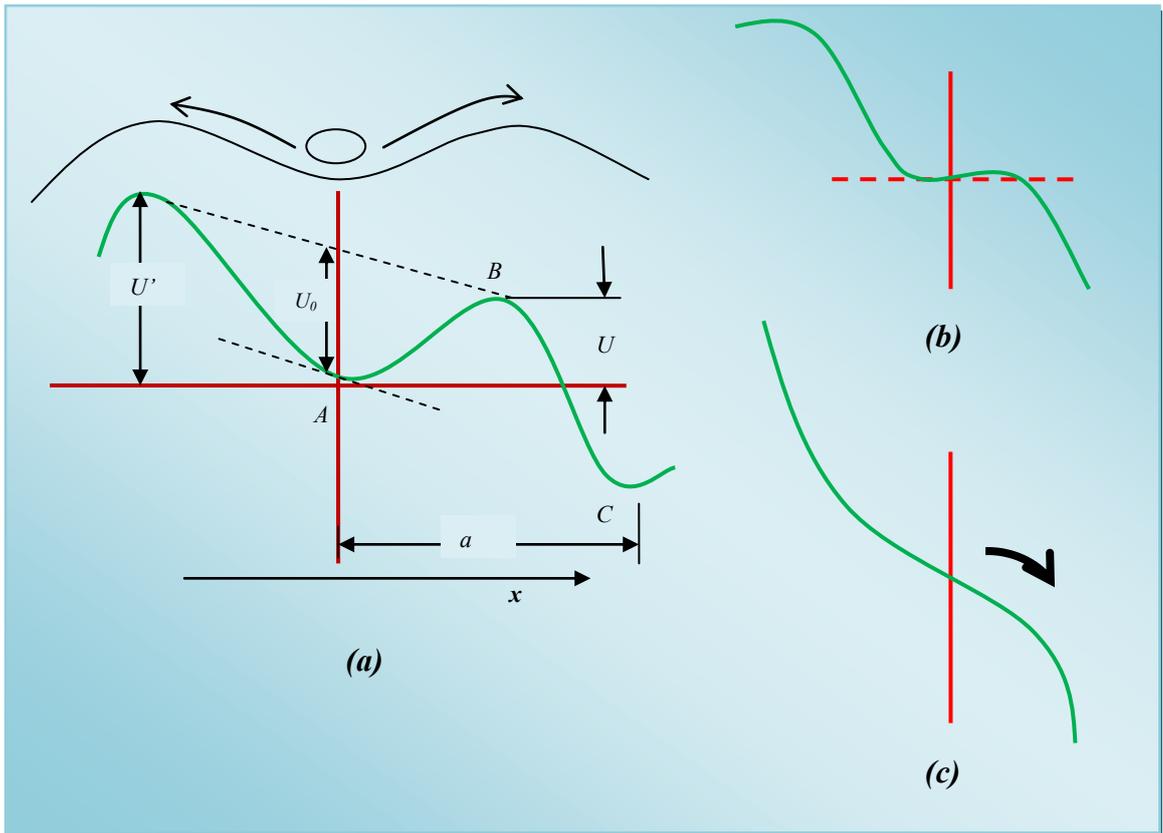


Figura 2-21: Energía de los vórtices Vs posición en los centros de anclaje. (a) Estado donde $J_t \ll J_c$, U es la energía de activación para el desanclaje de los vórtices. (b) Estado crítico $J_t = J_c$ (c) $J_t > J_c$ (FF).[55]

2.7.2. “Flux Creep” (FC)

Cuando un vórtice es anclado por un centro de anclaje, este encuentra un mínimo de energía potencial. Este estado metaestable puede ser perturbado fácilmente por la temperatura introduciendo a los vórtices a moverse (flux creep) hasta encontrar en un nuevo punto de pseudoequilibrio. Anderson y Kim [58] propusieron que la velocidad de escape de los vórtices de los centros de anclaje viene dada por la expresión:

$$v = v_0 e^{-U/kT} \quad 2-37$$

Donde U es la energía de activación, k es la constante de Boltzman y v_0 es una frecuencia de movimiento del vórtice alrededor del punto de mínima energía local. Este fenómeno se hace importante en los superconductores de alta temperatura crítica donde la velocidad de escape y el FC representan un desafío para posibles aplicaciones. Sin embargo la altura de dicha barrera energética U también depende de la corriente transportada por el superconductor. En la figura 2-20 (a) se puede observar que a valores de corriente muy pequeñas el salto de los vórtices puede darse tanto a la izquierda como a la derecha, donde esta última representa la dirección de la fuerza de Lorentz. El punto A representa el punto de mínima energía local donde el vórtice se encuentra anclado. Para ser desanclado la fuerza de Lorentz debe realizar un trabajo para sobrepasar la energía de la barrera en el punto B . Al alcanzar el estado crítico la corriente transportada iguala a la corriente crítica y el valor U , iguala el mínimo de la energía local (figura 2-20 (b)). A mayores densidades de corriente los vórtices se moverán libremente (FF) como se aprecia en la figura 2-20 (c). La reducción de la energía de activación con el aumento de la corriente puede ser modelada por:

$$U = U_0 \left(1 - \frac{J}{J_0}\right) \quad 2-38$$

Donde U_0 es la energía potencial de anclaje cuando $J \rightarrow 0$. El decaimiento en la magnetización así como la de su corriente asociada es proporcional a R y para saltos en la dirección de Lorentz se tiene:

$$\frac{dJ}{dt} \propto e^{-\frac{U_0}{kT}(1-J/J_c)} \quad 2-39$$

Combinando las ecuaciones 2-38 y 2-37 se obtiene la ecuación de Kim-Anderson para FC:

$$J(T) = J_c[1 - (kT/U_0)\ln(v/v_0)] \quad 2-40$$

Donde la velocidad de arrastre (“creep rate”) $S(T) \equiv [-(\partial lmJ/\partial lnt)_{B,T}]$ está dada por:

$$S(T) \equiv -T/[U_0 - T\ln(v/v_0)] \quad 2-41$$

La ecuación 2-40, muestra que J_c se reduce drásticamente debido al FC cuando U_0 es pequeño y la temperatura es alta. Así, en un periodo de tiempo grande la corriente de magnetización al igual que el momento magnético decaerá proporcional a lnt . En medidas de transporte el campo eléctrico esperado combinando las ecuaciones 2-34 y 2-39 es:

$$E = Blv_0 e^{-\frac{U_0}{kT}(1-J/J_c)} \quad 2-42$$

Donde l es la distancia de salto efectiva. Esta ecuación no lineal representa adecuadamente la región de FC en la curva $I - V$ halladas experimentalmente.

2.8. Aplicaciones de la Superconductividad

Los superconductores tienen muchas aplicaciones pero muy pocos tienen aplicaciones comerciales. De todos los miles superconductores que existen, hay tan solo seis que se utilizan para hacer cables: dos aleaciones metálicas de baja temperatura

crítica, el $NbTi$ y Nb_3Sn , tres compuestos cerámicos, el $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\gamma}$ (*Bi-2212*), el $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\gamma}$ (*Bi-2223*) y el $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$ (*YBCO*) y por último el MgB_2 .

Podemos clasificar en dos grandes grupos las diferentes aplicaciones que tienen los superconductores. Existe la generación de altos campos magnéticos, donde se encuentran los imanes para resonancia magnética nuclear, tanto para imagen médica como para análisis, son en la actualidad el mayor mercado de los superconductores. Por otro lado, los aceleradores de partículas han visto crecer su energía gracias a los imanes superconductores. El máximo exponente es el Gran Colisionador de Hadrones (Large Hadron Collider LHC (siglas en inglés)), en el CERN, con casi 20 km de imanes. En la actualidad se está construyendo el ITER, el futuro reactor de fusión por confinamiento magnético, que constará de 43 bobinas de hasta 13 Teslas.

En Japón han empezado la construcción de un tren superconductor entre Tokyo y Nago que estará terminado en el 2027.

También están las aplicaciones cuya viabilidad tecnológica está demostrada y que ya existen prototipos funcionando. Como por ejemplo, a gran escala están los cables de alta potencia, transformadores, limitadores de corriente, generadores eléctricos, motores y almacenadores energía. A una pequeña escala están los dispositivos de electrónica digital.

Hoy en día, en los laboratorios del mundo se cocinan futuras revoluciones: nanotecnología, biotecnología, meta materiales o computación cuántica son palabras que excitan nuestra imaginación. En la actualidad, es posible diseñar y manipular circuitos eléctricos hechos con superconductores que funcionan en el ámbito de la mecánica cuántica. Se trata de una nueva electrónica basada en la superconductividad y las bajas temperaturas. En dichos circuitos las ondas electromagnéticas, fotones, se propagan a través de líneas de transmisión superconductoras e interaccionan con átomos

artificiales y qubits realizados en base a uniones Josephson, que son los bloques de construcción de los SQUIDS (dispositivos superconductores de interferencia cuántica), los magnetómetros conocidos más sensibles para la detección y medición de campos magnéticos débiles y por lo tanto es aplicable en varios campos de la ciencia y la tecnología, que van desde el biomagnetismo, geomagnetismo, instrumentación y análisis no destructivo de materiales.

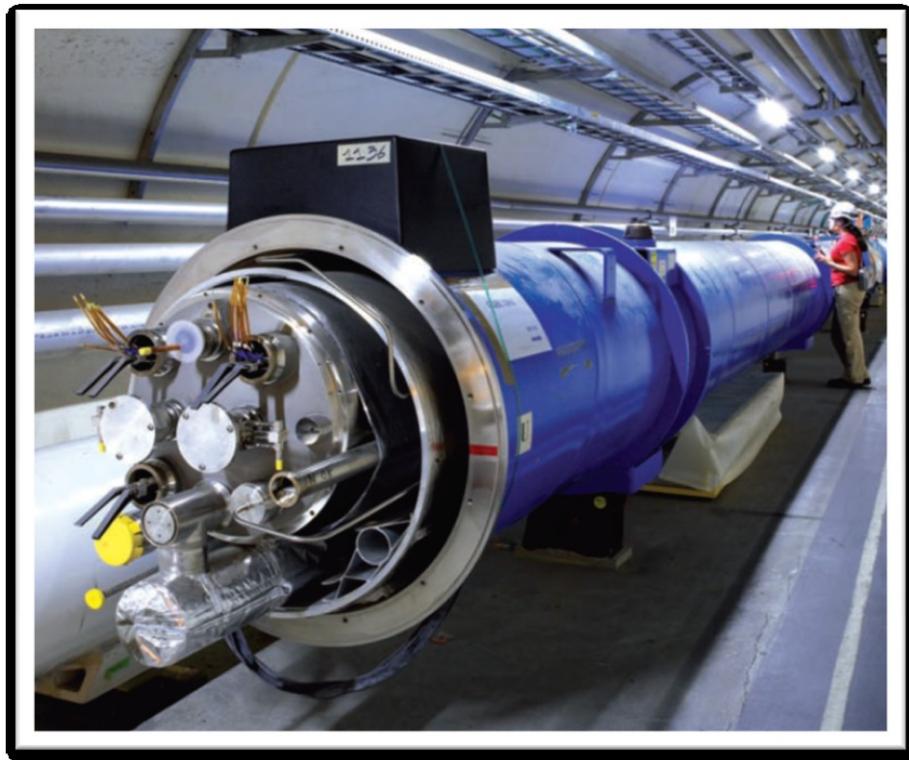


Figura 2-22: Gran Colisionador de Hadrones. Acelerador de protones del CERN (Ginebra) que consta de 1232 imanes superconductores de 8.3 Teslas emitidos a 2K a lo largo de 27 km.[59]

CAPITULO III

3. EL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR MgB_2 E IMPUREZAS MAGNÉTICAS Y NO MAGNÉTICAS

3.1. El compuesto MgB_2

3.1.1. Descripción general

Durante décadas después del descubrimiento de la superconductividad. Se realizaron una serie de experimentos, teorías y prejuicios, donde grupos de todo el mundo buscaron compuestos ternarios o cuaternarios que eran ricos en elementos ligeros tales como litio, boro, carbón y magnesio. El grupo de Jun Akimitsu de la Universidad de Aoyama Gakuin en Japón exploró el diagrama de fase ternario de titanio-boro-magnesio. Este sistema tiene dos elementos ligeros así como el metal de transición Ti , el cual podría proporcionar $3d$ electrones para impulsar el $N(E_F)$. Dos años más tarde [18], en efecto las investigaciones encontraron un notable incremento en T_c , pero en un compuesto binario simple: MgB_2 entraba al estado superconductor justo debajo de los 40 K (Figura 3-1)

En enero del 2001, Akimitsu reportó sus resultados en el Congreso en Sendai, Japón. Su anuncio desató una oleada de trabajo experimental y teórico para confirmar y explorar esa temperatura de transición extraordinariamente alta en un compuesto intermetálico binario (ver PHYSICS TODAY, April 2001, 17). Esta actividad explosiva se debía por varias razones, una, por la receta fácil de sintetizar obteniéndose

un buen nivel de pureza de MgB_2 . Otra, gracias al internet, en 2001, los físicos de materia condensada nunca habían estado mejor comunicados entre sí. Estos dos nuevos ingredientes combinados propiciaron una mezcla intelectual explosiva de un nuevo y simple superconductor.

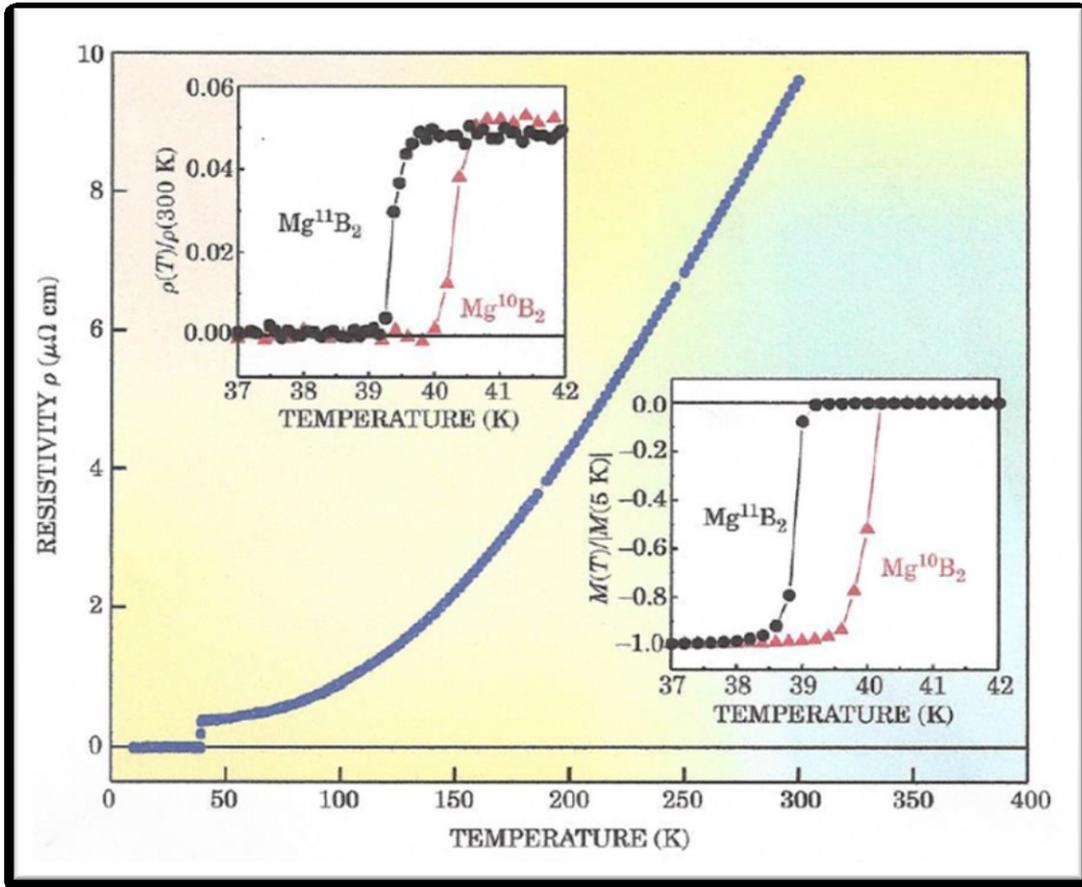


Figura 3-1: Superconductividad de diboruro de magnesio por debajo de 40 K, la temperatura depende de la resistividad eléctrica ρ . Se observa el reemplazo que se hizo de Boro 10 con Boro 11 y se observa la reducción que ocurre alrededor de 1 K en su temperatura de transición [60].

La síntesis del diboruro de magnesio trajo cierta dificultad inicial, debido a que se trata de un compuesto intermetálico (combinación de dos o más elementos metálicos), es difícil de hacer por métodos convencionales. El método más sencillo, se basa en fundir conjuntamente los elementos que la componen. Pero ambos elementos tienen temperaturas de fusión muy distintas: magnesio tiene 650°C y boro mayor a 2000°C . Incluso el magnesio tiene una alta presión de vapor, es decir tan solo al hervir unos grados por encima de 1100°C , este se evaporaría antes de que se forme el compuesto. Y además, el MgB_2 se descompone en vez de fundirse y no tiene ninguna transición de líquido-sólido a presión ambiente [60],[61]. El simple crecimiento de cristales de MgB_2 parecía ser intratable. (Esta dificultad fue una de las razones de la superconductividad en MgB_2 no fue descubierta hace 40 años). Es así, que con la vaporización del magnesio surgió un método alternativo. En un recipiente de Tántalo, en el interior se colocó el boro en polvo junto con un trozo de magnesio, tras sellarlo se sometió a una temperatura suficientemente alta para que el magnesio se fundiera pero no se evaporara (unos 950°C). El magnesio tiene una presión de vapor relativamente alta, a 950°C , un tercio de atmósfera de vapor de magnesio coexiste en equilibrio con el metal líquido, tras solo un par de horas, se logró producir MgB_2 de alta pureza. Este método fue usado para formar MgB_2 en polvo, ‘pellets’ sinterizados, cables y películas [60],[61],[62],[63],[64].

Actualmente se realizan descubrimientos a altas temperaturas y a alta presión, para la formación de MgB_2 donde simples cristales con masas aproximadas a un miligramo son cada vez disponibles [60],[65],[66].

3.1.2. Propiedades electrónicas y estructurales

3.1.2.1. Estructura cristalina

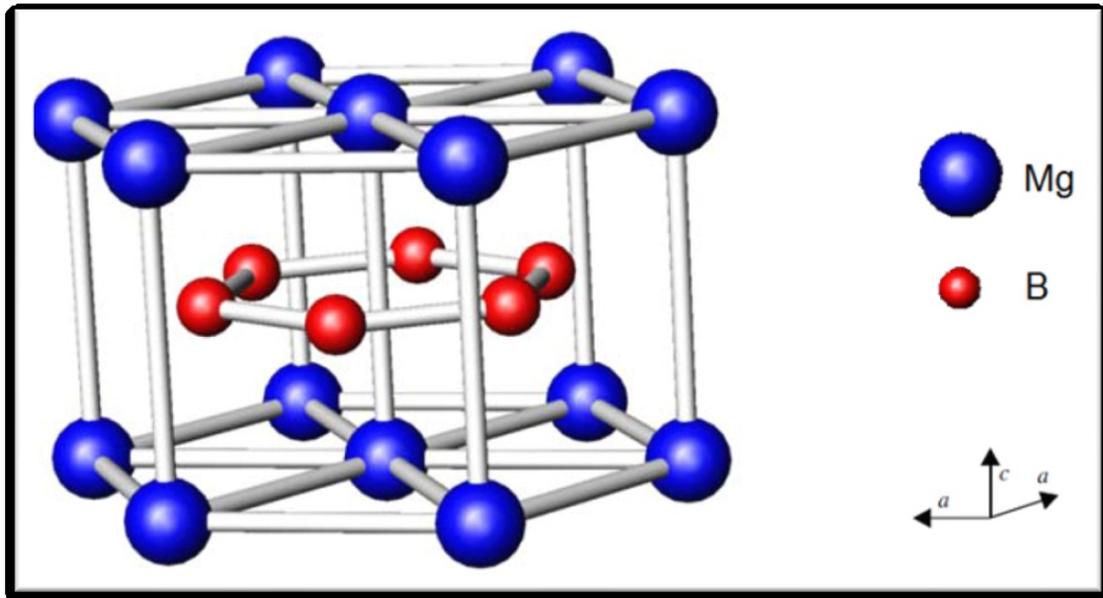


Figura 3-2: Estructura cristalina hexagonal de MgB₂ con grupo espacial P6/m [18].

MgB₂ posee una estructura cristalina de tipo AlB₂, parecida a la de un gran número de compuestos [67].

Esta tiene forma de un panal o colmena, tipo grafito. Los átomos de boro están entre capas hexagonales densamente empacadas de magnesio y los átomos de magnesio se encuentran en los centros de los hexágonos de boro [68].

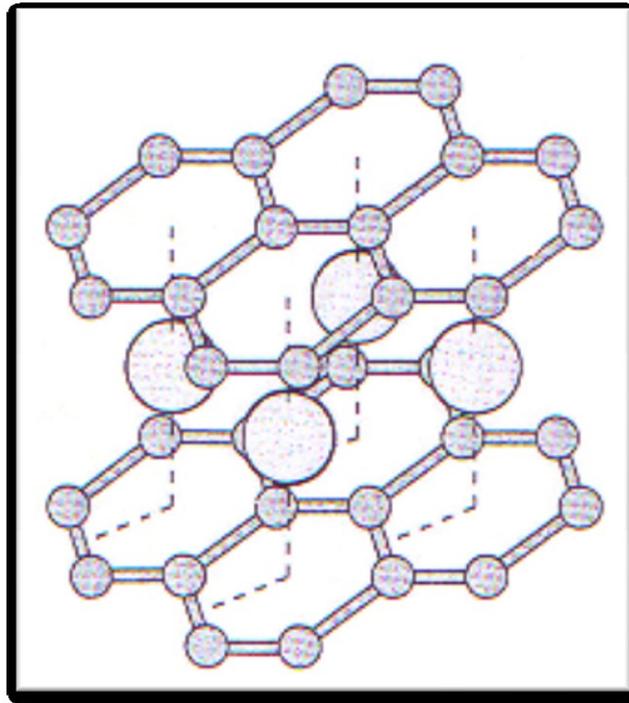


Figura 3-3: Estructura de MgB_2 evidenciando la localización de los átomos de magnesio [58].

La estructura de MgB_2 fue encontrada en una muestra policristalina [18], posee una masa atómica de 24.305g/mol es un compuesto binario intermetálico [75], la cual fue preparada a partir de Mg en polvo de 99.9% de pureza y polvo amorfo de B , también de la misma pureza en relación de 1:2 respectivamente. Los parámetros estructurales teóricos son $a=3.086 \text{ \AA}$, $b=3.086 \text{ \AA}$ [67] y $c=3.524 \text{ \AA}$ [69].

3.1.2.2. Estructura electrónica

La estructura electrónica de los átomos de MgB_2 posee 2 bandas ligantes σ y 3 bandas anti-ligantes π [71], los estados ligantes σ son responsables de los fuertes lazos interplanares covalentes entre los átomos de boro [68], son originadas a partir de las orbitas híbridas sp^2 , sp_xp_y a nivel de átomos de boro [71]. Estas bandas tienen un carácter esencialmente bidimensional.

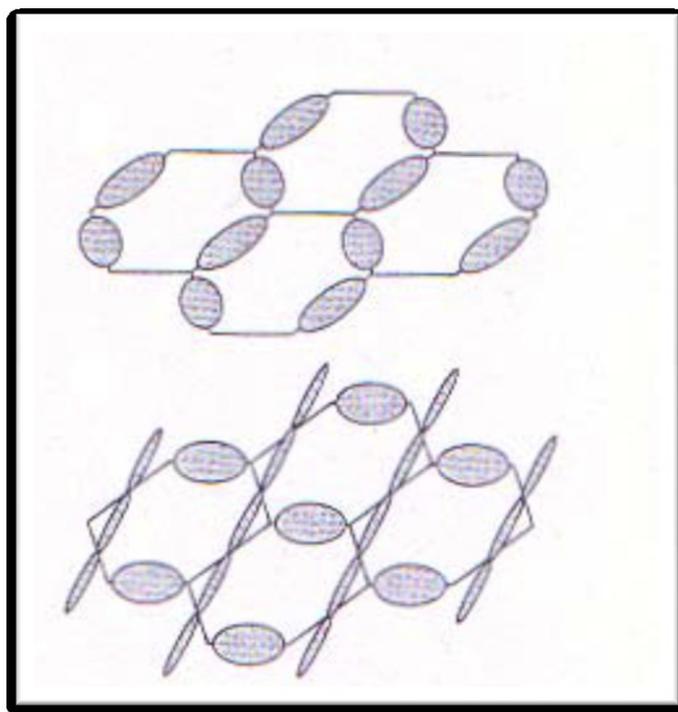


Figura 3-4: Estados ligantes σ originados a partir de las órbitas p_x y p_y del boro [68].

Las bandas π son formadas a partir de las orbitas p_z deslocalizados del boro [71].

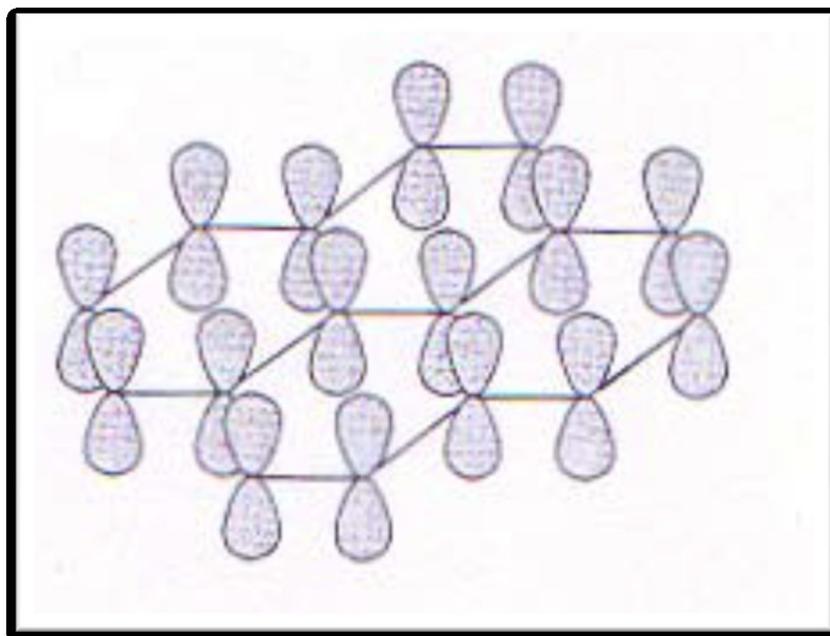


Figura 3-5: Un estado ligante π originados a partir de las órbitas p_z del boro [68].

Estas bandas se unen a capas adyacentes de átomos de boro de modo que su densidad de carga se extiende en ambas direcciones paralelas y perpendiculares al plano de los átomos de B , que dan lugar a estados de conducción tridimensional [60].

Los átomos de Mg están completamente ionizados renunciando a sus electrones a la banda de conducción asociadas con los átomos de B [69]. Sustancialmente todo el exceso de carga del Mg se limita al plano de los átomos de B causantes de la atracción de Coulomb entre las capas de los átomos de B y las capas de los átomos de Mg [60],[73].

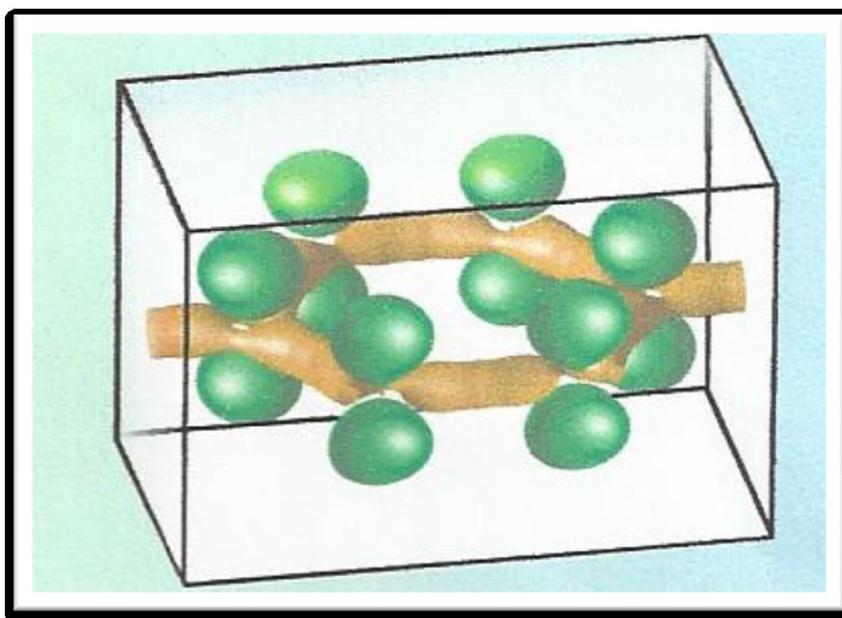


Figura 3-6: Los átomos de boro forman una red bidimensional de las bandas de σ y una red tridimensional de las bandas de π ; las dos redes producen bandas correspondientes de estados electrónicos. Aquí se muestra un contorno de densidad de carga constante. La red hexagonal de oro está asociada con las bandas σ , mientras que los seis pares de lóbulos verdes por encima y por debajo del plano de boro están asociados con las bandas π . La densidad de carga de la banda π se extiende tanto en las direcciones paralelas y perpendiculares para formar estados de conducción en 3D [71].

Una de las características de MgB_2 es que las dos bandas σ asociadas con fuertes enlaces covalentes entre los átomos de B se llenan de forma incompleta [71]. El

potencial atractivo de iones Mg^{2+} induce la transferencia de carga de las bandas de σ para las bandas π [72] que causan brechas en la parte superior de las bandas de σ . Estas brechas se encuentran dentro de las capas de los átomos de B , mientras que los electrones y los huecos de las bandas π están deslocalizados sobre todo el cristal [71].

MgB_2 muestra estados de conducción covalente de dos dimensiones y los estados de conducción tridimensionales son de tipo metálico [71].

Las bandas σ , a pesar de ser semillenas conservan su carácter covalente, actuando como enlaces covalentes conductores, una de las peculiaridades de MgB_2 [71].

Los portadores de carga de la banda de unión de las bandas σ y π ligantes son algunos huecos mientras que una banda π antiligante son electrones .

3.1.2.3. Superconductividad de doble brecha

En MgB_2 el movimiento de los átomos de B en el plano va a alterar el solapamiento con los orbitales bidimensionales planares σ . De este modo ocurre un fuerte acoplamiento electrón-fonón entre los electrones de las bandas σ y los modos de fonón asociados al movimiento de los átomos en el plano B . Los electrones de las bandas σ están fuertemente acoplados a los modos de fonones ópticos de alta energía ($\sim 70 meV$) [74], E_{2g} , asociados con el movimiento de los átomos dentro del plano de B (figura 3-7) [75].

El acoplamiento de electrón-fonón es particularmente intenso para este modo de fonones [76]. Una de las causas de la alta temperatura crítica de MgB_2 [71] es el fuerte acoplamiento de los huecos de las bandas σ a los modos de vibración E_{2g} .

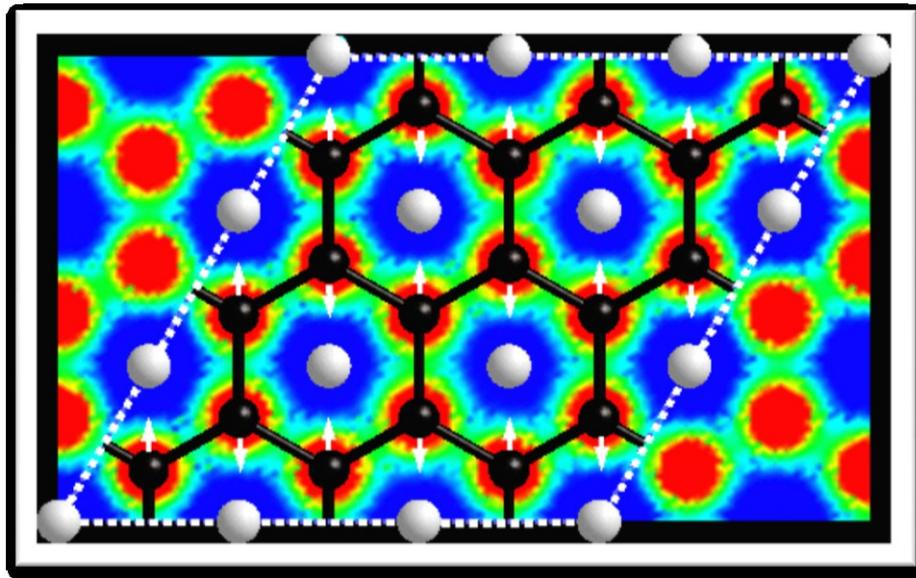


Figura 3-7: Modos de vibración E_{2g} (indicado por flechas) en el plano de los átomos de B y bandas σ (verde) [38].

De este modo el acoplamiento electrón-fonón es más intenso en las bandas bidimensionales σ que en las bandas tridimensionales π . La constante de acoplamiento electrón-fonón en las bandas σ , λ_{σ} , es ~ 1 [69] mientras que las bandas π , λ_{π} es de 0.44 [77].

Esto conduce a la existencia de dos brechas superconductoras asociadas a las bandas σ y π .

La brecha con mayor energía, $\Delta_{\sigma} \sim 7.1 \text{ meV}$ (a 4.2 K) [77], en el que el acoplamiento de electrón-fonón es más fuerte, se asocia con las bandas anisotrópicas de dos dimensiones σ casi bidimensionales que conectan a los átomos de boro. La otra diferencia, con menor acoplamiento electrón-fonón es por tanto menos energía, $\Delta_{\pi} \sim 2.3 \text{ meV}$ (a 4.2 K) [77], se asocia con las bandas isotrópicas π tridimensionales se unen con capas adyacentes de boro.

La superficie de Fermi de MgB_2 se muestra en la figura 3-8. La parte superior de la región central (azul y verde) formado por la red tubular tridimensional está

asociada con la banda π . Las secciones cilíndricas en las esquinas (rojo y naranja) se asocian con las bandas σ [60].

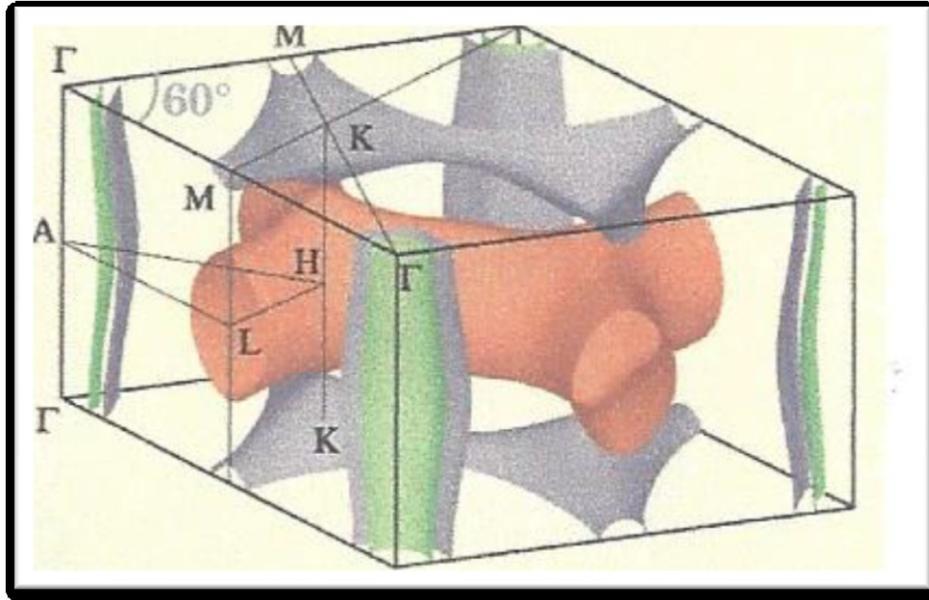


Figura 3-8: (a) Superficie de Fermi de MgB₂ [68],

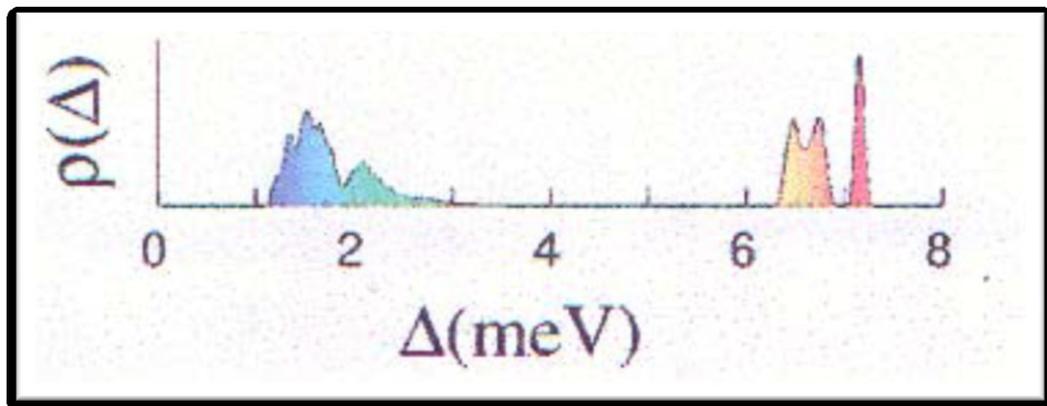


Figura 3-8: (b) Distribución de la brecha energética a 4K [68].

Los electrones de las bandas σ y π no son independientes sino que interactúan, aunque intensamente poco [60]. Esta pequeña interacción explica muchas de las propiedades que hacen única a MgB_2 , por ejemplo, las dos bandas que se convierten superconductoras a la misma temperatura. Como se observa en la figura 3-9, las dos brechas disminuyen con la temperatura desapareciendo la temperatura de transición común T_c [77].

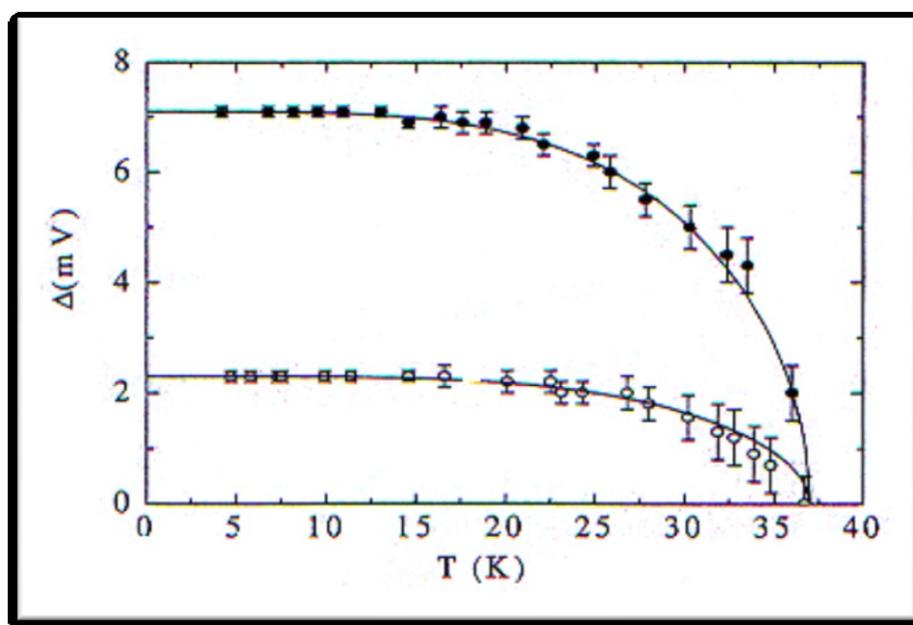


Figura 3-9: Brechas superconductoras de MgB_2 en función a la temperatura [77].

Una interacción más intensa entre los electrones de las dos bandas disminuirá en distancia entre las bandas y las brechas energéticas [60].

Varios tipos de experimentos como la medición de calor específico [78], la espectroscopia de fotoemisión [79], o microscopia de efecto túnel [77], confirman la existencia de una doble brecha superconductoras en MgB_2 .

3.1.3. Propiedades superconductoras de MgB₂

3.1.3.1. Densidad de corriente crítica J_c

La densidad de corriente depende del tipo de muestra como el método y las condiciones de producción.

Inicialmente se verificó que las densidades de corriente crítica en muestras macizas policristalinas de MgB₂ sinterizadas a presión ambiente disminuirá rápidamente en campos elevados magnéticos. Una de las causas de este comportamiento es a falta de centros de anclaje de vórtices intrínsecos en la estructura de MgB₂ [87]. De este modo uno de los métodos más utilizados para aumentar el desempeño de J_c(H) de MgB₂ es la introducción de centros de anclaje de vórtices adicionales en la estructura de MgB₂.

Tabla 3-1: Densidades de corriente críticas para diferentes tipos de muestras de MgB₂ a una T=5 K y H=4 T [105].

<i>Tipo de muestra</i>	<i>J_c (A/cm²)</i>
<i>Bloque</i>	10^5
<i>Polvo</i>	10^4
<i>Alambre</i>	3×10^5
<i>Cinta</i>	10^5
<i>Película</i>	10^5

Este decaimiento de la J_c es una desventaja con respecto a las aleaciones de Nb que se vienen utilizando en la práctica para bobinas superconductoras. Como por ejemplo, para el Nb₃Sn, a una T=4,2 K y para un campo magnético entre 0T – 4T su

densidad de corriente es 106 A/cm^2 y es casi constante, las respectivas densidades para MgB_2 en distintos materiales como bloque, películas, polvo y cintas aplicadas a $T=5 \text{ K}$ y campo magnético de 4 T se muestran en la Tabla 3-1, en la cual se observa que el mejor comportamiento lo tienen las películas delgadas. La densidad de corriente de estas películas delgadas de MgB_2 pueden exceder a aquellas aleaciones Nb-Sn , Nb-Ti , aun si son aplicadas a campos menores [105].

3.1.3.2. Algunos métodos para aumentar J_c (H) en MgB_2

- ❖ *Irradiación con partículas de alta energía:* Este método se basa en introducir desorden en la estructura cristalina a través del bombardeo con partículas de alta energía (ejemplo protones [87]). Este proceso es un poco práctico y provoca una disminución de T_c [87].
- ❖ *Molienda de alta energía* [88]: Una molienda de elevada energía provoca una formación de un gran número de límites de grano que sirven como centros de anclaje de vórtices.
- ❖ *Utilización de presiones altas:* Una deformación de granos provocada por el Prensado Isostático Caliente (PIC) produce una alta densidad de centros de anclaje de vórtices intergranulares [89],[90]. Por otro lado, el prensado isostático provoca dispersión de MgO existente en los límites de grano que se redistribuyen solo en forma de pequeñas partículas en la matriz de MgB_2 [91]. Estas partículas actúan como centros de anclaje de los vórtices.
- ❖ *Dopaje químico:* Con dopaje de diferentes sustancias mejoran el anclaje de vórtices.

- *Carbono*: Al sustituir el B con C aumenta H_{c2} [92] y mejora el anclaje de vórtices [93].
 - *Nanopartículas de SiC* [94],[95]: Permite la obtención de mejores rendimientos en $J_c(H)$ en temperaturas elevadas [95].
 - *Zirconio Zr* [96]: Se forman pequeñas partículas de ZrB_2 , estas actúan como centros de anclaje de vórtices.
 - *Titanio* [97]: Se originan la formación de fases secundarias que funcionan como centros de anclaje de vórtices.
 - *Nanopartículas de Y_2O_3* [98]: Se originan una formación de nanopartículas de YB_4 que actúan como centros de anclaje y tienen un bajo costo.
- ❖ *Formación controlada de centros de anclaje de vórtices durante la síntesis de MgB_2* [99],[100]: En este caso se forman precipitados manométricos de $Mg(B,O)$ enfriando lentamente en un atmosfera que contiene líneas de oxígeno [100]. A menor solubilidad de oxígeno en MgB_2 a bajas temperaturas conducen a la formación de estos precipitados dentro de los granos que actúan como centros de vórtice.

3.1.3.3. Campo crítico superior H_{c2}

El campo crítico superior H_{c2} corresponde al valor de campo magnético para que en un superconductor tipo II el centro de la muestra transite para el estado normal. Por lo tanto, es un parámetro físico importante para las aplicaciones de superconductores que implican la operación en altos campos magnéticos como cables o solenoides.

El campo crítico superior en MgB_2 es anisotrópico siendo más intenso en dirección paralela al plano de átomos de boro, $H_{c2}^{\parallel ab}$, que perpendicular a ella, $H_{c2}^{\parallel c}$. La intensidad de campo crítico superior depende del tipo de muestra y las condiciones de producción. Los valores característicos de H_{c2} a 0 K en cristales varían típicamente entre 3T para $H_{c2}^{\parallel c}$ y 13-15T para $H_{c2}^{\parallel a}$ [81],[82],[83]. En muestras poli cristalinas HIP los valores típicos de H_{c2} (0 K) son de orden de 15T [85]. Los valores obtenidos en películas delgadas de MgB_2 son considerablemente más elevados (40-60T para $H_{c2}^{\parallel ab}$ [84]) que en otros tipos de muestras. C. Ferdeghini [86], obtuvieron un valor extremadamente elevado de H_{c2} (52 T a 4.2 K) en una película delgada de elevada resistividad dopado con carbono.

3.1.3.4. Campo crítico inferior H_{c1}

El campo crítico inferior, H_{c1} , es un campo magnético en la que se inicia el flujo magnético dentro de un superconductor tipo II. Para este valor del campo de flujo magnético entra en el interior de un superconductor tipo II en forma de vórtices renunciando a la transición para el estado mixto [80].

3.1.3.5. Campo de irreversibilidad H_{irr} (T)

El campo irreversible $H_{irr}(T)$ o $H^*(T)$, se define como la intensidad del campo magnético para la cual la densidad de corriente crítica sólida J_c , se anula en un superconductor tipo II. Por tanto, es este valor el que limita la capacidad de transporte de corriente del superconductor tipo II y por lo tanto la aplicación tecnológica de los hilos, cintas de los superconductores en altos campos magnéticos [101].

El valor de H_{irr} depende de la temperatura y es siempre inferior a H_{c2} . Una curva $H_{irr}(T)$, que separa las zonas con $J_c > 0$ de las áreas con resistividad cero en el diagrama de fases $H(T)$ es designada línea de irreversibilidad [102].

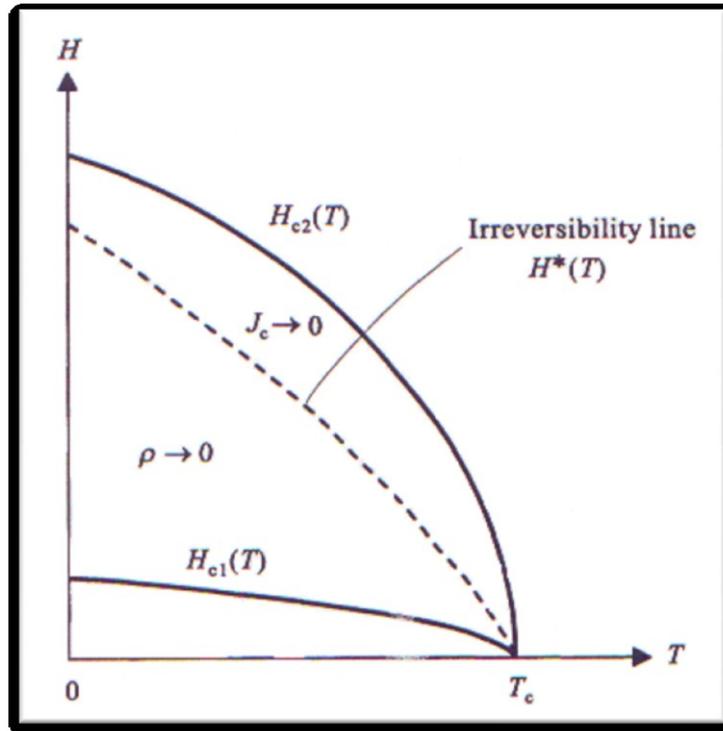


Figura 3-10: Diagrama de fase $H(T)$ de un superconductor tipo II [102].

En muestras policristalinas sólidas de MgB_2 la línea de irreversibilidad $H_{irr}(T)$ se encuentra normalmente $\sim 0.5 H_{c2}(T)$ [101],[103],[104]. Los autores indican que la línea de irreversibilidad policristalina en MgB_2 sería causado por la aparición de una trayectoria de corriente continua no superconductor y no por el desanclaje de vórtices como en superconductores de alta temperatura. Este comportamiento es debido al hecho de que las muestras policristalinas de MgB_2 (constituidas por granos orientados al azar) las propiedades de transporte son diferentes para diferentes granos desde los ejes cristalográficos de cada grano, están orientados de maneras diferentes respecto a la dirección del campo aplicado.

3.1.3.6. Temperatura crítica T_c

La temperatura crítica de MgB_2 es superior a otros superconductores metálicos clásicos. De la expresión:

$$k_B T_c = 1.13 h \omega_D e^{[-1/V N(E_F)]} \quad 3-1$$

Se encontró que la T_c de un superconductor BCS depende de tres factores característicos del material: La característica de la energía del fonón $h\omega_D$, de la densidad de estados de electrones en la energía de Fermi $N(E_F)$, y la interacción atractiva entre electrones V , provocada por la interacción electrón-fonón.

La densidad de estados de los electrones en la energía de Fermi en MgB_2 es relativamente bajo [60] porque la causa de esta elevada T_c es debido a otros factores [74].

Por un lado los modos dominantes de fonón E_{2g} asociados con el movimiento de los átomos de B son firmemente acoplados a los los electrones de conducción de las bandas σ [74].

La energía característica de los fonones en MgB_2 es relativamente alta, una vez que el boro es un elemento ligero de los fonones dominantes, E_{g2} apenas implican vibraciones en el plano de los átomos de boro.

A continuación se muestra la tabla 3-2, con un resumen de los parámetros más importantes de MgB_2 .

Tabla 3-2: Lista de parámetros del superconductor MgB₂ [105].

<i>Parámetros</i>	<i>Valores</i>
<i>Temperatura crítica</i>	$T_c = 39 \div 40 \text{ }^\circ\text{K}$
<i>Parámetros de Red hexagonal</i>	$a = b = 0.3086 \text{ nm},$ $c = 0.3524 \text{ nm}$
<i>Densidad teórica</i>	$\rho = 2.55 \text{ g/cm}^3$
<i>Coefficiente de presión</i>	$dT_c/dP = -1.1 \div 2 \text{ }^\circ\text{K/GPa}$
<i>Densidad de portadores</i>	$n_s = 1.7 \div 2.8 \times 10^{23} \text{ holes/cm}^3$
<i>Efecto isótopo</i>	$\alpha_T = \alpha_B + \alpha_{Mg} = 0.3 + 0.02$
<i>Resistividad cerca a la T_c</i>	$\rho(40^\circ\text{K}) = 0.4 \div 16 \mu\Omega\text{cm}$
<i>Radio resistividad</i>	$RR = \rho(40^\circ\text{K})/\rho(300^\circ\text{K}) = 1 \div 27$
<i>Campo critico superior</i>	$H_{c2//ab}(0) = 14 \div 39 \text{ T}$ $H_{c2//c}(0) = 2 \div 24 \text{ T}$
<i>Campo critico inferior</i>	$H_{c1}(0) = 27 \div 48 \text{ mT}$
<i>Campo irreversible</i>	$H_{irr}(0) = 6 \div 35 \text{ T}$
<i>Longitud de coherencia</i>	$\xi_{ab}(0) = 3.7 \div 12 \text{ nm}$ $\xi_c(0) = 1.6 \div 3.6 \text{ nm}$
<i>Profundidad de penetración</i>	$\lambda(0) = 85 \div 180 \text{ nm}$

<i>Brecha de energía</i>	$\Delta(0) = 1.8 \div 7.5 \text{ meV}$
<i>Temperatura de Debye</i>	$\theta_D = 750 \div 880 \text{ }^\circ\text{K}$
<i>Densidades de corriente crítica</i>	$J_c(4.2^\circ\text{K}, 0T) > 10^7 \text{ A/cm}^2$ $J_c(4.2^\circ\text{K}, 4T) = 10^6 \text{ A/cm}^2$ $J_c(4.2^\circ\text{K}, 10T) > 10^5 \text{ A/cm}^2$ $J_c(25^\circ\text{K}, 0T) > 5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ $J_c(25^\circ\text{K}, 2T) > 10^5 \text{ A/cm}^2$

3.2. Impurezas magnéticas y no magnéticas. Elementos de tierras raras.

3.2.1. Impurezas magnéticas

Una impureza magnética, es una impureza que contiene un momento magnético hospedado en un metal. Estas pueden interactuar con la conducción de electrones del metal, produciendo efectos físicos interesantes como el efecto Kondo¹ y el comportamiento de los fermiones pesados.

Las impurezas magnéticas pueden contener [118]:

¹ El efecto Kondo, es un fenómeno que surge de la interacción entre una impureza magnética y los electrones de conducción de un metal [117].

- ❖ Un ión magnético con electrones parcialmente llenos en el subnivel “*d*”, como los metales de transición, es decir, *Mn, Fe, Ni, Cr, Co, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru* y *Rh*.
- ❖ Un ión magnético con electrones parcialmente llenos en el subnivel “*f*”, como los elementos de tierras raras, es decir, *Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm* y *U*.
- ❖ Y una partícula magnética, como un precipitado magnético.

3.2.2. Impurezas o trastornos no magnéticos

Las impurezas no magnéticas o trastornos no magnéticos, pueden contener [118]:

- ❖ Un ión no magnético con electrones en los subniveles “*s*” y/o subnivel “*p*”, como: *Zn* y *Ti* (metales de transición), *Al* (metal), *C* y *B* (No metales) y *Li* (alcalino).
- ❖ Un defecto cristalino, como: defecto vacante, defecto intersticial, una dislocación y daño por radicación.
- ❖ Una partícula no magnética, como: Un precipitado, una segunda fase de transición, partículas de tamaño manométrico y una segregación en un límite de grano del material superconductor.

3.2.3. Algunos elementos de Tierras Raras

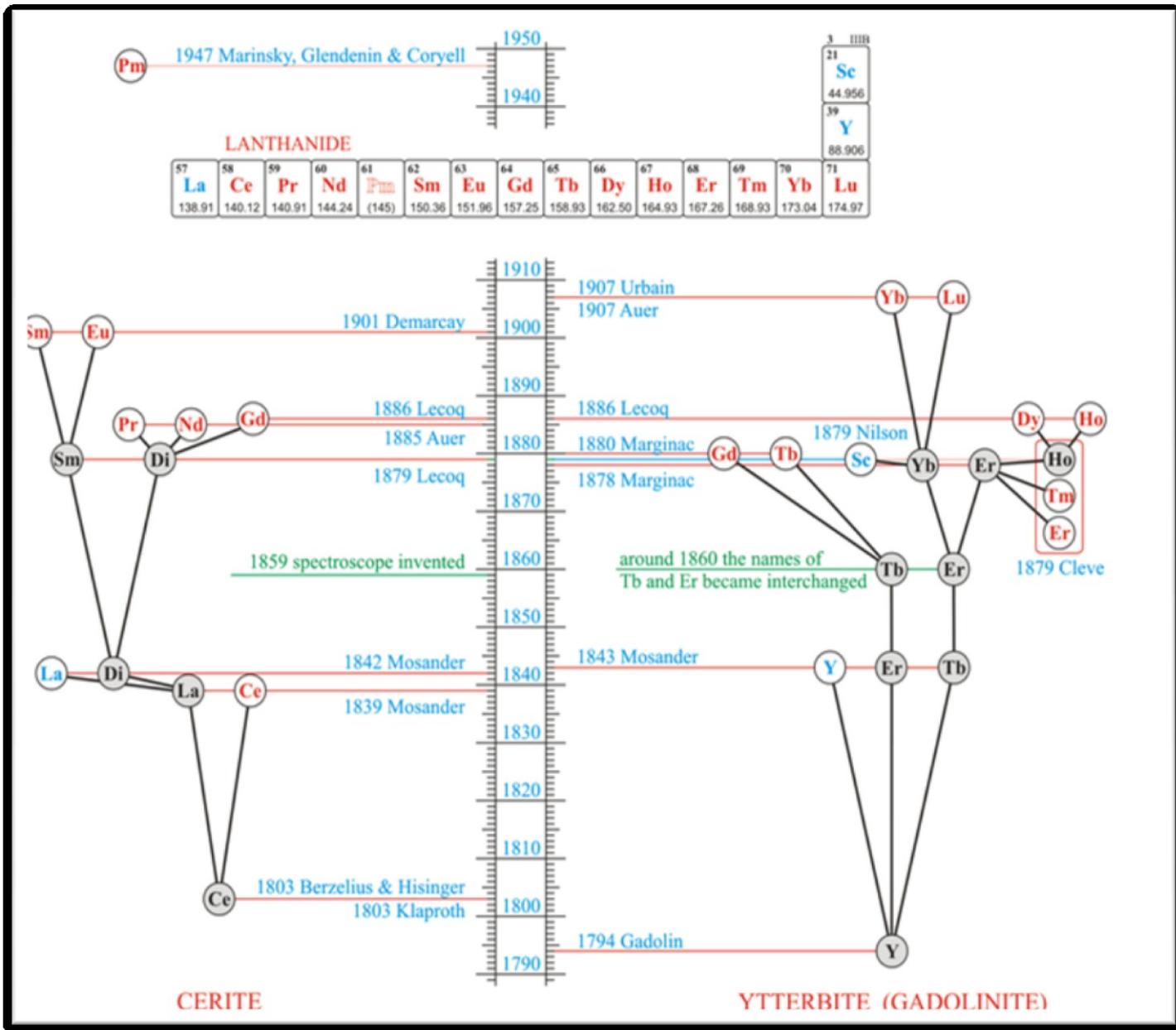


Figura 3-11: Descubrimiento de los elementos de tierras raras [115].

Los 17 elementos denominados Tierras Raras, han sido los que mayor incidencia han tenido en la preparación de nuevos materiales, a pesar de ser poco conocidas, tienen una gran importancia para la tecnología. Entre estos destacan magnetos, materiales para almacenar hidrógeno, discos de almacenamiento óptico-

magnéticos, cátodos para la emisión de rayos luminiscentes específicos, aleaciones en el campo de los semiconductores, aditivos para aceros y nuevas aleaciones, entre otros. Equipos de uso diario están fabricados de alguna forma de elementos de tierras raras, como, los tubos de rayos catódicos de los televisores, la batería y los sensores de los automóviles, monitores o pantallas LCD, entre otros, [106],[107],[108],[109],[110],[111],[112],[113],[114]. Esto se debe a que estos materiales poseen características físicas y químicas únicas, adecuadas para distintas fabricaciones.

Los elementos de tierras raras corresponden a una mezcla de óxidos e hidróxidos de los elementos del bloque “*4f*” de la tabla periódica, que van desde el Lantano hasta el Lutecio, además del escandio e ytrio, los cuales pueden poseer como principal estado de oxidación el +3.

En la figura 3-12 se muestran los elementos de tierras raras con sus respectivos estados de oxidación.

													3 21 Sc 44.956	
													39 Y 88.906	
R3+														
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
4+		4+		2+		2+		4+			2+			

Figura 3-12: Elementos de tierras raras con sus estados de oxidación [115] (modificado).

Entre algunos elementos de este grupo ya mencionados, resaltaremos a él Praseodimio, que es uno de los principales elementos usados en esta presente tesis.

3.2.3.1 Praseodimio:

El Praseodimio junto con el Neodimio, son como una especie de gemelos debido a que se descubrieron juntos. Después de que Carl Gustav Mosander extrajera didimio de lantano en 1841, fue Per Teodor Cleve quien concluyo, 30 años después, que el didimio estaba compuesto por dos elementos. Finalmente, Carl Auer Von Welsbach, en 1885, consiguió separar el didimio en dos elementos: Praseodimio y Neodimio.

Este metal paramagnético de color blanco plateado aparece, en su forma de óxido, como un polvo marrón oscuro casi negro. En el aire es algo más resistente a la corrosión que el neodimio, pero forma una exfoliante capa verde de óxido.

El praseodimio se utiliza en aleaciones con magnesio para la producción de metales de alta resistencia en motores de avión. Igualmente es necesario para la coloración de vidrio y de esmalte. Dado que el praseodimio mejora la absorción de la radiación ultravioleta, se emplea también en la producción de gafas de protección solar. Los compuestos de praseodimio sirven además para la coloración verde de cristales y para materiales cerámicos de alta conductividad eléctrica. Es uno de los motivos que este elemento, como una impureza magnética o impureza de metales de transición de tierras raras, es usado en esta presente tesis.

Datos

- ❖ *Punto de fusión:* 931 °C
- ❖ *Punto de ebullición:* 3520 °C
- ❖ *Estructura Cristalina:*

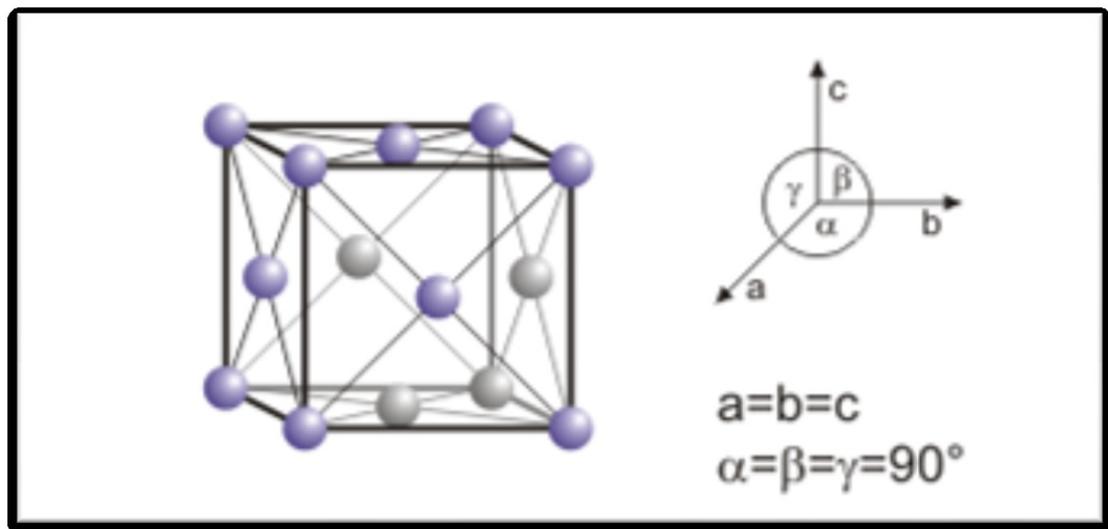


Figura 3-13: Estructura cristalina del Praseodimio [116].

3.2.4. Influencia de las impurezas magnéticas y de los trastornos no magnéticos

Para hablar sobre la influencia de las impurezas magnéticas y no magnéticas, es importante mencionar sobre el dilema que existe entre la superconductividad y el magnetismo.

El dilema que existe entre la conexión entre superconductividad y magnetismo ha traído la atención desde el punto teórico como experimental, el mismo que fue tratado desde antes de la aparición de la teoría BCS. Siendo un problema básico si la superconductividad y el ordenamiento magnético pueden coexistir a nivel microscópico en el mismo volumen de determinada sustancia. Uno de los estudios centrados en determinar la importancia del acoplamiento del momento magnético con el mecanismo de la superconductividad, es llamado fermiones pesados (*heavy-fermion*).

Los pares de Cooper, en los superconductores están formados por electrones con “*spin up*” y momentum $+\vec{k}$, y electrones son “*spin down*” y momentum $-\vec{k}$. Dentro de la teoría de Abrikosov-Gorkov [120] (una expansión de la teoría BCS para superconductores tipo II), se encuentra que dichos pares se dispersan de la misma manera que si fueran electrones al encontrarse con una impureza magnética. Ya que se dispersan de la misma manera, permanecen apareados. Pero si una impureza magnética es introducida, la dispersión de pares es radicalmente diferente a la de electrones, llevando al desapareamiento y causa una caída abrupta en T_c . Otras interacciones magnéticas que tienen influencia en los superconductores está el efecto RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), el cual inhibe la superconductividad en aleaciones de magnéticos diluidos [121],[122]. Hay superconductores llamados SAT que sobreviven a pesar de esta condición, sugiere que el mecanismo de apareamiento de

alguna manera toma ventaja de la distinta dispersión de momentos magnéticos. Pero es altamente incompatible con la teoría de Abrikosov-Gorkov. El problema va directamente al corazón del mecanismo de la superconductividad: ¿Qué es lo que causa el apareamiento en SAT? ¿Cómo cambia este apareamiento en la presencia de momentos magnéticos vecinos?

El problema de superconductividad y magnetismo, a la luz de la teoría de BCS, considera que en un superconductor clásico un campo magnético \vec{B} ó un momento magnético $\vec{\mu}$ inmerso en un material puede interactuar con los electrones que participan en la superconductividad (superelectrones) de dos maneras: la primera por la interacción Zeeman de los spines electrónicos con (\vec{B}) ó $\vec{\mu}$, y la segunda a través de la interacción electromagnética entre el potencial vector asociado con \vec{B} ó $\vec{\mu}$ y los momento lineales \vec{p} de los electrones de conducción [127].

Las interacciones aumentan la energía de uno de los miembros de un par de Cooper y disminuyen la del otro. De esta forma, las interacciones con \vec{B} ó $\vec{\mu}$ promueven el rompimiento de pares y, en general, provocan una fuerte disminución en la temperatura crítica, o aún la supresión total de de la superconductividad. Cuando hay momento magnético aplicado, los superelectrones interactúan con los momentos magnéticos iónicos \vec{J} según:

$$E_{\sigma J} = -j_{\sigma J}(g_J - 1)\vec{\sigma} \cdot \vec{J}$$

3-2

Donde está implícito que el momento angular del ión magnético J es un buen número cuántico. En esta expresión $\vec{\sigma}$ es la densidad de spin de los electrones de conducción en el sitio del ión magnético. Esta interacción produce una caída en la

temperatura crítica, T_c , la cual es lineal con la concentración c de iones magnéticos, en el límite en que éstos no interactúan entre sí. La razón de este fenómeno fue dada por Abrikosov [124]:

$$\frac{dT_c}{dc} = - \left[\frac{\pi^2 N(E_F)}{2k_B} \right] j_{\sigma}^2 (g_J - 1) J(J + 1) \quad 3-3$$

Donde $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos del estado normal en el nivel de Fermi.

Un ejemplo de impurezas magnéticas en un superconductor, se observa en la figura 3-14, en esta se muestra la caída de la temperatura crítica del *La* cuando se disuelven átomos de la serie de tierras raras en un 1%. Se observa que la disminución de T_c es más pronunciada entre mayor sea el momento magnético de la tierra rara, mostrando total acuerdo cualitativo con la ecuación 3-3.

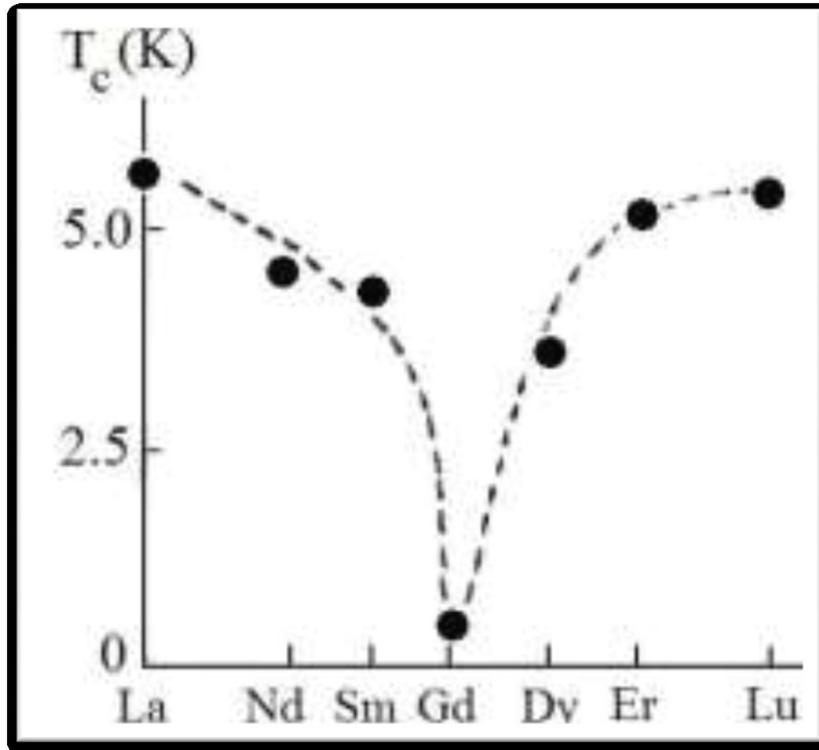


Figura 3-14: Temperaturas críticas de compuestos LaR (R: tierra rara al 1%), la línea punteada es una guía punteada para el ojo [125].

Ginzburg [126], por otro lado, observo que, aunque una magnetización de bloque constante M no induce flujo de supercorriente, el hecho M llegue a ser cero en los límites, induce corrientes superficiales que tratan de apantallar el exterior del campo magnético interno $B_{int} = 4\pi M$ (efecto Meissner inverso). Este incremento de energía suprimiría al estado superconductor a menos que la sección transversal de la muestra no sea mucho mayor que la longitud de penetración de London, λ . Sin embargo, en superconductores tipo II, Krey [127], observo que puede formarse una fase de vórtices espontánea (SVP), evitando la dificultad de Ginzburg. Tal estado consiste en que debido a la presencia de un orden ferromagnético, en un rango de temperatura $T_m < T < T_c$ los vórtices penetran el material aún sin la presencia de un campo magnético aplicado, y el

estado de Meissner se establece únicamente por debajo de T_m (temperatura de transición magnética). Desde entonces, se han reportado estudios acerca de de la competencia entre ferromagnetismo y superconductividad, incluyendo algunos que sugieren haber observado SVP, en la mayoría de los casos cuando T_m es menor, aunque comparable, a la temperatura de transición superconductor T_c [128],[129],[130].

El problema de interacción entre superconductividad y magnetismo empezó a despertar fuertemente en los años 70, con el descubrimiento de ciertos compuestos ternarios superconductores que contenían iones de tierras raras, a pesar del fuerte efecto rompimiento de pares provocado por la interacción de electrones de conducción con los momentos magnéticos presentes en un material superconductor. Podemos mencionar algunos compuestos ternarios, entre ellos, las fases de Chevrel del tipo RMo_6S_8 y RMo_6Se_8 (R: tierra rara) [131].

En general, se admite que la competencia entre los ordenamientos magnéticos y superconductor tiende a debilitar uno o ambos estados.

Dentro de los superconductores magnéticos recientes, se destaca el descubrimiento de los borocarburos de *níquel-tierra rara* [132] y los *rutenocupratos*, en los años 90 [133]. Estos últimos presentan un marcado parentesco estructural, químico y electrónico con los cupratos superconductores de alta temperatura crítica. La coexistencia de superconductividad y magnetismo en estos sistemas es generalmente justificada en el hecho de que estos ordenamientos, aparentemente incompatibles, se establecen en subsistemas de la estructura cristalina, estando espacialmente separados. Por ejemplo, en los rutenocupratos las propiedades magnéticas son comúnmente relacionadas con los planos RuO_2 , mientras los planos de CuO_2 son responsables de la superconductividad. La débil interacción entre los subsistemas permitiría la

coexistencia de la superconductividad y el magnetismo en ciertos intervalos de temperatura.

Los metales que contienen impurezas magnéticas diluidas o aleaciones concentradas han ocupado la atención de los científicos por más de 50 años. Una de las razones es cuando un ión que exhibe un momento magnético al estar bien aislado es introducido en un metal, se espera que su estado fundamental muestre propiedades magnéticas, por ejemplo, una ley de Curie para la susceptibilidad magnética $\chi(T) = c/T$, entre otras propiedades. Sin embargo, existe una gran variedad de impurezas, como ya se menciona en el punto 3.2.1, metales de transición (serie *3d*), lantánidos (serie *5f*), exhiben, efectivamente una susceptibilidad Curie, a altas temperaturas, pero a medida que baja la temperatura del sistema, ésta tiende un comportamiento tipo Pauli ($\chi(T) = cte$) [118].

En resumen, podemos mencionar que el hecho de introducir impurezas magnéticas y trastornos o impurezas no magnéticas ayudan en la mejora de las propiedades superconductoras, así como son: La densidad de corriente, susceptibilidad magnética, campo magnético crítico, y la temperatura crítica. Se observa un mejor aumento de las propiedades superconductoras, al hacer una combinación de las impurezas magnéticas y no magnéticas en la preparación de muestras, especialmente la del campo crítico superior H_{c2} [118].

3.3. Trabajos previos

3.3.1. En MgB_2

El descubrimiento de la superconductividad del compuesto simple binario, MgB_2 , en 2001, por Nagamatsu y sus colaboradores [18], a una temperatura crítica relativamente alta de 39 K, con un bajo costo y la falta de enlaces débiles, lo hace un buen candidato para la fabricación de superconductores y es competitivo con otros, tales como los materiales basados en Nb , Bi y Ti . Se comenzaron a realizar muchos estudios debido a este descubrimiento, resaltaremos algunos de ellos.

Ese mismo año, se observó que el flujo de corriente está fuertemente vinculado en formas policristalinas del MgB_2 [149][151], esto debido al acoplamiento débil en los límites del grano. Donde también se observó que a pesar de múltiples fases, sin textura, microescala, supercorrientes fluyen a lo largo del material sin exhibir sensibilidad fuerte a débil del campo magnético.

Se realizó la superconductividad de cables por la técnica “*powder-in-tube*” con MgB_2 , usando dos diferentes métodos: técnica “*in situ*” donde la mezcla $Mg + 2B$ se utilizó como núcleo conductor y se hizo reaccionar para formar MgB_2 , y la técnica “*ex situ*” donde se reaccionó totalmente la mezcla MgB_2 y se utilizó para llenar el tubo de metal. Los conductores fueron preparados usando tubos de plata, cobre y bimetálicos Ag/SS , se encontró que las medidas de susceptibilidad de Ag/MgB_2 y Cu/MgB_2 revelaron diferencias sistemáticas en el anclaje de flujo en los cables comparadas en un campo cero refrigerado (ZFC-siglas en ingles) y un campo refrigerado (FC-siglas en ingles) [150].

Cristina Buzea [105], realizó una revisión de todas las propiedades superconductoras de MgB_2 .

En 2003, se encontró que las propiedades superconductoras de los cables y cintas de MgB_2 en hojas de cobre, fabricados por el método convencional de PIT y en una reacción en in situ muestran una estabilidad termal alta durante las medidas de transporte y transportan una densidad de corriente de $1.3 \times 10^9 A/m^2$ a 15 K en el auto campo para las condiciones de procesamiento optimizados [151] [153], la fabricación de cintas, mostró una diferencia en diámetros y defectos en la microestructura de los granos causados por el trabajo en frío [152].

Cuidadosos estudios en la formación de fases de MgB_2 inactivó a diferentes temperaturas de sinterizarían durante el proceso de fabricación, donde estudios de Difracción de Rayos X (DRX) (XRD-siglas en ingles), y las imágenes obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) (SEM-siglas en ingles) y las medidas de Temperatura dependiente de la Magnetización (M-T) mostraron una información importante. Tres etapas en la formación de la fase policristalina de MgB_2 fueron identificadas in diferentes rangos de temperatura de sinterización conforme a las propiedades superconductoras y condiciones de cristalización. La primera fase aparece en la escala microscópica a $530^\circ C$ para medidas de M-T. La fase macroscópica dentro de un rango estrecho de temperatura de 653 a $660^\circ C$, mientras que las materias primas residuales de los componentes de magnesio y boro persistieron a la temperatura de $700^\circ C$ y la optima sinterización para el rango de temperatura para formar la fase de MgB_2 fue determinado de 750 a $900^\circ C$ [153].

Muestras de MgB_2 preparadas con polvos de boro de baja pureza de 96 % que pasarón por un molino de bolas ("*Ball-milled*") mostrarón una ampliación en el ancho total a la mitad del máximo y mejoraron la densidad de corriente crítica [154].

Los efectos de magnesio a partir del tamaño de la reactividad de magnesio con boro, en MgB_2 in situ, fueron preparados muestras a una temperatura de $850^\circ C$ durante 2h, donde por medio XRD, MEB y medidas de magnetización mostraron que a medida de que los tamaños de partículas de polvo de magnesio se incrementan, J_c aumenta significativamente. El MgB_2 tiene una mejor densidad de corriente en función al campo $J_c(H)$ [155][157].

En 2010, se realizó un dopaje de carbono de MgB_2 y ácido málico en Tolueno, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) (DSC-siglas en inglés) y Análisis Termogravimétrico (TGA-siglas en inglés) reveló que el ácido málico hace reaccionar a Mg pero no B . Además, al adicionar tolueno para disolver el ácido málico seguido de un secado posterior no dió lugar a reacción, lo que indicó que el ácido málico se había descompuesto durante la etapa de disolución y/o secado. El tolueno contribuyó una cantidad significativa de carbono en el producto final. Donde también la muestra de MgB_2 con tolueno tuvieron una alta densidad de corriente sobre una gama de campo magnético de (0-9T) [156].

En 2011, se realizó investigaciones en mediciones a bajas temperaturas en la síntesis de los superconductores MgB_2 . Al sinterizar con otros metales y/o aleaciones mejoran las propiedades de eficiencia de MgB_2 , cuando pasan por un pre tratamiento en un molino de bolas “*ball-milling machine*” de los polvos originales. Combinando las ventajas del metal activado sinterizado y dopando con carbono, propusieron un bajo costo en los superconductores de MgB_2 con una gran mejora en la densidad de corriente crítica y una muy rápida sinterización a baja temperatura con metal y base de carbono químicamente dopado [157].

En 2013, se mostró la degradación de porosidad y aumento de la densidad de corriente crítica en MgB_2 con un tratamiento del polvo de boro en tolueno [158].

3.3.2. En Impurezas magnéticas y no magnéticas

Siguiendo un orden cronológico, en los primeros estudios a escala atómica, se investigó el efecto local de la presencia de impurezas magnéticas y no magnéticas, en las propiedades superconductoras. Ya en medidas macroscópicas se había observado que ciertos parámetros superconductores, como T_c , cambian su valor debido a la presencia de impurezas magnéticas en superconductores convencionales y tanto magnéticas como no magnéticas en altas temperaturas críticas y otros superconductores no convencionales [134].

De Haas, realizó uno de los primeros experimentos en mediciones de resistividad en aleaciones de metales nobles (Au , Ag , etc) con pequeñas cantidades de metales de transición (Cu , Mn , etc.) los mismos que evidencian la presencia de anomalías a bajas temperaturas en metales con impurezas [119]. En estas mediciones la anomalía se presentaba como un mínimo de resistividad en función de T , que no podía ser explicada mediante la ley de Mathiessen [120]

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^5 + \dots$$

que describe aproximadamente la resistividad de un metal como una de contribuciones de distinto origen: ρ_0 es la contribución constante del scattering con impurezas (no magnéticas) a la resistividad y el segundo término es la contribución de los fonones.

En 1964, J. Kondo demostró que el mínimo en la resistividad tenía su origen en la dispersión magnética introducida por las impurezas de los metales de transición [121].

En 1997, Yazdani [135] estudiaron, por primera vez con STM, los efectos que produce, a escala local, la presencia de impurezas aisladas en la superficie de un

superconductor convencional. En este experimento pionero, se observa que la conductancia túnel obtenida en una película de *Nb* no se ve afectada en la proximidad de impurezas no magnéticas de *Ag*, sin embargo, si sufre modificaciones sobre impurezas magnéticas tanto de *Mn* y como de *Gd*.

Poco después, dos publicaciones sucesivas de J.C. Davis, mostrarán, en relación con el trabajo de Yazdani, que la presencia de impurezas no magnéticas, sí produce variaciones en el espectro superconductor de las altas temperaturas críticas [136],[137]. En dichos trabajos, se estudiaron las variaciones espaciales de $N_s(E)$ a escala atómica que aparecen en $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) al introducir impurezas de *Zn*.

En 2001, se realizó un estudio, de la influencia del dopado en algunas propiedades superconductoras del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, donde se encontró por mediciones de susceptibilidad magnética AC y resistividad eléctrica DC, que en la cerámica superconductora $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ al sustituir *Y* por *Pr* progresivamente, se presenta un crecimiento en su temperatura crítica en un rango de 90 a 80 K, a partir de la sustitución del 30 % se acentúa un comportamiento semiconductor-superconductor y finalmente al sustituir 50% de itrio por praseodimio se observa supresión de la fase superconductora [138].

Un reciente estudio, concentrado en el efecto Kondo en sistemas de valencia intermedia de *Yb* y en sistemas nanoscópicos, dentro del marco del modelo de Anderson, realizó el efecto de muchos cuerpos en sistemas nanoscópicos y de fermiones pesados [117], basándose en las propiedades electrónicas de compuestos de *Yb*, en las impurezas magnéticas en corrales cuánticos y en la conductancia a través de puntos cuánticos acoplados.

CAPITULO IV

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1. Introducción

El MgB_2 se encuentra disponible comercialmente. Sin embargo, las muestras producidas a partir de este, cuando no son sujetas a un procesamiento adecuado, presentan frecuentemente una baja calidad debido a la presencia de regiones de superconductividad débiles ó “weak-links”, tanto intergranulares como intragranulares [139]. Estas muestras presentan generalmente un mayor ancho de transición y una menor temperatura crítica [139]. Esta puede ser producida de varias formas: cristales, muestras sólidas y policristalinas, películas delgadas, hilos y cintas.

A lo largo de este capítulo se describe de manera detallada el proceso experimental que se llevó a cabo para la fabricación de las muestras, de igual manera se detallan los materiales de partida usados en los procesos, así como los instrumentos y equipos utilizados para la fabricación de las muestras y estudio de las propiedades de las muestras. Finalmente se describe el diseño experimental aplicado en este trabajo.

4.2. Materiales de partida

Para la fabricación de las muestras se utilizaron como materiales de partida, polvos de boro, nanoboro, magnesio, praseodimio, aluminio y zinc con los cuales se realizaron las mezclas homogéneas respectivas para la obtención de las muestras, con una composición de 5 % de praseodimio, 5% de aluminio y 7% de zinc.

4.2.1 Boro

El boro que se usó para la realización de este estudio fue boro en polvo. La tabla 4-1, contiene las características de estos.

Tabla 4-1: Características del polvo de boro y nanoboro.

<i>Boro</i>			
<i>Calidad</i>	<i>Polvo amorfo cristalino- regular</i>	<i>Calidad</i>	<i>Nanopolvo</i>
<i>Pureza</i>	<i>99 %</i>	<i>Pureza</i>	<i>99.9%</i>
<i>Tamaño</i>	<i>-325 mesh</i>	<i>Tamaño</i>	<i>80 nm</i>
<i>Marca</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Marca</i>	<i>Sky Spring Nanomaterials</i>

4.2.2 Magnesio

El magnesio usado fue en polvo de una pureza de 99.8%. En la tabla 4-2 se especifican algunas de sus características.

Tabla 4-2: Características del polvo de magnesio.

<i>Magnesio</i>	
<i>Calidad</i>	<i>Polvo regular</i>
<i>Pureza</i>	<i>99.80 %</i>
<i>Tamaño</i>	<i>-325 mesh</i>
<i>Marca</i>	<i>Alfa Aesar</i>

4.2.3. Praseodimio

El praseodimio se usó en polvo como impureza magnética, sus características se muestran en la tabla 4-3.

Tabla 4-3: Características del polvo de praseodimio

<i>Praseodimio</i>	
<i>Pureza</i>	<i>99.90 %</i>
<i>Tamaño</i>	<i>-200 mesh</i>
<i>Marca</i>	<i>Alfa Aesar</i>

4.2.4. Aluminio

El aluminio que se usó fue en polvo, cuya función en este trabajo fue actuar como impureza no magnética. La tabla 4-4 muestra sus características.

Tabla 4-4: Características del polvo de aluminio.

<i>Aluminio</i>	
<i>Calidad</i>	<i>Polvo regular</i>
<i>Pureza</i>	<i>99.70 %</i>
<i>Tamaño</i>	<i>-325 mesh, 15 μm</i>
<i>Marca</i>	<i>Alfa Aesar</i>

4.2.5. Zinc

El zinc, al igual que el aluminio cumplió la función de impureza no magnética, cuyas características se muestran en la tabla 4-5.

Tabla 4-5: Características del polvo de Zinc.

<i>Zinc</i>	
<i>Calidad</i>	<i>Polvo regular</i>
<i>Pureza</i>	<i>99.80 %</i>
<i>Tamaño</i>	<i>-325 mesh</i>
<i>Marca</i>	<i>Alfa Aesar</i>

4.2.6. Tolueno

Es una sustancia que también se le conoce como metilbenceno. Es un líquido incoloro de olor característico, cuya fórmula química es $C_6H_5CH_3$ / C_7H_8 . En nuestro trabajo se usa para mezclarlo con el boro.

Tabla 4-6:Características del Tolueno.

<i>Tolueno</i>	
<i>Calidad</i>	<i>Líquido</i>
<i>Pureza</i>	<i>99.96 %</i>
<i>Tipo</i>	<i>Solvente</i>
<i>Marca</i>	<i>Fisher Scientific</i>

4.3. Instrumentos

En esta sección se hace una breve descripción de los instrumentos y/o equipos que fueron usados durante las diferentes etapas de desarrollo del proyecto, las cuales son:

- ❖ Fabricación de las muestras.
- ❖ Caracterización de las muestras.

4.3.1. Fabricación de las muestras

Los equipos que a continuación se describen fueron utilizados durante el proceso de la fabricación de las muestras de MgB_2 , la misma que se realizó por medio de la técnica: *Powder-in-Tube* (PIT), la cual se describe más adelante. Todos estos equipos se encuentran en el Laboratorio del Dr. Y.-J. Kim.

4.3.1.1. Balanza

Para todas las muestras y cantidades en polvo de los diversos elementos utilizados para la fabricación de muestras, se usó una balanza analítica marca Sartorius, la cual se muestra en la figura 4-1. Esta posee una capacidad de 110 g y una exactitud de ± 0.0001 g.

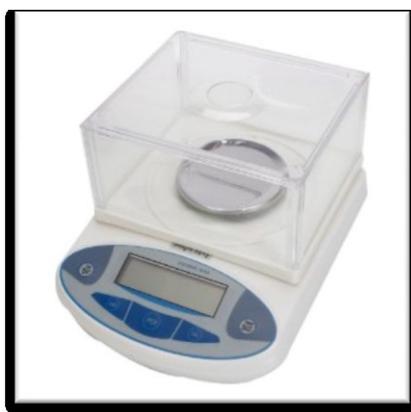


Figura 4-1: Balanza analítica.

4.3.1.2. Molino “Ball milling Machine”

Este molino se utilizó para realizar la molienda de los polvos de Mg , B , impureza magnética Pr y las impurezas no magnéticas Al y Zn . Puede ser considerado

un molino de alta energía, debido a que tiene un movimiento de los dos ejes, el cual suministra una alta calidad de energía a las bolas que se colocan dentro del recipiente del molino. Este está constituido por un recipiente con tapa “*jar grinder*”, bolas de diferentes tamaños de tungsteno y el “*milling machine*”

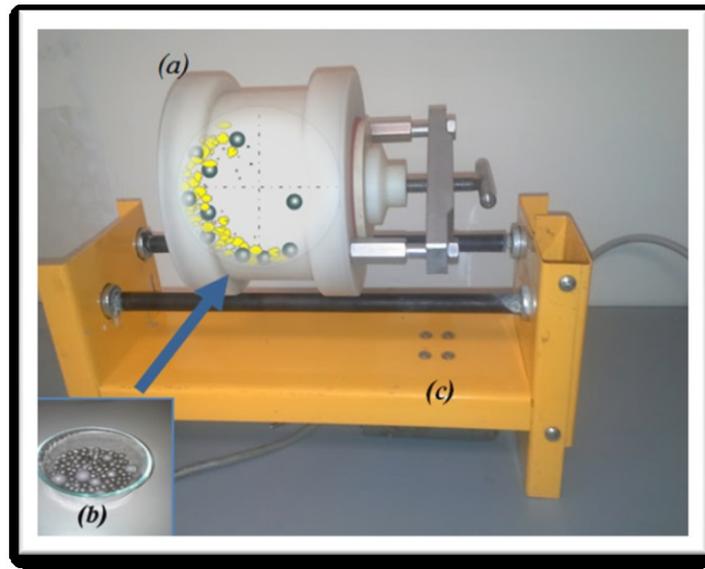


Figura 4-2: “Ball Milling Machine”: (a) “*Jar grinder*”, (b) Bolas de tungsteno y (c) “*Milling machine*” que consta de dos ejes que originan el movimiento.

4.3.1.3. Prensas hidráulicas

Se emplearon dos prensas hidráulica, una de 20 toneladas y otra de 150 toneladas las cuales se usaron en la técnica de PIT para la formación de muestras. La prensa de 150 toneladas de la marca Tucker, tiene el marco en forma de H totalmente soldada de acero, consta de un cabezal móvil el cual es alimentado por una bomba de aire Haskell, un manómetro y un regulador de velocidad. El mismo viene con dos placas utilizadas para compactar los polvos, fabricadas también de acero de 2x4x20 pulgadas.



Figura 4-3: Prensa hidráulica de 150 toneladas, Tucker.

4.3.1.4. Hornos

Se usó un equipo de marca Fisher Scientific, modelo 58 que fue utilizado para el proceso de sinterización durante el tratamiento térmico o recocido de las muestras, cuenta con un microprocesador de temperaturas para controlar y programar la temperatura desde 50 a 1125°C (90 a 2.057°F). Contiene una cámara de horno hecha de fibras de cerámica de silicato de alúmina, el cual proporciona masa térmica baja para un rápido calentamiento y enfriamiento, este se calienta mediante resistencias eléctricas incorporadas en los laterales y la base de paneles fácilmente extraíbles [140]. Este se observa en la figura 4-4.



Figura 4-4: Horno amortiguador programable.

También se usó, el horno de vacío de precisión, de Fisher Scientific, este está diseñado para proporcionar un control preciso de la temperatura en aplicaciones de calentamiento y secado que requiere un entorno sin aire. Puertos de vacío, permiten realizar vacíos de hasta 30 pulgadas de *Hg*. Tiene dos válvulas de medición de vacío incluidas para el ajuste fino de vacío y sangrado. Además cuenta con un rango de temperatura de 35-200°C. Tiene una vista completa con una ventana de observación. El posee una puerta trabada con sello con juntas resistentes de calor. Interior de acero inoxidable para la corrosión y resistencia a la contaminación. Este equipo se usó durante el proceso de secado en la mezcla de tolueno y boro.



Figura 4-5: Horno de vacío.

4.3.2. Caracterización de las muestras

A continuación se describen los aspectos de funcionamiento más relevantes de los equipos usados para la caracterización de las muestras que han sido básicos para el desarrollo de la tesis.

4.3.2.1. Microscopio electrónico de barrido

La importancia de realizar esta investigación de observación microscópica radica, en primer lugar, en asegurar la idónea comprensión de la asociación entre propiedades y estructura (y defectos), en segundo lugar, en predecir las propiedades de los materiales una vez establecidas estas relaciones. En la mayoría de los materiales, compuestos y/o aleaciones, los granos constituyentes son de dimensiones microscópicas, con diámetros de orden de micrómetros y sus detalles se observan utilizando algún tipo de microscopio. El tamaño y la forma de los granos son dos características de la microestructura. Para

esto se tienen varias técnicas, las cuales vienen acopladas de un equipo fotográfico; la fotografía que recoge la imagen microscópica se denomina fotomicrografía [146].

En nuestra investigación, utilizaremos un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), (Scanning Electron Microscope (SEM) siglas en inglés).

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [142], es un tipo de microscopio electrónico con la capacidad de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. En la superficie de la probeta a examinar se barre un haz de electrones y este (*“back-scattered”*) se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar a la TV). La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la probeta. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que esté o no pulida y atacada [146]. Las imágenes de MEB tienen una apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para juzgar la estructura superficial de la muestra. Son posibles aumentos de 10 a 50 000 diámetros, con profundidad de campo. Del examen de la microestructura se determina la fractura mecánica, se prevén las propiedades mecánicas de las aleaciones, el tratamiento térmico correcto o anómalo y el diseño de aleaciones con nuevas combinaciones de propiedades. A continuación se muestra el esquema de las partes del MEB, en la figura 4-6

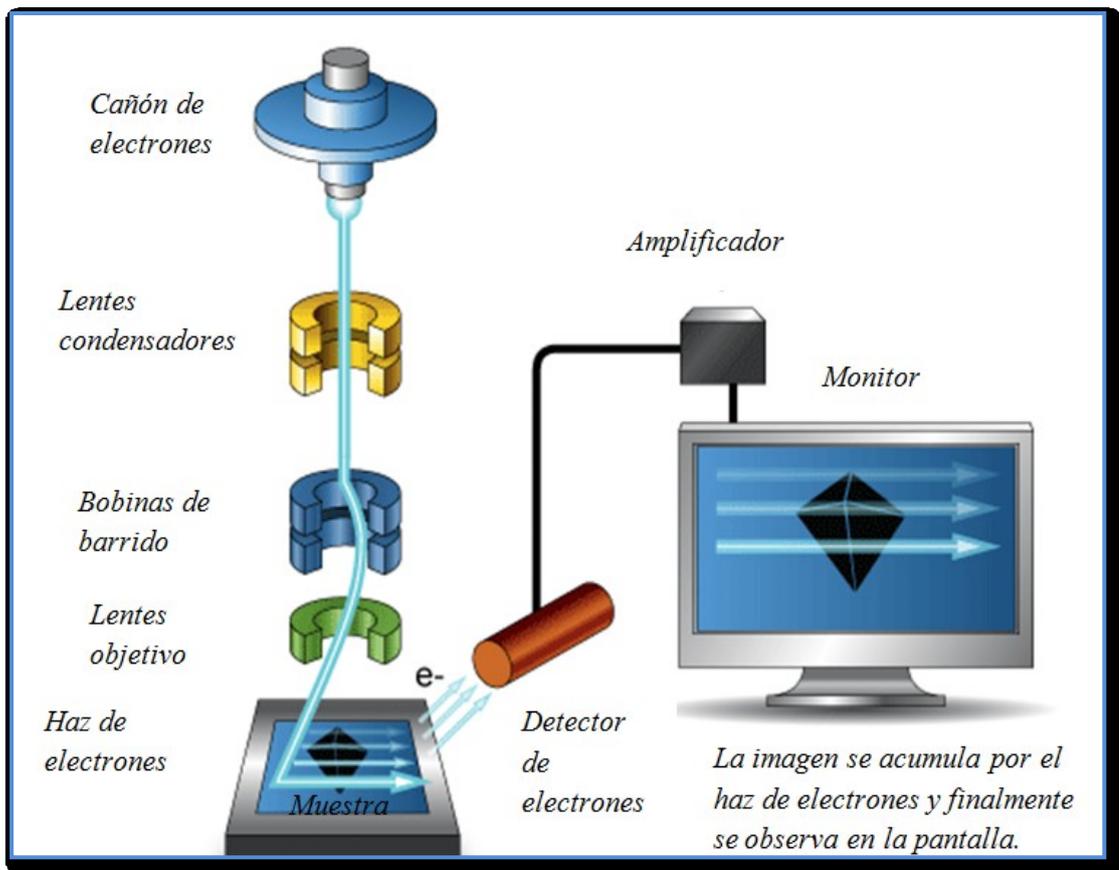


Figura 4-6: Esquema del microscopio electrónico de barrido (modificado) [142].

En nuestro trabajo, se utilizó el microscopio del Departamento de Biología – UPRM. En este equipo se realizaron micrografías para observar la distribución de los elementos usados para la preparación de nuestras muestras. Estas se cortaron aproximadamente de medio milímetro, se les efectuó un pulido mecánico con lijas de hasta 3 de micrones tamaño de grano. Luego se les realizó “*coating*” con oro o platino de manera de evitar cargas acumuladas en la muestra al aplicar el haz del microscopio. En la figura 4-7, se muestra este equipo.



Figura 4-7: Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del Departamento de Biología-UPRM.

4.3.2.2. Difractómetro de Rayos X

La difracción de rayos X, está basada en la dispersión “elástica” de los rayos X de estructuras con orden de largo alcance. Es una técnica no destructiva, bastante poderosa para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales, medir las propiedades estructurales, identificar materiales desconocidos y determinar la orientación preferencial de los cristales en un material, así como las deformaciones de estructuras cristalinas [141]. La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. El registro gráfico o difractograma son picos distribuidos en función de los valores angulares, que corresponden a las reflexiones por familias de planos cristalinos. Las alturas de estos picos, y en especial sus áreas, las cuales pueden

ser medidas con gran exactitud y reproductibilidad, son magnitudes representativas de las intensidades de las diferentes reflexiones.

Cuando sobre una muestra, un haz de rayos X monocromático incide, es dispersado en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo es anulada por la que dispersan los demás átomos. Sin embargo, hay algunos planos cristalográficos que dispersan los rayos de manera constructiva debido al ángulo de incidencia que tienen los rayos sobre estos planos. Entonces ocurre el fenómeno de difracción dado para aquellos ángulos que cumplen con la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad 4-1$$

Donde θ es el ángulo de incidencia del rayo que llega al cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, y d_{hkl} es la distancia entre los planos atómicos que causan el refuerzo constructivo del haz, con índices de Miller (hkl). Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, ecuación 4-1, a dicha representación se la denomina Diagrama de Difracción o Difractograma.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, diríamos que no existen dos

sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios:

Por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla de la unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla.

El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que sus medidas constituyen un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

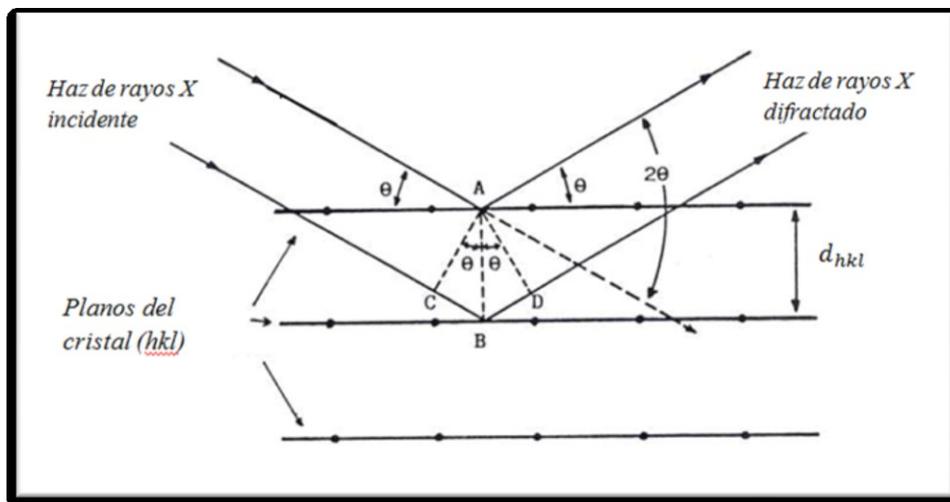


Figura 4-8: Difracción de Rayos X por los planos de un cristal [143].

El equipo usado para poder determinar la estructura cristalina que presentan nuestras muestras fue el del Departamento de Geología – UPRM, la misma que se

muestra a continuación en la figura 4-9. Para esta medición, nuestra muestra fue colocada en polvo después de todo su proceso en un portamuestras.



Figura 4-9: Difractómetro de Rayos X (DRX) del Departamento de Geología-UPRM.

4.2.3.2. Equipo para caracterización eléctrica [144],[145]:

El equipo para la caracterización eléctrica consistió en medir las propiedades de transporte electrónico, es decir determinar la superconductividad de la muestra al hallar la temperatura crítica, al medir su resistencia en función de la temperatura, desde la temperatura ambiente, (300K) hasta menos de 80K usualmente. Este consta de un criostato de dedo frío (llamado así, porque tiene la forma de un dedo), en el que se coloca un porta muestras que está dentro del criostato de ciclo de helio cerrado que permite barrer la temperatura por un diodo de Silicio, y un controlador electrónico de

temperatura marca Lake Share modelo 331, selecciona el valor adecuado de corriente eléctrica entregada al cable calefactor, ubicado en el extremo del dedo frío.

La muestra está térmicamente aislada del exterior por alto vacío y un escudo térmico. Para lograr la presión necesaria en el interior del criostato se utiliza un sistema de vacío, compuesto de una bomba difusora de aceite y una bomba de rotación mecánica. Para medir la presión el sistema cuenta con dos sensores de vacío, una Galgi Pirani para vacío moderado y sensor de ionización para alto vacío. Todos los instrumentos del sistema son controlados por un computador con la ayuda de una tarjeta GPIB y de un programa elaborado en Labview. Este programa permite visualizar en el monitor el proceso de medición en tiempo real.

La figura 4-10 presenta un diagrama general del montaje experimental usado.

Este equipo se encuentra en el Departamento de Física-UPRM, en el laboratorio del Dr. Felix Fernandez,

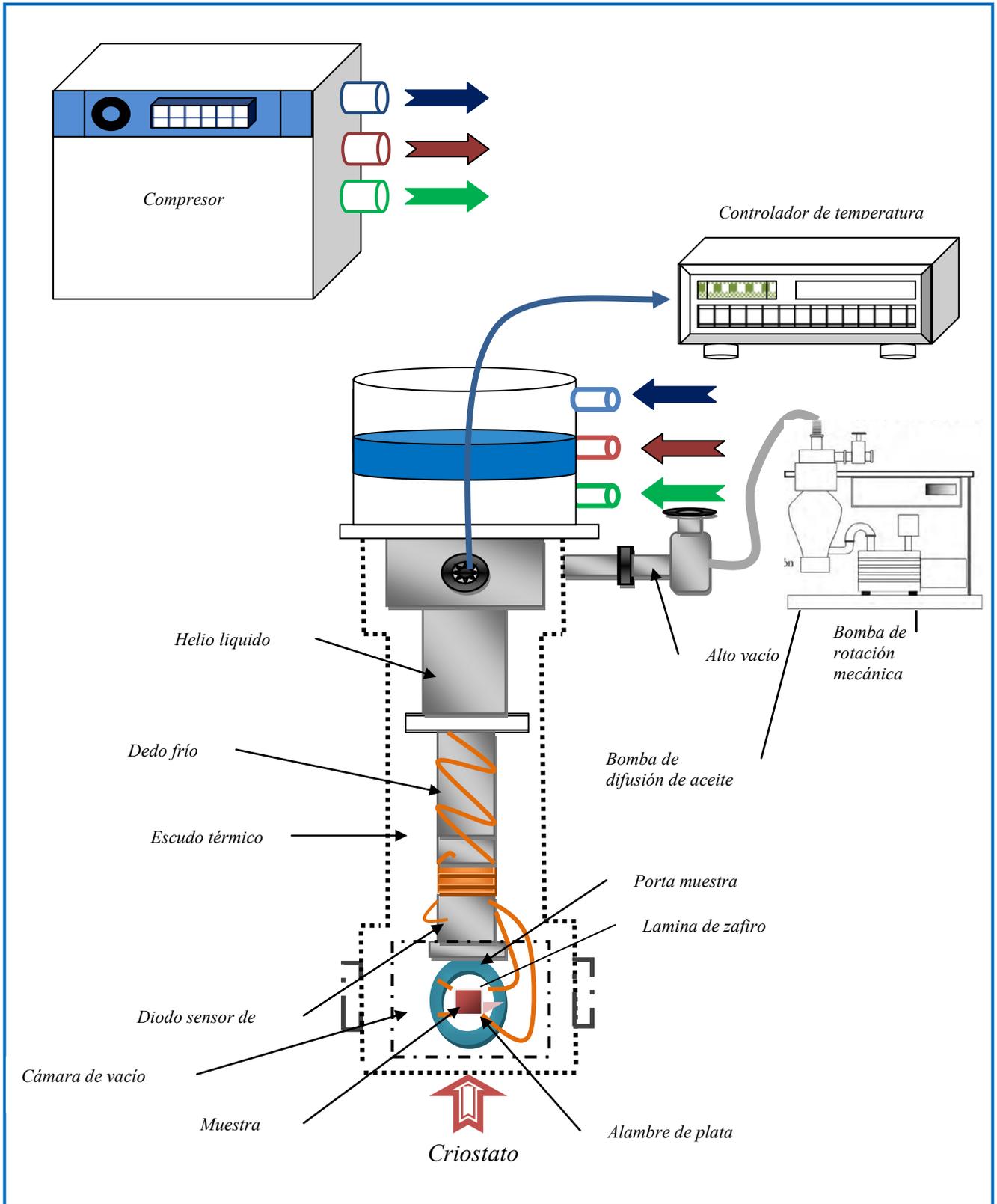


Figura 4-10: Esquema general del montaje de equipo de caracterización eléctrica (modificado de [145]).

Al obtener la Resistencia y las Curvas de temperatura se puede ver, obviamente, el fenómeno de superconductividad y obtener fácilmente la temperatura crítica. Para obtener esta gráfica R vs T, se fusiona el controlador de temperatura Lake Share 331 con Keithley 2400 en un gráfico que pueden trabajar simultáneamente como se ve en la figura 4-11.

La resistencia se calcula utilizando la ley de Ohm, donde se aplica una corriente constante en la muestra en las dos direcciones (positivos y negativos) para minimizar la tensión térmica que puede afectar la lectura real. La corriente se divide por la medida de la lectura de voltaje para obtener la resistencia. Y los datos se guardan automáticamente en la hoja de Excel.

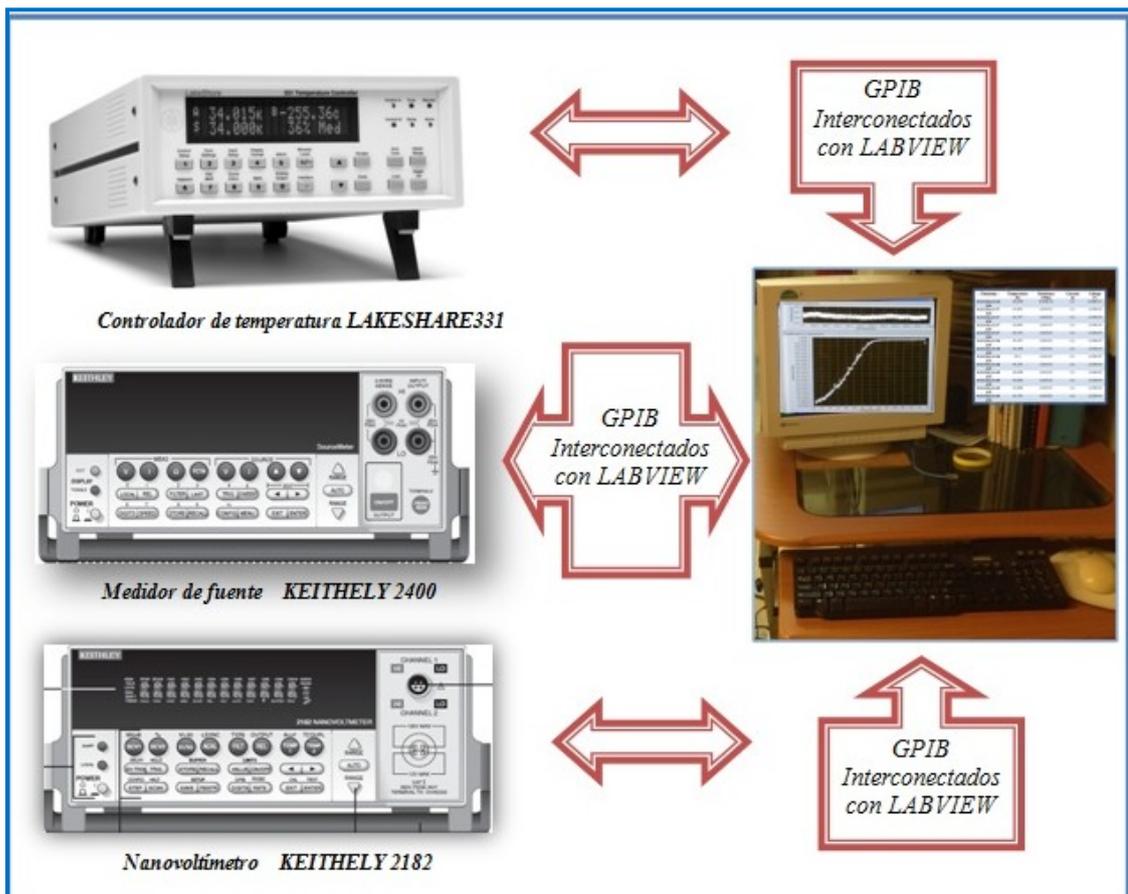


Figura 4-11: Esquema del equipo de caracterización eléctrica.

4.4. Diseño experimental

El diseño experimental se basó primero en la producción de las muestras utilizando la técnica de PIT.

4.4.1. Técnica Powder-in-Tube (PIT)

Esta técnica es relativamente sencilla y fácil de realizar, es uno de los procesos más usados para desarrollar alambres superconductores.

Este consiste en colocar el polvo superconductor dentro de tubos de acero inoxidable (SS), este es un buen material de elevada resistencia a la corrosión, puesto que es fabricado principalmente con hierro y un mínimo de 10.5 % de cromo, el cromo reacciona con el oxígeno y la humedad en el medio ambiente para formar una película de óxido protectora, adherente y coherente que envuelve toda la superficie del material (International Stainless Steel Forum).

El polvo con todos los elementos mezclados en el molino de bolas, es cuidadosamente llenado en los tubos SS, siendo presionados con una varilla metálica, casi del mismo diámetro del tubo SS, para que el polvo esté compactado dentro del tubo. Todo el procedimiento de PIT, es realizado dentro del “Glove Box”, en el cual se controló el oxígeno, utilizando un sensor O₂ y argón. Los tubos son debidamente sellados y aplastados utilizando la prensa hidráulica dando una presión de 70 toneladas por 2 minutos. Posteriormente, pasaron por un tratamiento térmico ~ 900 °C por 2 horas.

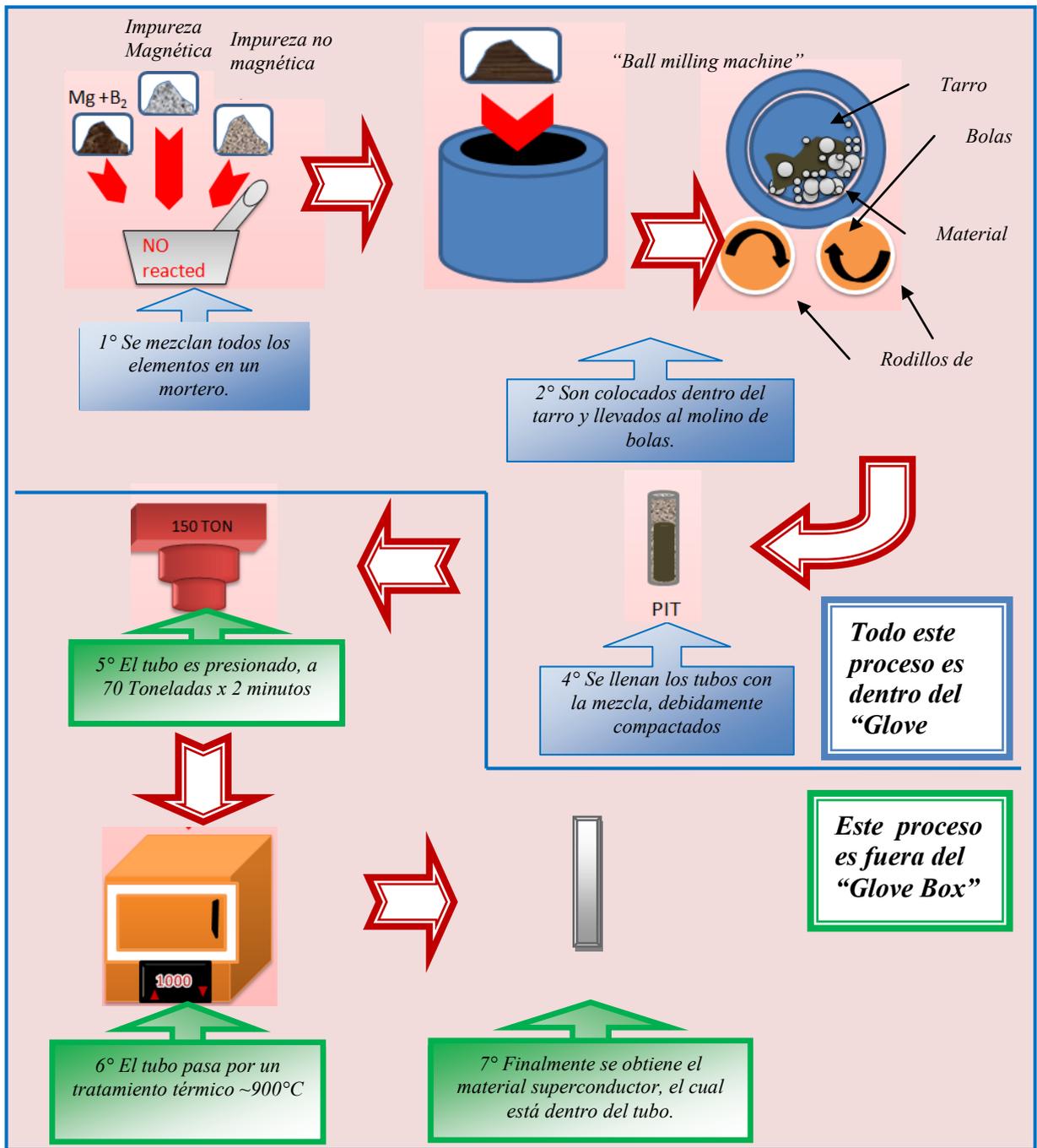


Figura 4-12: Esquema de PIT.

4.4.2. Sinterización

Los fenómenos que ocurren durante la sinterización se están estudiando por décadas y varios diseños son conocidos. Los fenómenos de unión inicial entre las partículas están acompañados por el cierre de los poros, la cristalización y el crecimiento del grano. La sinterización es un proceso de difusión en el estado sólido.

En la primera fase de calentamiento aumenta el contacto entre las partículas, resultando en esta etapa, los cambios dimensionales probables y cambios en la geometría interna comprimida. Donde ocurre una sinterización líquida.

La sinterización de fase líquida es un proceso para la formación de alto rendimiento, componentes de múltiples fases a partir de polvos, se envuelven en condiciones donde granos sólidos coexisten con un líquido humectante. Esta solubilidad hace posible que el líquido para mojar el sólido proporcione una fuerza capilar que atrae los granos juntos. Al mismo tiempo, la alta temperatura ablanda el sólido y la densificación ayuda aún más. La sinterización líquida promueve la unión de partículas en contacto, este se produce en un intervalo de temperaturas, pero se acelera ya que las partículas se acercan a su intervalo de fusión. Las altas tasas de difusión están asociadas con líquidos, dando sinterización rápida o temperaturas de sinterización más bajas [147].

La sinterización de fase líquida se aplica a las aleaciones y materiales que se funden en un intervalo de temperaturas.

A continuación se muestra un esquema de sinterización líquida en la figura 4-13. Los granos sólidos se someten a sinterización en estado sólido durante el calentamiento. Ocurre la situación común, en donde el líquido moja el sólido. En este caso, el líquido recién formado penetra entre los granos sólidos, disuelve los lazos de sinterización, e induce a la reordenación del grano, y debido a la solubilidad en estado sólido en el

líquido, el líquido mejora las tasas de transporte responsables del engrosamiento del grano y la densificación. La energía de la superficie asociada con los poros conduce a su aniquilación, mientras que hay engrosamiento progresivo en la microestructura y unión para aumentar la rigidez. En nuestro trabajo, al momento de someter la muestra a tratamiento térmico, es decir el recocido, esta mediante la técnica de PIT, pasa por una sinterización líquida.

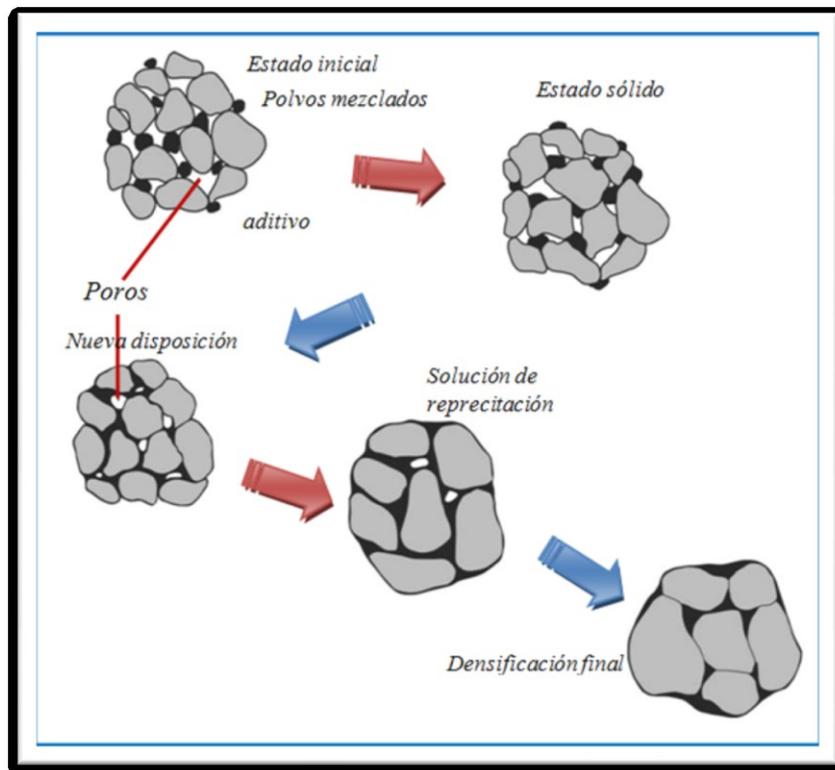


Figura 4-13: Esquema del cambio de la microestructura durante la fase de sinterización líquida, comienza con la mezcla de polvos y poros entre las partículas. Durante el calentamiento las partículas se sinterizan, pero se forma una masa fundida y se extiende, los granos sólidos se reordenan. Finalmente, la densificación se acompaña de engrosamiento [147].

4.4.3. Recocido

El término de recocido está referido al tratamiento térmico de un material expuesto a elevada temperatura durante un periodo de tiempo y, luego enfriado lentamente. El recocido se lleva a cabo para:

- ❖ Eliminar tensiones: Esta ocurre en una pieza metálica se generan tensiones internas debido a procesos de deformación plástica, tales como mecanizado y estampación, por enfriamiento no uniforme en piezas conformadas a elevada temperatura (soldada, moldeada, etc.), ó una transformación de fase, inducida por enfriamiento, en la que la fase madre y la fase del producto tienen una distinta densidad. Al no ser eliminadas estas tensiones se pueden producir distorsiones y alabeos.
- ❖ Incrementar la plasticidad, la ductibilidad y la tenacidad.
- ❖ Producir una microestructura específica.

El proceso de recocido consta de tres etapas:

- ❖ Calentamiento a la temperatura prevista.
- ❖ Mantenimiento o “impregnación térmica” a esta temperatura.
- ❖ Enfriamiento, generalmente hasta temperatura ambiente.

El tiempo de recocido es importante, este debe ser suficientemente largo para permitir la necesaria reacción de transformación. El recocido se acelera al aumentar la temperatura, ya que presenta un proceso de difusión.

Con el proceso de recocido, se eliminan los efectos del trabajo frío, esto es, para ablandar y ductilizar un metal agrio. Generalmente se prefiere una microestructura de grano fino, por lo tanto el tratamiento térmico suele terminar antes de que ocurra un crecimiento de grano apreciable. La oxidación superficial se puede prevenir

minimizando la temperatura de recocido (siempre superior a la temperatura de recristalización) u operando en atmosfera no oxidante [146].

En nuestro presente trabajo, se realizó el recocido durante la técnica de PIT. A continuación se muestra la Figura 4-14, con la temperatura en función al tiempo programado con el horno amortiguador programable Fisher Scientific Modelo 58, que se utilizó para este proceso.

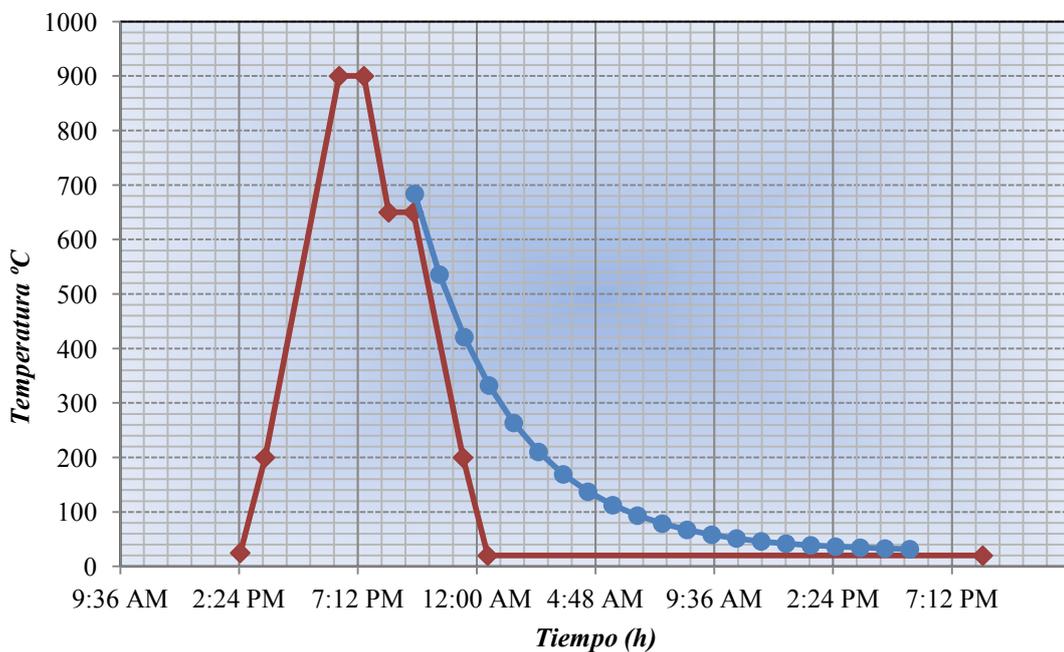


Figura 4-14: Temperatura en función al tiempo programado. Donde se muestra la temperatura prevista hasta ~ 900 °C, esta se mantendrá por horas aproximadamente, luego se tiene la estimación de la tasa de enfriamiento hasta alcanzar casi su temperatura ambiente.

4.4.4. Detalles experimentales

4.4.4.1. Preparación del Boro (B1) y Nanoboro(B2)

Con el fin de mejorar las propiedades físicas del boro y nanoboro, elementos que se usaron en la elaboración de muestras, se procedió hacer una mezcla con tolueno.

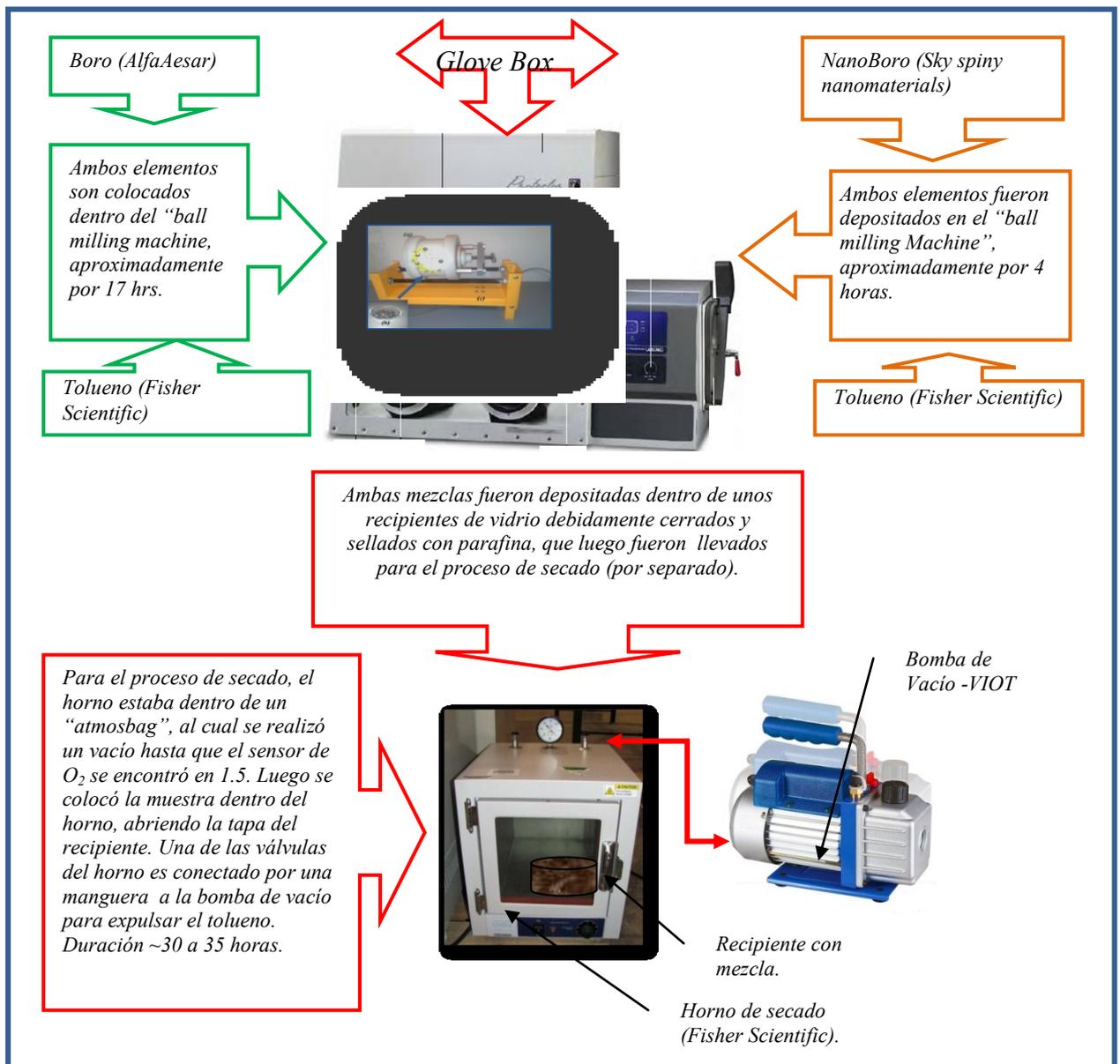


Figura 4-15: Esquema de la preparación del boro y nanoboro.

Todos los elementos se mezclaron dentro del “*Glove Box*”, que se colocaron en el molino de bolas por 17 horas aproximadamente. Después se procedió a la separación de elementos, donde primero se vació en un recipiente de vidrio, debidamente sellado con parafina para que no esté en contacto con el medio ambiente al momento de ser trasladado al horno. Posteriormente, se realizó el proceso de secado, usando el horno Fisher Scientific, el cual estaba dentro de un “*atmosbag*”, una de sus válvulas estaba conectada a una bomba de vacío VIOT, la cual sirvió para extraer el tolueno en el momento de que la temperatura del horno comenzaba a elevarse, y esta a su vez conectada a una de las tuberías que iban conectadas al exterior. Antes de llevar el recipiente con la mezcla, se procedió a realizar vacío al horno, esto para verificar que no haya oxígeno dentro de este, una vez verificado se inició con el proceso de secado. Finalizando este proceso, se realizó con la separación de bolas del material, esto a través de un colador metálico. Luego fue envasado y guardado para la siguiente etapa de producción de muestras. El proceso se observa en la figura 4-15. El recocido tuvo una duración de 30 a 35 horas aproximadamente, donde la temperatura llegó hasta casi los 200°C y luego descendió lentamente hasta que la mezcla se enfrió.

4.4.4.2. Preparación de $MgB_2 Pr_x Zn_y (T1)$:

Luego de la preparación del boro y nanoboro. Se procedió a mezclar todos los elementos, esta mezcla fue codificada como *Q1*. Esta contenía, el *Mg* (-325mesh, 99.80%-AlfaAesar), *B*(-325mesh, 99%-AlfaAesar), con una relación de 1:2 y tener MgB_2 , donde se adicionaron el praseodimio *Pr* (-200mesh, 99.9%-AlfaAesar) como impureza magnética de 5%, y el zinc *Zn* (-325mesh, 99.80%-Alfa Aesar) como impureza no magnética de 7%, todos estos elementos fueron debidamente mezclados

primero en un mortero y luego en el molino de bolas. Aquí se realizó la técnica de PIT, como se observa en la figura 4-12.

Luego del proceso de PIT, la muestra es cortada aproximadamente de de 1 cm x 1mm, utilizando la sierra de diamante “*diamond cut-off saw*”, para este corte se utilizo un lubricante de máquinas en vez de agua, con el fin de que la muestra no reaccione, debido a que el *Pr* es un elemento explosivo al contacto con el agua y se vuelve más tóxico. Ahora la muestra fue codificada como *T1*. Después fueron llevados a el Microscopio Electrónico de Barrido, en el Departamento de Biología-UPRM, ahí son analizados. Posteriormente son molidos usando el “*mortar grinder*” y llevados al departamento de Geología-UPRM. Ver figura 4-16.

4.4.4.2. Preparación de $MgB_2 Pr_x Al_y$ (*T2*)

Se siguió el mismo procedimiento de la mezcla *Q1*. Esta mezcla fue codificada como *Q2*. Esta contenía, el *Mg* (-325mesh, 99.80%-AlfaAesar), *B*(80nm, 99.9%-SkySpring Nanomaterials), con una relación de 1:2 y tener MgB_2 , donde se adicionaron el praseodimio *Pr* (-200mesh, 99.9%-AlfaAesar) como impureza magnética de 5%, y el aluminio *Al* (-325mesh 15 μ m, 99.70%-Alfa Aesar) como impureza no magnética de 5%, todos estos elementos fueron debidamente mezclados primero en un mortero y luego en el molino de bolas. Aquí se realizó la técnica de PIT, como se observa en la figura 4-12.

La muestra se codificó como *T2*, después de pasar por PIT y luego cortada aproximadamente de 1 cm x 1mm, utilizando la sierra de diamante “*diamond cut-off saw*”, para este corte se utilizó un lubricante de máquinas reemplazando al agua, con el fin de que la muestra no reaccione, debido a que el *Pr* es un elemento explosivo al contacto con el agua y tóxico. Ahora la muestra fue codificada como *T2*. Después fueron llevados a el microscopio electrónico de barrido, en el Departamento de

Biología-UPRM, ahí son analizados. Posteriormente son molidos usando el “mortar grinder” y llevados al Departamento-UPRM. Ver figura 4-16.

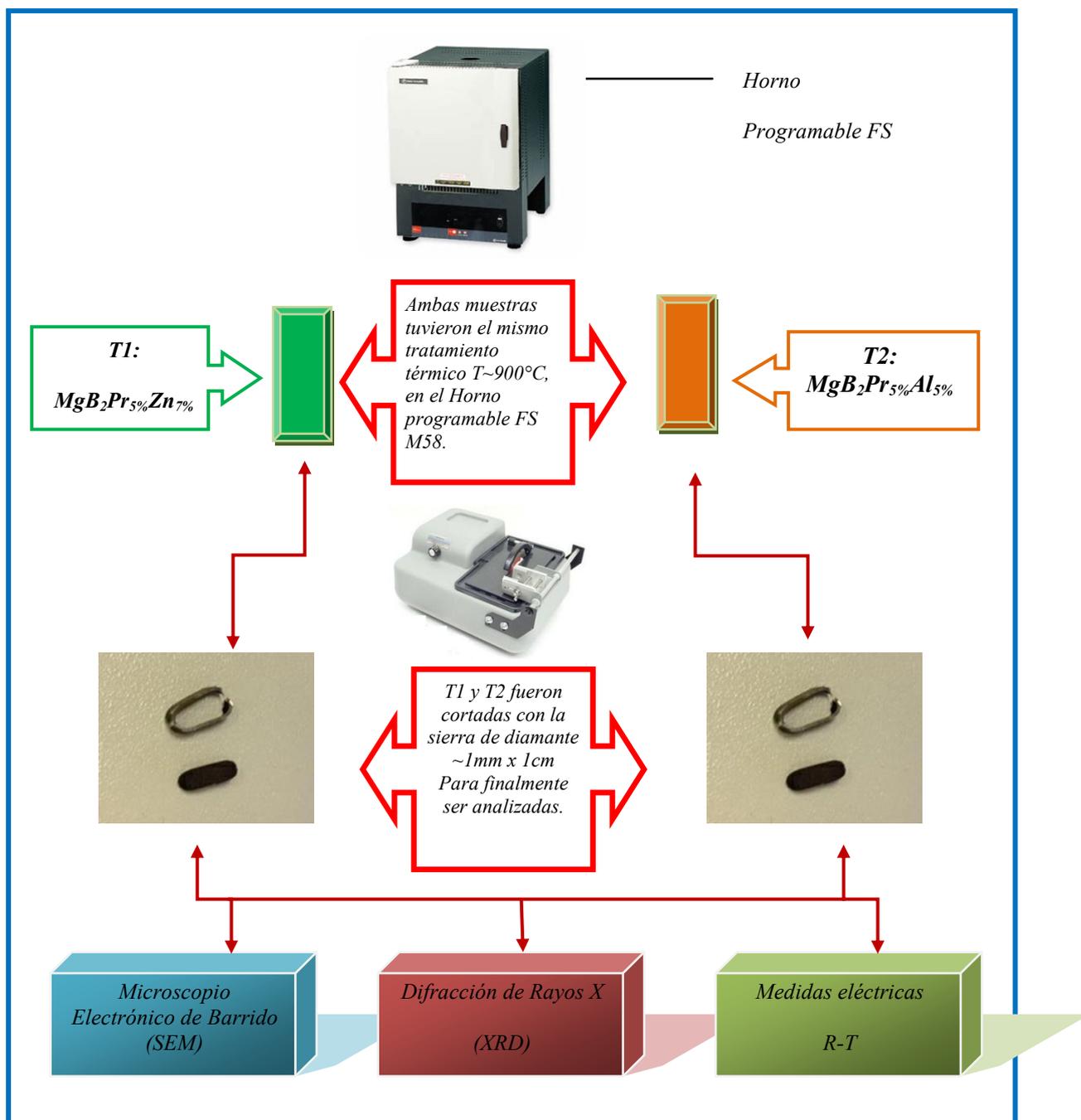


Figura 4-16: Esquema del procedimiento experimental final.

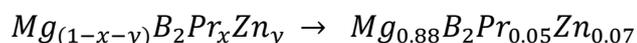
CAPITULO V

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo de tesis, se obtuvieron dos muestras de MgB_2 fabricadas mediante la técnica de “*powder-in-tube*” (PIT).

Para las muestras $T1$ y $T2$, durante el tratamiento térmico, es decir el proceso de recocido, se realizó la fase de sinterización líquida en MgB_2 , en donde se añadió la impureza magnética, el praseodimio (5%) e impurezas no magnéticas, zinc y aluminio (7% y 5% respectivamente). Las muestras fueron mezcladas en el molino de bolas, estas fueron presionadas a 70 toneladas por 2 minutos y el tratamiento térmico tuvo una temperatura programable hasta $\sim 900^\circ C$ por 2 horas.

La muestra $T1$, tuvo la siguiente relación estequiométrica:



La muestra $T2$, tiene la siguiente relación estequiométrica:



En ambas muestras se observa que la impureza magnética Pr y las impurezas no magnéticas Zn y Al reemplazan al Mg .

Todos los elementos químicos tienen distintas propiedades físicas pero al ser aleaciones pueden mejorar o empeorar sus propiedades. Entonces, al dopar MgB_2 con impurezas magnéticas y no magnéticas lo que queremos es mejorar su comportamiento

superconductor, es por eso que se cambia la estequiometría del Mg y no del B , porque se trata de manipular y mejorar las propiedades físicas.

Además, cabe mencionar que el Mg y B tienen carácter metálico, pero el Mg , al encontrarse en un grupo antes que el B , este tiene un comportamiento mucho más metálico en términos de compuesto, por lo que este tiende a ceder con muchas más facilidad sus electrones [164]. Siendo esto uno de los motivos en los que se explica el porqué al añadir las impurezas magnéticas y no magnéticas, a MgB_2 , el Mg es el más afectado, es decir es el que es reemplazado por las impurezas.

Los electrones de estas impurezas se añaden en las bandas de la energía de Fermi de Mg , sin alterarla demasiado. Pero realizarán un relativo cambio en los parámetros de red y la temperatura de transición en las muestras finales.

En este capítulo se presentan las distintas mediciones que se hicieron sobre las muestras $T1$ y $T2$. Se analizarán la microestructura y las propiedades eléctricas de dichas muestras. En las mediciones de la microestructura, se utilizó la técnica de MEB y la de DRX. De esta manera se tiene una información de los dopajes realizados en ambas muestras.

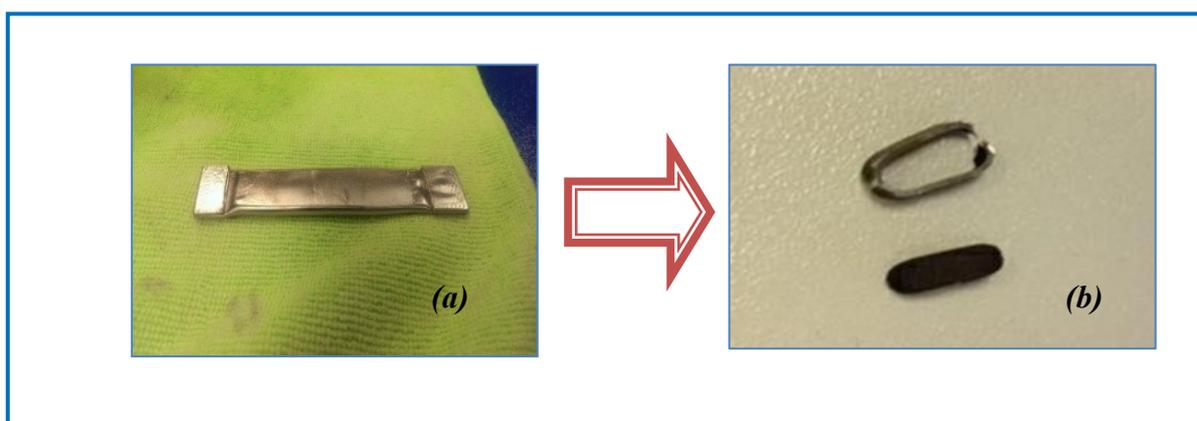


Figura 5-1: La técnica de PIT se utiliz162 para la fabricación de muestras. (a) Muestra obtenida. (b) Pequeña pieza de la muestra MgB_2 pelada del tubo de acero inoxidable.

5.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) (SEM-siglas en ingles)

Dado que la mayoría de los superconductores MgB_2 se preparan mediante la sinterización a alta temperatura, tiene sentido para investigar su proceso de formación de fase y el mecanismo de sinterización a alta temperatura.

La reacción sólido-líquido entre Mg y B se activa después de la finalización de la fusión de Mg , a altas temperaturas. El mecanismo de formación de la fase MgB_2 en esta etapa es debido a la presencia de la masa fundida de Mg .

Un gran número de pequeños granos MgB_2 existe en el material a granel después de la reacción sólido-sólido, junto con partículas residuales de Mg y B . Cuando la temperatura de sinterización está por encima de $650^\circ C$, Mg es fundido y la fase líquida que fluye (Mg) aumentó la velocidad de difusión del átomo y agranda el área de contacto de los reactivos, lo que conduce a una reacción fuerte y completa entre Mg y B . La etapa de reacción sólido-líquido sigue el mecanismo de maduración e incluye tres procesos importantes [159]:

- ❖ El reordenamiento de las partículas. El Mg fundido ayuda a partículas individuales a deslizarse, girar y volver a montar;
- ❖ La reacción sólido-líquido. Las partículas residuales B están atrapadas por el Mg fundido, que promueve una reacción contacto instantáneo fuerte;
- ❖ La solución de reprecipitación y el crecimiento del grano. Los pequeños granos de MgB_2 generalmente tienen una mayor solubilidad en la fase líquida que los granos más grandes [160] y se disolvieron primero en el Mg , se fundieron para producir una solución sobresaturada.

Estos procesos se dieron lugar en la precipitación de MgB_2 en la superficie de los granos de MgB_2 existentes, lo que condujo a un mayor crecimiento de grano, como se muestran en las Figuras 5-2 y 5-3, correspondiente a las muestras *T1* y *T2*.

5.1.1. Muestra T1: $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$

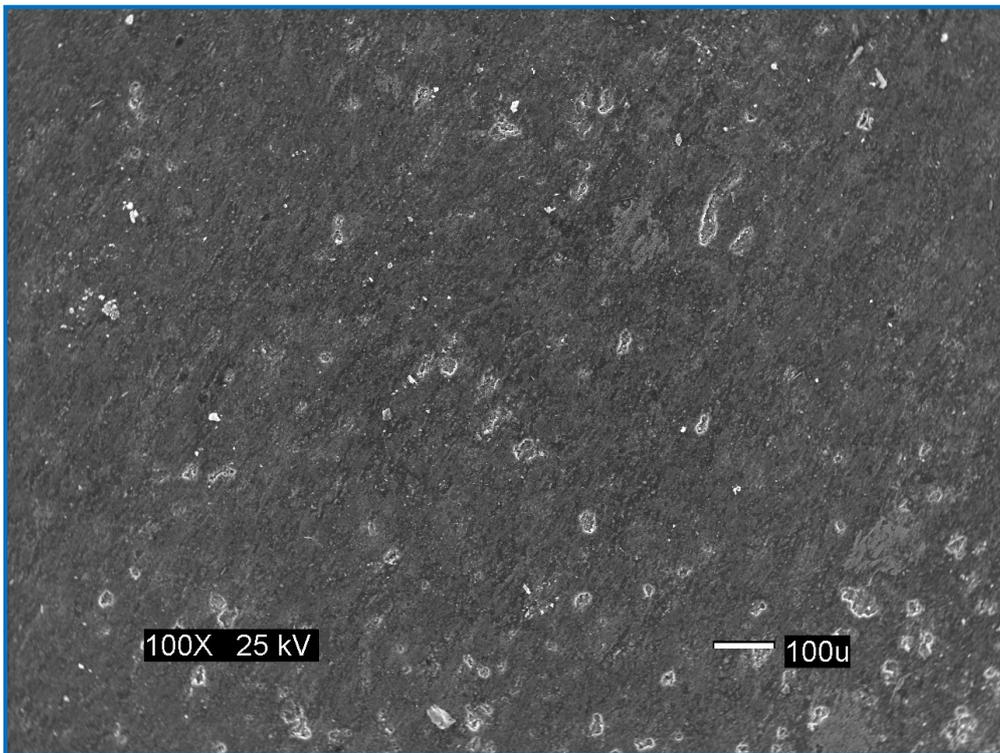


Figura 5-2:(a) Imagen del SEM, de la muestra T1, a una resolución de $100\mu m$, magnificación 100X y en un voltaje de aceleración de 25kV.

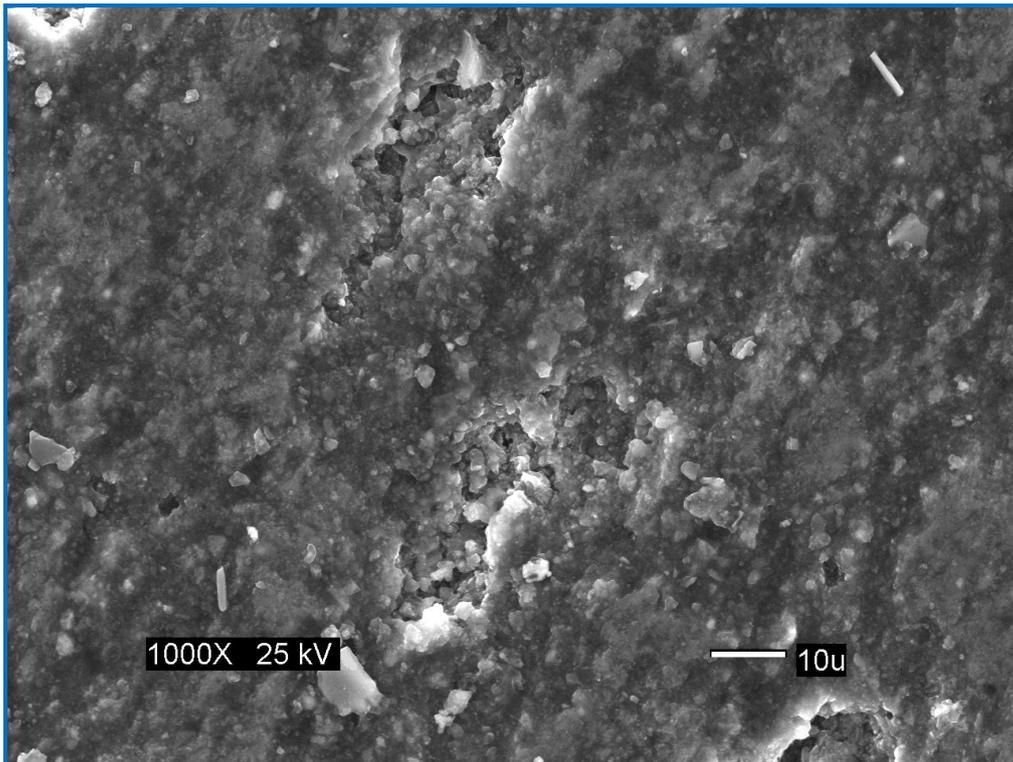


Figura 5-2:(b) Imagen del SEM, de la muestra T1, a una resolución de 10µm, magnificación 1000X y en un voltaje de aceleración de 25kV.

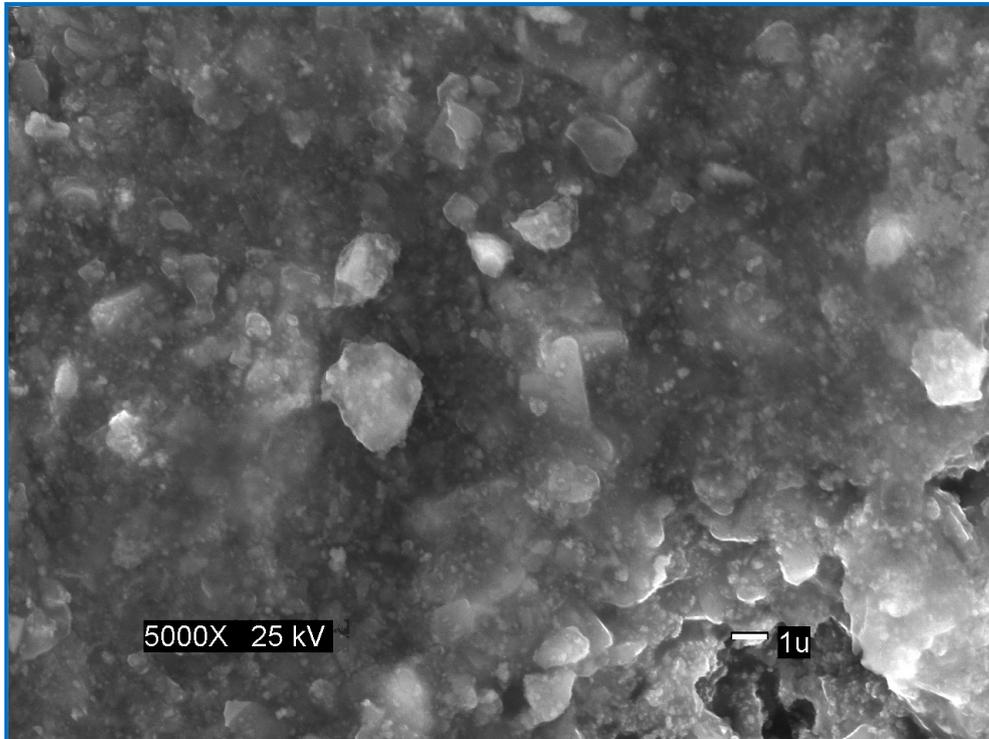


Figura 5-2:(c) Imagen del SEM, de la muestra T1, a una resolución de 1µm, magnificación 5000X y en un voltaje de aceleración de 25kV.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras sinterizadas $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$ se muestran en la Fig. 5-2.

La figura 5-2, nos presenta las imágenes de la muestra T1, en tres diferentes magnificaciones y distintas resoluciones (a) con resolución de $100\mu m$ y magnificación 100X, se observan algunos puntos blancos los cuales pueden corresponder a MgO, estas son una gran minoría. (b) con resolución de $10\mu m$ y magnificación de 1000X, muestra una buena conectividad de granos, (c) resolución de $1\mu m$ y magnificación de 5000X, también nos muestra una buena conectividad de los granos después de que pasaron por el tratamiento térmico final a $900^\circ C$, todas las micrografías fueron tomadas a un voltaje de aceleración de 25kV.

5.1.2. Muestra T2: $Mg_{0.90}B_2Pr_{0.05}Al_{0.05}$

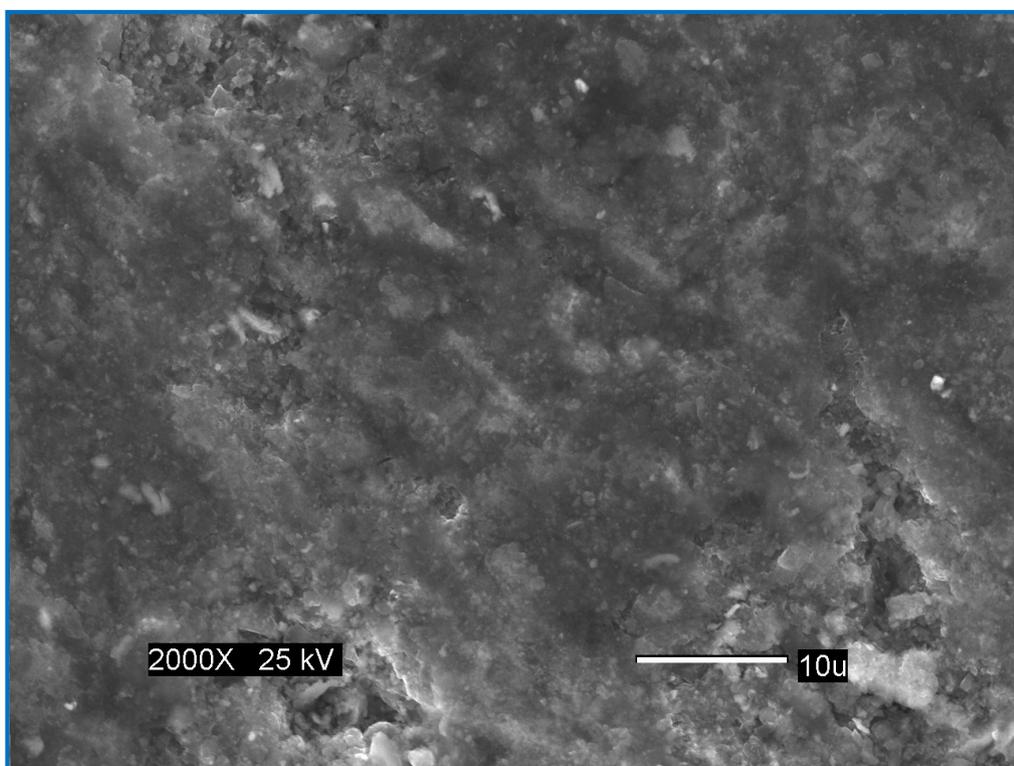


Figura 5-3: (a) Imagen del SEM, de la muestra T2, a una resolución de $10\mu m$, magnificación 2000X y en un voltaje de aceleración de 25kV.

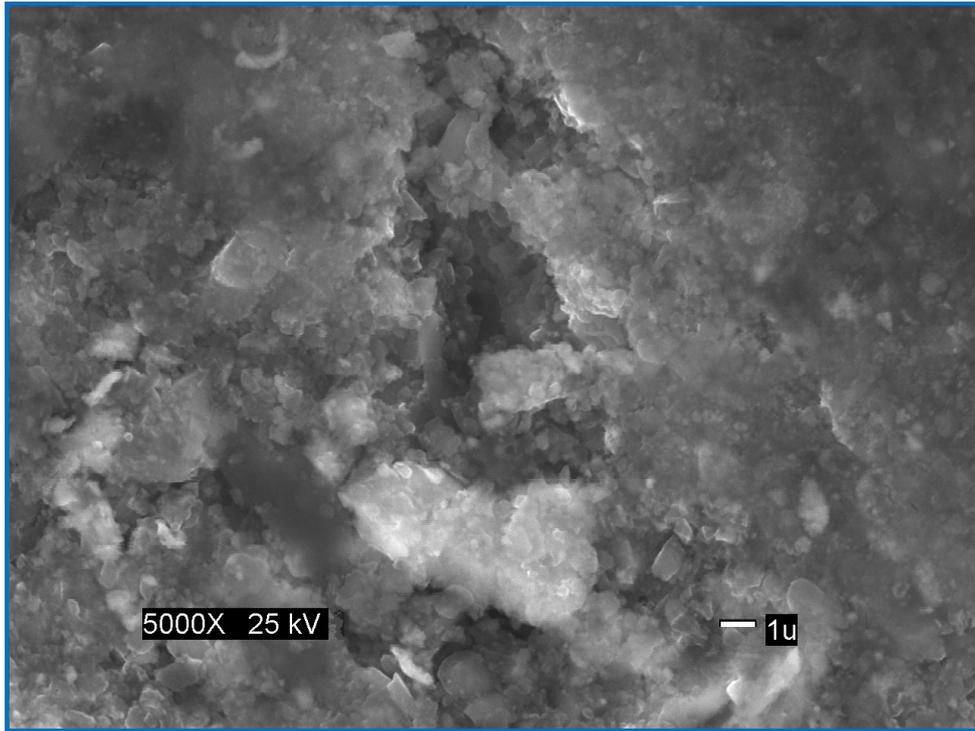


Figura 5-3: (b) Imagen del SEM, de la muestra T2, a una resolución de 1 μm, magnificación 5000X y en un voltaje de aceleración de 25kV.

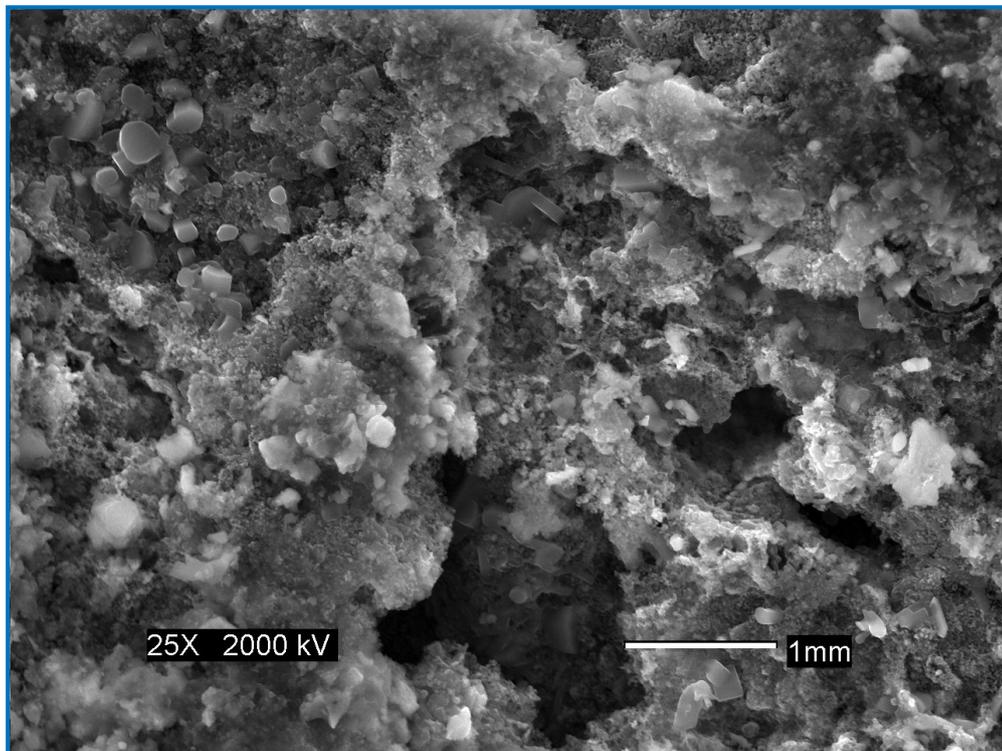


Figura 5-3: (c) Imagen del SEM, de la muestra T2, a una resolución de 1mm, magnificación 2000X y en un voltaje de aceleración de 25kV.

La figura 5-3, nos muestra las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido, en tres diferentes magnificaciones y tres distintas resoluciones (a) resolución: 10 μ m y magnificación 2000X, (b) con resolución de 1 μ m y magnificación de 5000X, ambas imágenes muestran una buena conectividad de granos, (c) resolución de 1mm y magnificación de 2000X. En esta última imagen no se observó una buena homogeneidad sino se observa una heterogeneidad, debido a la escala en la que fue tomada.

En las muestras dopadas con *PrZn* y *PrAl*, la cantidad de *MgO* impureza disminuye con la adición de estas (véase la Fig. 5-2 y la Fig. 5-3). El resultado de las imágenes de SEM es consistente con el patrón de XRD y ambos revelan que la adición de las impurezas magnéticas y no magnéticas, puede parecer disminuir al *MgO* en las muestras MgB2.

5.2. Difracción de Rayos X (DRX) (XRD-siglas en ingles)

La caracterización de las muestras por XRD, consistió en una radiación impregnada de *CuK α* , cuya longitud de onda es de $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, esta corresponde al ánodo del equipo usado. Esta longitud de onda es usada mediante, la ley de Bragg (4-1).

Para luego usar *d* en la siguiente expresión, que corresponde al plano de empaquetamiento:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 5-1$$

Y así tener los parámetros de red del material.

Para hallar el volumen de la celda unitaria del cristal, tenemos la siguiente ecuación:

$$V_{HCP} = a^2 c \cos 30^\circ \quad 5-2$$

Los valores obtenidos de los parámetros a y c para cada muestra, al igual que el volumen de la celda unitaria, se observan en la tabla 5-1. Estas nos muestran un gran parecido con los valores ya obtenidos para MgB_2 , por diferentes autores siendo uno de ellos Nagamatsu [18], el descubridor de la superconductividad de MgB_2 .

Tabla 5-1: Valores de los parámetros y volumen de celda unitaria de MgB_2 en las muestras T1 y T2.

<i>Muestra</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
<i>T1</i>	3.076	3.527	28.89
<i>T2</i>	3.054	3.500	28.27

5.2.1. Muestra T1: $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$

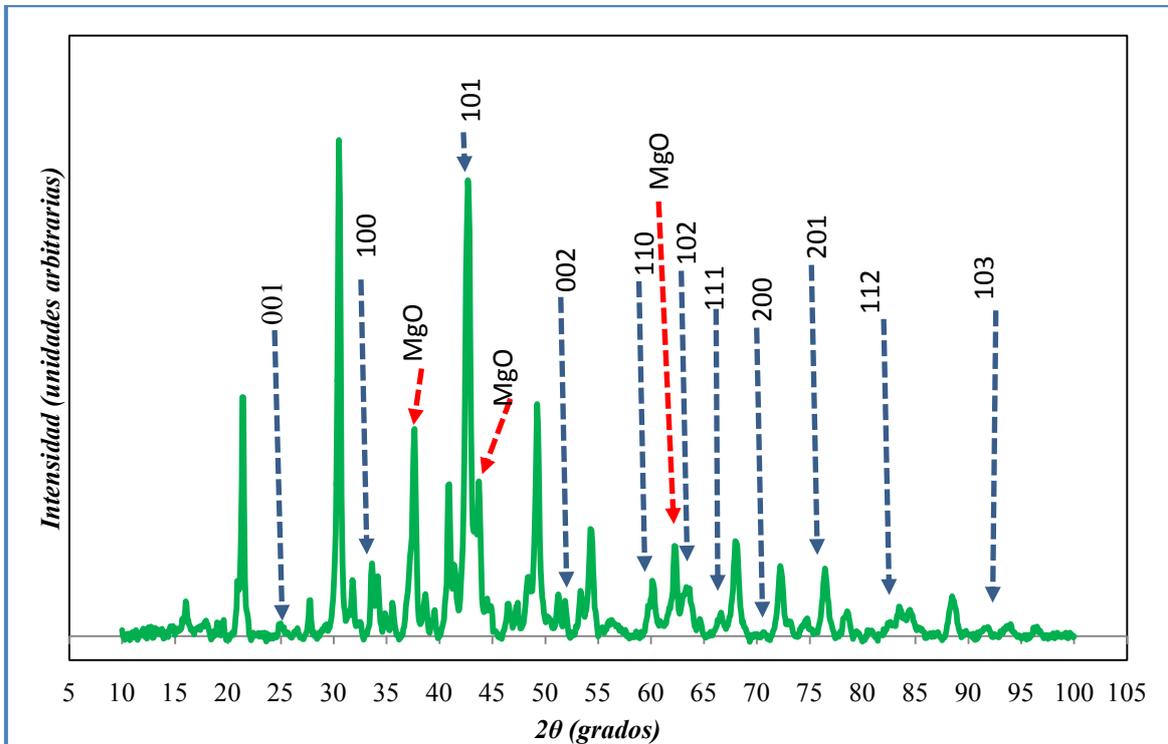


Figura 5-4: Patrón de difracción de la muestra T1.

La figura 5-4, muestra el patrón de difracción de la muestra *T1*, en esta se observa, los diferentes picos encontrados correspondientes a MgB_2 y MgO , cada pico tiene sus respectivos índices de Miller.

A continuación se tiene la tabla 5-2, con los datos encontrados de los picos de difracción de MgB_2 . Esta contiene, la distancia entre los planos atómicos que causan el refuerzo constructivo del haz, con índices de Miller (hkl) y el ángulo de incidencia de cada pico.

Tabla 5-2: Tabla con la cantidad de picos encontrados de MgB₂, de T1, indicando su ángulo de incidencia, distancia de pico junto a sus índices de Miller.

<i>Pico de MgB₂</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>d(Å)</i>	<i>hkl</i>
<i>1</i>	<i>24.943</i>	<i>3.56693</i>	<i>001</i>
<i>2</i>	<i>33.617</i>	<i>2.66382</i>	<i>100</i>
<i>3</i>	<i>42.693</i>	<i>2.11618</i>	<i>101</i>
<i>4</i>	<i>51.232</i>	<i>1.78170</i>	<i>002</i>
<i>5</i>	<i>60.153</i>	<i>1.53705</i>	<i>110</i>
<i>6</i>	<i>62.244</i>	<i>1.49033</i>	<i>102</i>
<i>7</i>	<i>68.006</i>	<i>1.37742</i>	<i>111</i>
<i>8</i>	<i>72.227</i>	<i>1.30695</i>	<i>200</i>
<i>9</i>	<i>76.455</i>	<i>1.24486</i>	<i>201</i>
<i>10</i>	<i>83.462</i>	<i>1.15724</i>	<i>112</i>
<i>11</i>	<i>91.831</i>	<i>1.07237</i>	<i>103</i>

Los patrones de difracción de la muestra T1, con tratamiento de 900 °C, de la fase de MgB₂ están presentes. Los datos nos muestran que el tercer pico, tiene la más alta intensidad ubicada en $2\theta = 42.67^\circ$ es adscrito al plano de difracción (101) con una distancia de 2.664 Å. Los otros picos a los planos de difracción (001), (100), (002), (110), (102), (111), (200), (201), (112) y (103) de MgB₂ son identificados como planos de difracción de este.

5.2.1. Muestra T2: $Mg_{0.90}B_2Pr_{0.05}Al_{0.05}$

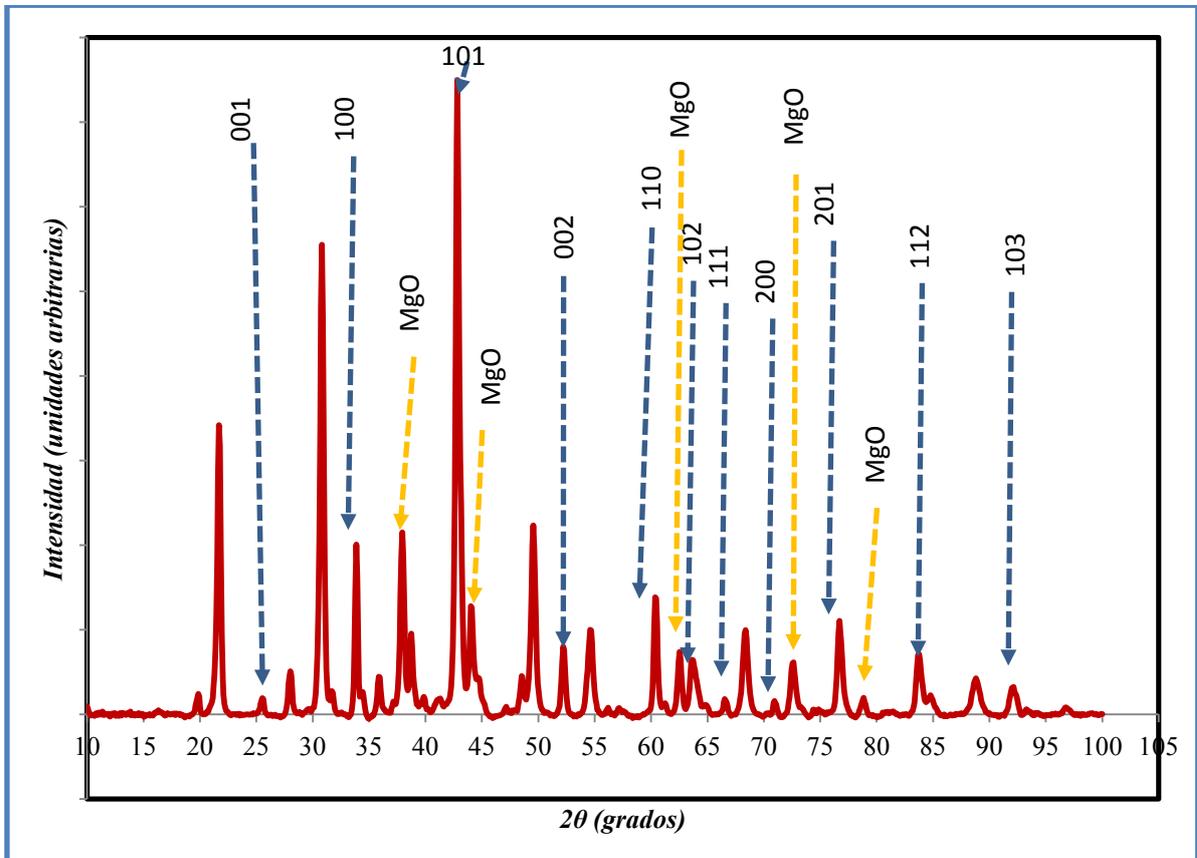


Figura 5-5: Patrón de difracción de la muestra T2.

La figura 5-5, muestra el patrón de difracción de la muestra T2, en esta se observa, los diferentes picos encontrados correspondientes a MgB_2 y MgO , en cada pico se encuentran sus respectivos índices de Miller.

Los patrones de difracción de la muestra T2, con tratamiento de 900 °C, de la fase de MgB_2 están presentes. El tercer pico nos muestra que es el que posee la mayor intensidad ubicada en $2\theta = 42.817^\circ$ es adscrito al plano de difracción (101) con una distancia de 2.110 Å. Los otros picos a los planos de difracción (001), (100), (002), (110), (102), (111), (200), (201), (112) y (103) de MgB_2 son identificados como planos de difracción de este.

Tabla 5-3: Tabla con la cantidad de picos encontrados de MgB₂, indicando su ángulo de incidencia, distancia del pico a sus índices de Miller, de T2.

<i>Pico de MgB₂</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>d(Å)</i>	<i>hkl</i>
<i>1</i>	<i>25.551</i>	<i>3.48347</i>	<i>001</i>
<i>2</i>	<i>33.867</i>	<i>2.64471</i>	<i>100</i>
<i>3</i>	<i>42.817</i>	<i>2.11031</i>	<i>101</i>
<i>4</i>	<i>52.223</i>	<i>1.75021</i>	<i>002</i>
<i>5</i>	<i>60.401</i>	<i>1.53132</i>	<i>110</i>
<i>6</i>	<i>63.675</i>	<i>1.46026</i>	<i>102</i>
<i>7</i>	<i>66.546</i>	<i>1.40404</i>	<i>111</i>
<i>8</i>	<i>70.922</i>	<i>1.32776</i>	<i>200</i>
<i>9</i>	<i>76.704</i>	<i>1.24143</i>	<i>201</i>
<i>10</i>	<i>83.719</i>	<i>1.15435</i>	<i>112</i>
<i>11</i>	<i>92.124</i>	<i>1.06973</i>	<i>103</i>

La tabla 5-3, muestra los datos encontrados de los picos de difracción de MgB₂. Esta contiene, la distancia entre los planos atómicos que causan el refuerzo constructivo del haz, con índices de Miller (*hkl*) y el ángulo de incidencia de cada pico.

Las Figuras 5-4 y 5-5 muestran los patrones de DRX de T1 y T2, muestras sinterizadas a 900°C durante 2 horas. En estas, se puede observar que todas las muestras sinterizadas contienen MgB₂ como la fase principal. En las muestras, los picos

de MgO se reconocen fácilmente, lo que sugiere que algunos Mg se oxidaron durante el proceso de sinterización y por lo tanto aparecen MgO, pero a una menor proporción. Por otro lado, en los patrones de difracción de las muestras dopadas con *PrZn (T1)* y *PrAl (T2)*, todos los picos de fase de MgO se vuelven más débiles e incluso algunos picos identificados como fase MgO desaparecen con la cantidad de adición de las impurezas magnéticas y no magnéticas. Esta tendencia se observa más claramente en las Figuras 5-4 y 5-5 que muestran el pico más intenso (el pico de (111) plano de cristal) de MgO en los patrones de difracción de rayos X de la sinterización de las muestras T1 y T2, respectivamente. Los resultados sugieren que la adición de las impurezas puede deprimir la oxidación de Mg aparentemente durante la sinterización “in situ” de las muestras MgB₂.

MgO está siempre presente como la fase de impureza inevitable durante el proceso de sinterización de MgB₂, por la razón de que el Mg es muy reactivo con el oxígeno, que puede ser suministrada por la impureza O gaseoso en el gas de protección Ar y la otras impurezas magnéticas y no magnéticas adheridas a la muestra en los materiales de partida. La presencia de MgO puede ser de gran importancia y se obtiene un efecto significativo sobre las propiedades superconductoras de MgB₂ superconductor. A pesar de las nano inclusiones de MgO dentro de los granos MgB₂, estas podrían servir como fuertes centros de anclaje de flujo cuando su tamaño era comparable a la longitud coherente de MgB₂ (Aproximadamente 6 ~ 7 nm), la presencia de fases de MgO en exceso o grandes partículas de tamaño de MgO en los límites de grano podrían afectar en la degradación de la conectividad de grano [161],[162]. Por lo tanto, es esencialmente importante controlar la cantidad de MgO durante la sinterización de muestras MgB₂.

5.3. Medidas eléctricas R-T

Las medidas de las propiedades eléctricas se realizaron en el Departamento de Física -UPRM, laboratorio del Dr. Félix Fernández.

Para estas medidas, nuestra muestra tuvo una forma rectangular. Sobre la muestra se ubicaron 4 contactos en línea (figura 5-6). Dos de los contactos se ubicaron en los extremos y se denominan contacto de corriente: por ellos se inyecta y extrae corriente que se aplica. Los contactos interiores son los contactos de voltaje y entre esos puntos se mide la caída de potencial. Estos contactos se hicieron pegando sobre la muestra alambres finos de cobre o platino con una pintura de plata.

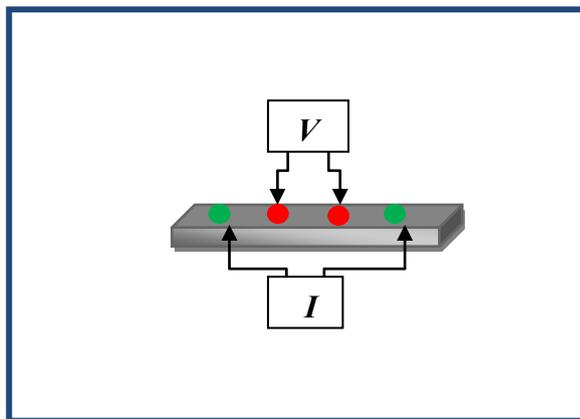


Figura 5-6: Esquema de conexión de los 4 contactos eléctricos.

5.3.1. Muestra T1: $Mg_{0.88}B_2Pr_{0.05}Zn_{0.07}$

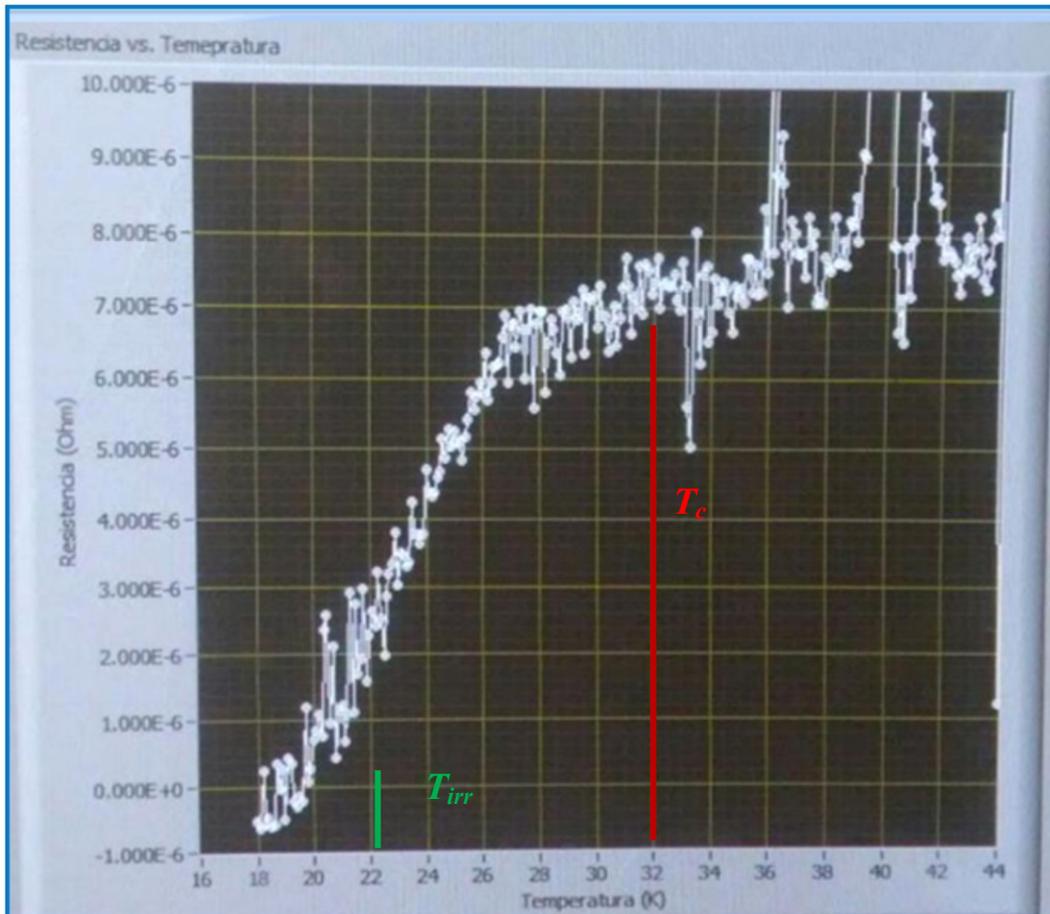


Figura 5-7: La temperatura en función de la resistencia para T1, muestra sinterizada a 900°C.

La figura 5-7, muestra la gráfica R-T, en la cual se observa como varía la resistencia en función de la temperatura para T1 en ausencia de un campo externo. Se observa que comienza el decaimiento en 32K (*onset*), hasta llegar a aproximadamente a 18 K. Esto fue porque el equipo no daba para bajar más la temperatura.

La temperatura crítica de T1, se encuentra a $\sim T=30K$, y se definió como aquella en la cual la resistencia es un 90% del salto, del estado disipativo al superconductor. La transición entre el estado normal y superconductor no se realiza de manera brusca como sería esperable, sino que se manifiesta un ancho de transición [163] $\Delta T=10K$.

Esta resulta grande en comparación a Serquis [91] y Frederick [165] que obtuvieron $\Delta T=0.75K$.

Para medir este ancho de transición de T_c , se definió una temperatura al 10% del salto, a la que se llamó T_{irr} [165] valiéndose $\sim T_{irr} = 20K$.

Donde la expresión usada fue [165]: $[T(90\%) - T(10\%)]$

5.3.1. Muestra T2: $Mg_{0.90}B_2Pr_{0.05}Al_{0.05}$

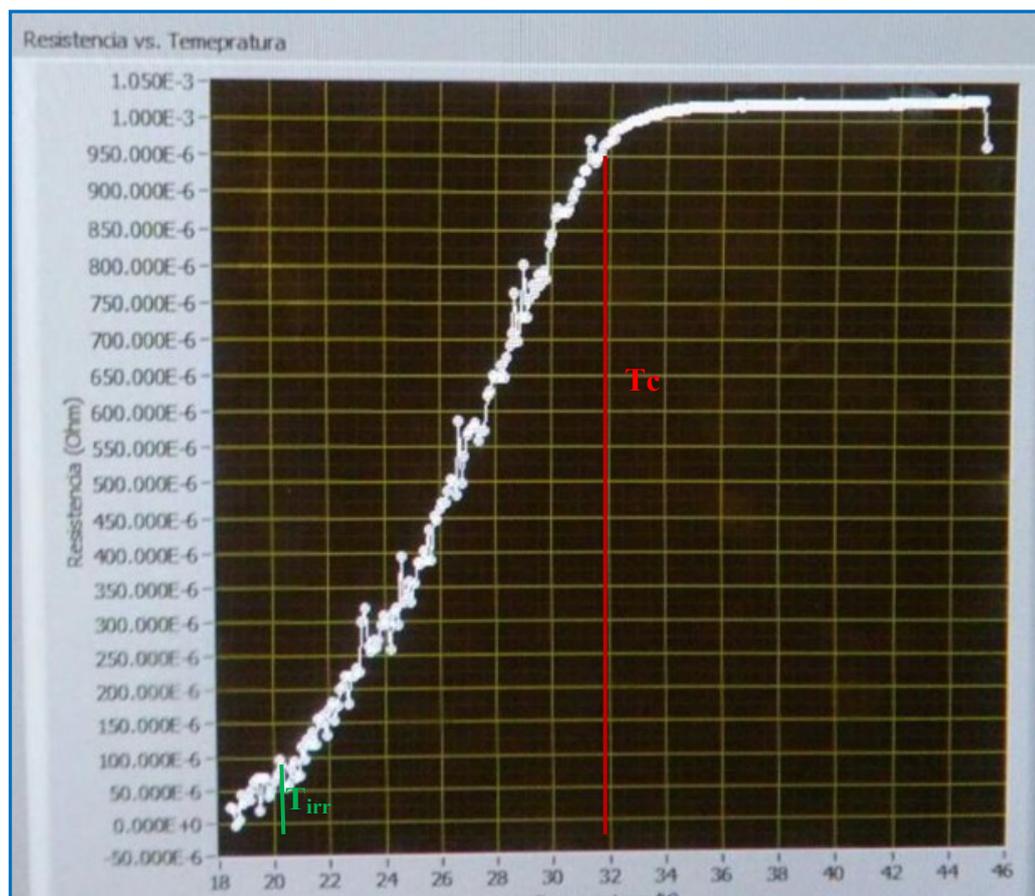


Figura 5-8: La temperatura en función de la resistencia para T2, la muestra fue sinterizada a 900 °C.

La grafica R-T, de la figura 5-8, nos muestra como varia la resistencia en función de la temperatura. Se observa que comienza el decaimiento en 34K hasta llegar a aproximadamente a 18 K y la resistencia llego a casi cero. Se obtuvo solo hasta esta temperatura debido a que el equipo usado no daba para disminuir más la temperatura.

La transición entre el estado normal y superconductor no se realiza de manera brusca como sería esperable, sino que se manifiesta un ancho de transición de 12 K, este resulta un valor muy alto en comparación con Serquis [91]y Frederick [165].

Con el fin de investigar el efecto de las impurezas magnéticas y no magnéticas inducidas en las muestras de MgB_2 , se midieron las temperaturas T_c correspondientes a las muestras sinterizadas. Figuras 5-7 y 5-8 ilustran la dependencia de la resistencia de la temperatura para $Mg_xB_2Pr_xZn_y$ (con “ $x = 0.05$ ”, con “ $y = 0.07$ ”) y $Mg_xB_2Pr_xAl_y$ (con “ $x = 0.05$ ”, con “ $y = 0.05$ ”,) ambas muestras fueron sinterizadas a $900^\circ C$ durante 2 horas. Como se muestra en ellas, estas presentan una ligera supresión en el valor de T_c en comparación con las muestras MgB_2 puros típicos (39 K), que se pueden atribuir al límite de MgB_2 como conexiones intergranulares provocadas por las impurezas en los límites de grano. La observación podría explicarse por la disminución de MgO y el crecimiento de granos MgB_2 , resultantes de la menor adición de las impurezas magnéticas y no magnéticas.

En ambas muestras, tenemos un cambio de temperatura de transición. Esto puede ser por la alteración en la estructura de MgB_2 debido a la adición de las impurezas.

Es importante mencionar que a la temperatura de 18 K no se llego a la fase Meissner.

CONCLUSIONES

En nuestro presente trabajo llegamos a las siguientes conclusiones:

- ❖ A fin de mejorar el anclaje de vórtices y mejorar la eficiencia de la sinterización MgB_2 , se añadieron impurezas magnéticas y no magnéticas dopantes en el sistema de sinterización Mg-2B.
- ❖ La sinterización activada de MgB_2 con la adición de las impurezas magnéticas y no magnéticas resultaron ser eficientes. Por otro lado, el límite de solubilidad del Mg en las impurezas es alto y el líquido local basada en estas impurezas mejoraron las partículas Mg más fácilmente y aceleraron la difusión de Mg , y es así que estas impurezas reemplazaron al Mg en una pequeña proporción, T1 en un 12% (*Pr, Zn*) y T2 en un 10% (*Pr, Al*).
- ❖ Ambas muestras resultaron con una muy buena conectividad de granos debido a la sinterización líquida.
- ❖ Los valores de los parámetros resultaron muy cercanos a la de MgB_2 puro, por lo tanto los valores del volumen de celda unitaria que presentaban cada muestra también resultaron muy cercanos.

- ❖ Los patrones de difracción de T1 y T2 nos mostraron la fase principal de MgB_2 , al igual que muchas fases secundarias correspondientes a las distintas fases de las impurezas.
- ❖ El estado superconductor fue observado en ambas muestras, al tiempo que se fijaron las temperaturas críticas. Estas resultaron diferentes a las tabuladas para el MgB_2 .
- ❖ En los resultados de SEM en combinación con el análisis de XRD, se puede concluir que los átomos de las impurezas, algunos de los cuales sustituyen a los átomos de Mg , conducen al cambio de estructura de la superconductividad de MgB_2 .
- ❖ En las propiedades eléctricas, se observaron variación en el ancho de transición. Donde en la primera muestra resultó 10 K y en la segunda 12 K, esto puede deberse a que, durante el proceso de soldadura de los cables sobre las muestras el material puede haberse dañado, que tiene como resultado que no se alcance de manera simultánea su estado superconductor.

En consecuencia, la presente tesis es la primera etapa, con que se logró mejorar la eficiencia de sinterización de muestras de MgB_2 , donde el siguiente paso para obtener un mejoramiento en las propiedades superconductoras de MgB_2 sería obtener la mediciones de $J_c(B)$ y $J_c(T)$, las densidades de corriente crítica en función al campo aplicado en la muestra y su temperatura.

FUTUROS TRABAJOS

La mejora de las propiedades superconductoras a través de nuevos o mejorados procesos de producción debe ser una prioridad en el futuro. El polvo MgB_2 precursor tiene una alta sensibilidad a las condiciones atmosféricas, lo que mejora la formación de impurezas resistivas, y este es uno de los factores que deben tenerse en cuenta en la producción de este material.

Realizar dopajes con diferentes impurezas magnéticas y no magnéticas y compararlas entre ellas, para ver cuál es la que nos da mejores resultados es una buena opción.

Por otro lado, realizar más estudios a las muestras, especialmente las de tipo eléctrico puede ayudar a conocer y saber más de los centros de vórtice de anclaje adicionales, por ejemplo por molienda (los límites de grano actúan como vórtices de anclajes en los centros en MgB_2) o química de dopaje con diferentes impurezas.

También señala la necesidad de una futura producción de este material en otras formas, tales como películas delgadas, hilos y cintas, resultan ser esenciales para las aplicaciones tecnológicas, tanto en pequeña y gran escala, de MgB_2 .

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. K. Onnes. Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures (Reprinted from Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, vol 13, pg 1274-1276, 1911). Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen, 100(3-4):153-155 (1997).
- [2] O'Callaghan Castella, Joan. Superconductividad. Historia y fundamentos. *Buran*, 8, 55-58 (1996).
- [3] M. Tinkham. Introduction to Superconductivity, 2nd ed. (McGraw-Hill, Inc., New York, 1996).
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* 21: 787-788 (1933).
- [5] C.J. Gorter y R. Ochsenfeld, *Physic. Z.* 35, 963 (1934).
- [6] F. London y H. London, *Proc. Roy. Soc (London)* 149 A, 71 (1935).
- [7] V. L. Ginzburg y L.D. Landau , *Zh, Eksperim. i Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).
- [8] L.D. Landau, *Phys. Z Sowjet* 11, 545 (1937).
- [9] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* 104, 1189 (1956).
- [10] J. Bardeen, L.N. Cooper y J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.* 108, 1175-1204 (1957).
- [11] Carl R. Nave. Pares de Cooper. *Hiperfísica*. Departamento de física y Astronomía. Georgia State Univ. Consultado 2008-07-24 (2006).
- [12] A. A. Abrikosov, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* 32, 1442 (1957).
- [13] U. Essman and H. Trauble, *Phys. Letters* 24 A, 526 (1967).

- [14] J.R. Gavaler Appl. Phys., Lett. 23, 248 (1973).
- [15] J.G. Bednorz and K.A.Müller. Possible High- T_c Superconductivity in the Ba – La – Cu – O system. Zeitschrift Fur Physik B- Condensed Matter, 64(2): 189-193 (1986).
- [16] P. A. Prieto Pulido. 10 primeros años de la Superconductividad de alta temperatura. Rev. Acad. colomb. Cienc. 21 (80): 271-280,1997. ISSN 0370-3908.
- [17] C.W. Chu et al., Nature 365, 323 (1993); M. Nuñez-Regueiro et al., Science 262,97 (1993).
- [18] J. Nagamatsu, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu and N. Nakagawau Superconductivity at 39 K in MgB₂ , Nature , 410 6824:63-64 (2001).
- [19] S.L. Bud'ko et al, Phys. Rev. Lett. 86, 1877 (2001).
- [20] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor LaO_{1-x}F_xFeAs ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. J. Am. Chem. Soc., 130(11):3296 (2008).
- [21] M. Cyrot, Rep. Prog. Phys. 36, 103 (1973).
- [22] L.P. Gorkov, Sov. Phys. JETP 9, 1364 (1959).
- [23] C. Kittel. Introduction to solid State Physics, 6th ed. (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1993).
- [24] M.A.Plonus Applied Electromagnetics (Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1994).
- [25] L.D. Landau and E. M. Lifshitz, Statical Physics, 3rd ed. part 1 (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- [26] O. Ferry P., K. A. Delin, Foundations of Applied Superconductivity (Addisison- Wesley Publishing Company 1991)

- [27] A. Alvarez , Medición de la fuerza de la interacción entre un superconductor de alta temperatura crítica y un imán permanente.
- [28] R. Baquero. Brief Introduction to Superconductivity, editado por la UPTC, Colombia, R. Baquero, Primera edición. 2006 ISBN 978-958-660-111-5.
- [29] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, Mc Graw-Hill, Inc. 1975.
- [30] L.P. Gor'kov. Zh, Eksperimi Teor. Fiz., 36,1918: 37, 833 (1969): Translation Soviet Phys. JETP,9, 1364: 10, 593 (1960).
- [31] C. C. Souza Silva. Propiedades de Equilibrio de Transporte de Materia de vórtices en Nanoestructuras Superconductoras. PhD thesis, Universidad federal de Pernambuco, Julion2003.
- [32] A. A. Abrikosov. On the magnetic properties of superconductors of the second group. Soviet Phys. JETP, 5:1174. Ibid., Phys. Chem. Solids 2, 199 (1957).
- [33] U. Essmann and H. Träuble. Physics Letters A, 24:526, 1967.
- [34] G. Olivares, B. González, I. Rosado, H. Gracia, C. Morán Superconductividad (2005).
- [35] S. J. Higuera Agudelo, Tesis Magistral en Ciencias, Estudio teórico del estado de Abrikosov en Superconductores Mesoscópicos, UNC- Colombia, 2014.
- [36] L. A. Gallegos López, Tesis Magistral en Ciencias, Modelo de un acelerómetro Superconductor, ESIME-México, 2006.
- [37] V.A. Schweigert y F. M. Peeters, Phys Rev. B 60, 3084 (1999).
- [38] R.J. C. Alves P., Dissertação em Mestre em Física Aplicada, Propriedades do superconductor cerâmico diboreto de magnésio-MgB₂, UA-Brazil, 2007.
- [39] I. Guillamón G., Tesis Doctoral en Ciencias, Orden y desorden en Superconductividad, UAM-España, 2009.

- [40] T. Van Duzer, C. W. Turner, Principles of Superconductive. Devices and Circuits, Prentice Hall (1998).
- [41] P.J. Lee, Engineering Superconductivity, Wiley – Interscience (2001).
- [42] Dalven, Richard, Introduction to applied Solid state Physics, Second edition, Plenum Press (1990).
- [43] C. P. Poole, Jr. , H. A. Farach, R. J. Creswick, Superconductivity, Academic Press (1995).
- [44] A. C. Rose- Innes, E. H. Roderick, Introduction to Superconductivity, Second edition, Revista Pergamon (1994).
- [45] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7ma edition, Wiley (1996).
- [46] N. W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers (1976).
- [47] Naito M., Vedak, MgB₂ thin films for Superconducting electronics, Superc. Sci. Technol. 17 N° 7 R1-R18 (2004).
- [48] Christman, J. Richard, Fundamentals of Solid State Physics, Wiley (1998).
- [49] Weshe, Rainer, High Temperature Superconductors: Materials, Properties and Applications, Kluwer academic Publishers (1998).
- [50] S. Y. Xu et.al., High critical current density and vortex pinning of epitaxial MgB₂ Thin film. Physical Review B 68, 224501 (2003).
- [51] M.J. Qin et.al., Dependence of the flux-creep activation energy on current density and magnetic field for the MgB₂ superconductor, Phys. Rev. B. 64. 060505 (2001).
- [52] L. J. Li, Y. K. Li, Z. Ren, Y. K. Luo, X. Lin, M. He, Q. Tao, Z. W. Zhu, G. H. Cao, and Z. A. Xu. Superconductivity above 20 K in Tb_{1-x}Th_xFeAsO. Phys. Rev. B., 78(13): 132506, (2008).

- [53] C. P. Bean, Magnetization of High-Field Superconductors, *Reviews of Modern Physics*, 31-39 (1964).
- [54] D. X. Chen, Kim model for magnetization of type – II superconductors, *J. Appl. Physics*. 66 (6) 2489-2499 (1989).
- [55] T. Matsushita. Flux Pinning in Superconductors, Springer, 2007.
- [56] P. Shmüser, Superconductivity, Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, (1999).
- [57] John Bardeen and M. J. Stephen, Theory of the motion of vortices in superconductors, *Phys. Rev.*, 140:A1197-A1207, (1965).
- [58] P.W. Anderson, Theory of flux creep in hard superconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 9:309-311, (62).
- [59] L. Rossi, The longest Journey. The HLC dipoles arrive on time. *CERN Courier*, V. 46, 8:28-32 (2006). (<http://cdsweb.cern.ch>)
- [60] P. C. Canfield, G. W. Crabtree, Magnesium diboride: Better Late than never. A comprehensive review of the first two years' research on magnesium diboride can be found in the March 2003 special issue of *Physica C*, 385(1-2). That compilation of papers from numerous research groups working on MgB₂. *Physics Today* (34-40) (2003).
- [61] S. L. Bud'ko et al., *Phys. Rev. Lett.* 86, 1877 (2001).
- [62] P. C. Canfield et al., *Phys. Rev. Lett.* 86, 2523 (2001).
- [63] R. A. Ribeiro et. al., *Physica C* 382, 194 (2002).
- [64] S. R. Shinde et. al., *Appl. Phys. Lett.* 79, 227 (2001).
- [65] S. Lee et. Al., *Physica C* 378-381, 33(2002).
- [66] J. Karpinski et. al., *Supercond. Sci. Technol.* 16, 221 (2003).

- [67] G. Satta et. al., Electronic and structural properties of superconducting MgB₂, CaSi, and related compounds, Phys. Rev. B, Vol. 64, 140507 (2001).
- [68] H. J. Choi et. al., Nature, Vol. 418, 758-760 (2002).
- [69] J. Kortus et al., Superconductivity of Metallic Boron in MgB₂, Phys, Rev, Letters, Vol 86, 20: 4656-4659 (2001).
- [70] V. Russell, R. Hirst, F.A. Kanda and A. J. King, Acta Cryst. 6, 870 (1953).
- [71] I. I. Mazin and V. P. Antropov, Physica , 385, 49 (2003).
- [72] J. M. An and W. E. Pickett, Superconductivity of MgB₂: Covalent bonds driven metallic. Physc. Rev. Lett., vol 86, 4366-4369 (2001).
- [73] A. V. Narlikar, Frontiers in Superconducting Materials, New York, Springer, (2004).
- [74] T. Dahm, Superconductivity of Magnesium Diboride: Theoretical aspects, cond-mat/0410158 October 2004, publicado en A. V. narlikar (Ed.), Frontiers in Superconducting Materials, Springer, Berlin (2005).
- [75] <http://webster.ncnr.nist.gov/staff/taner/mgb2/>
- [76] J. Hlinka et. Al., Phonons in MgB₂ by polarized Raman scattering on single crystals, Phys. Vol. 64, 140503 (R) (2001).
- [77] M. Iavarone et. Al., Two-band Superconductivity in MgB₂, Phys. Rev. Letters, Vol 89, 18 (2002).
- [78] F. Bouquet et. Al., Specific heat of Mg₁₁B₂: Evidence for a Second Energy Gap, Phys. Rev. Lett., Vol 87, 4 (2001).
- [79] S. L. Bud'ko, g. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Andersson, and P. Canfield, Boron Isotope Effect in Superconducting MgB₂, Phys. Review Lett., vol 86, 9, 1877-1880 (2001).

- [80] C.P. Poole, Jr. , H. A. farach, R. J. Creswick, Superconductivity , Academic Press (1995).
- [81] M. Zehetmayer et. al., Mixed state properties of superconducting MgB₂ single crystals, Phys. Rev. B 66, 052505 (2002).
- [82] A. V. Sologubenko et. al., Temperature dependence and anisotropy of the bulk upper critical field H_{c2} of MgB₂, Physc. Rev. B 65, (180505 (R) (2002).
- [83] L. Lyard et. al., Phys. Rev. Letters, Vol. 92, 5 (2004).
- [84] V. Ferrando et. al., Effect of two band son critical fields in MgB₂ thin films with various resistivity values, Physical Review B 68, 94517 (2003).
- [85] N. A. Frederick, Shi Li, M. B. Maple, V. F. Nesterenko, S. S. Indrakanti, Improved superconducting properties of MgB₂, Physica C, Vol 363, 1-5 (2001).
- [86] C. Ferdeghini et. al., Upper critical field up to 60T in dirty magnesium diboride thin films, presented in ASC 2004, cond-mat/0411101 (2004)
- [87] Y. Bugoslavsky et. al., Enhancement of the high-magnetic critical current density of superconducting MgB₂ by proton irradiation, Nature , 411, 561 (2001).
- [88] A. Gumbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K-H. muller, and L. Schulz, Improved superconducting properties in nanocrystalline bulk MgB₂, Appl. Phys. Lett. , 80, 15, 2725-2727 (2002).
- [89] Liao X. Z. , Serquis A. C. , Zhu Y. T., L. Civale, D. L. Hammon, Peterson D. E., F. M. Mueller, V. F. Nesterenko and Y. Gu, Defect structures in MgB₂wires introduced by not isostatic pressing, Supercond. Sci. Tachnol. 16 799-803 (2003).

- [90] Serquis A. C., L. Civale, D. I. Hammon, Liao X. Z., J. Y. Coulter, Zhu Y. T., M. Jaime, Peterson D. E., and M. Mueller, Hot Isostatic Pressing of powder in tube MgB₂ wires, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 82, 17, 2847-2849 (2003).
- [91] A. Serquis et. al., Influence of microstructure and crystalline defects on the superconductivity of MgB₂, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, 1, 351-2028 (2002).
- [92] M. Angst et. al., The different development of the anisotropic upper critical field in MgB₂ by aluminium and carbon doping, *Phys. Rev. B* 71, 144512 (2005).
- [93] J. M. Rowell et. al., Critical current density and resistivity of MgB₂ films, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, 1, (2003).
- [94] S. X. Dou et. al., Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, 18, 3419-3421 (2002).
- [95] S. X. Dou et. al., Nanoscale -SiC doping for enhancing J_c and H_{c2} in superconducting MgB₂, *Journal of Appl. Phys.*, Vol. 96, 12, 3419-3421 (2004).
- [96] Y. Feng et. al., Improvement of critical current density in MgB₂ superconductor by Zr doping, *Appl. Phys. Lett.* 79, 24, 3983-3985 (2001).
- [97] Y. Zhao et. al., High critical current density of MgB₂ bulk superconductor doped with Ti and sintered at ambient pressure, *Appl. Phys. Lett.* 79, 8, 1154-1156 (2001).
- [98] J. Wang et. al., High critical current density and improved irreversibility field in bulk MgB₂ made by a scaleable, nanoparticle addition route, *Appl. Phys. Lett.* 81, 11, 2026-2028 (2002).

- [99] R. F. Klie, J. C. Idrobo, N. D. Browning, A. C. Serquis, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, J. Y. Huang, F. M. Mueller, Observation of coherent oxide precipitates in polycrystalline MgB₂, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, 21, 3970-3972 (2002).
- [100] X. Z. Liao, A. C. serquis, Y. T. Zhu, J. Y. Huang, D. E. Peterson, F. M. Mueller, H. F. Xu, Controlling flux pinning precipitates during MgB₂ synthesis, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, 23, 4398-4400(2002).
- [101] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, A. Polyanskii, High-T_c superconducting materials for electric power applications, *Nature* 414 (2001).
- [102] T. van Duzer, C. W. Turner, *Principles of superconductive devices and circuits*, Prentice Hall (1998).
- [103] V. N. Narozhnyi, G. Fuchs, A. Handstein, A. Gumbel, J. Eckert, K. Nenkov, D. Hinz, O. Gutfleisch, A. Walte, L. N. Bogacheva, I. E. Kostyleva, K. H. Muller, L. Schultz, Comparative study of dense bulk MgB₂ materials prepared by different methods, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, Vol. 15, 6 (2002).
- [104] R. V. Viznichenko, A. A. Kordyuk, G. Fuchs, K. Nenkov, K-H. Muller, T.A. Prikhna, W. Gawalek, Temperature dependence of the trapped magnetic field in MgB₂ bulk superconductors, *Appl. Phys. Lett.* 83, 21, 4360-4362 (2003).
- [105] C. Buzea and T. Yamashita, Review of superconducting properties of MgB₂, Topical Review, August (2001) cond-mat/0108265 to appear in *Superconductors, Science & Technology*.
- [106] P. Amedzake, E. Brown, U. Hömmerich, S. Trivedi y J. Zavada., Crystal growth and spectroscopic characterization of Pr-doped KPb₂Cl₅ for mid-infrared laser applications, *Journal of Crystal Growth*, 310, 7-9: 2015-2019, (2008).

- [107] H. Wang y R. Akid, Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel, *Corrosion Science*, 50, 4: 1142-1148, (2008).
- [108] W. Y. Zhang, M. Stoica, J. Eckert, P. Yu y J. Z. Jiang, Preparation of bulk Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B nanocomposite magnets with high rare earth content, *Intermetallis*, 16, 3: 341-344, (2008).
- [109] T. Saito, Magnetic properties of anisotropic Sm-Fe-N bulk magnets produced by spark plasma sintering method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 13: 1893-1897, (2008).
- [110] Z. Xiaoqin, W. Qudong, L. Yizhen, Z. Yanping, D. Wenjiang y Z. Yunhu, Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 1132, 1: 17-23, (2001).
- [111] L. Gao, R. Chen y E. Han, Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 48,1-2: 379-384, (2009).
- [112] H. Fujimoto, H. Shimada y S. Yoshizawa, Mechanical properties of DyBaCuO superconducting bulks, *Physica C: Superconductivity*, 463-465: 374-378, (2007).
- [113] R. F. Service, Nations Move to Head Off Shortages of Rare Earths, *Science*, 327: 1596-1597, (2010).
- [114] Y. Jiang, A. Shibayama, K. Liu y T. Fujita, A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass, *Hydrometallurgy*, 76, 1-2: 1-9, (2005).
- [115] http://www.periodni.com/gallery/discovery_of_rare_earth_elements.png
- [116] <http://www.periodni.com/es/pr.html>

- [117] A. Martín L. Efectos de muchos cuerpos en sistemas nanoscópicos y de fermiones pesados. Tesis de Doctorado, IB-UNC –Argentina (2007).
- [118] Y. –J. Kim, Superconductor with enhanced high magnetic field properties, manufacturing method thereof, and MRI apparatus comprising the same, US7791343 B2, (2010).
- [119] De Haas, W. J. de Boer, J. H. and van der Berg, G. J., *Physica*, 1, 115 (1934).
- [120] T. Sheahen, *Introduction to High Temperature Superconductivity*, Kluwer Academic Publishers, USA (2002).
- [121] M. S. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* 96, 99 (1954).
- [122] K. Yosida, *Phys. Rev.* 106, 893 (1957).
- [123] P. Pureur, *Correlações eletrônicas em sólidos: magnetismo e supercondutividade*, Instituto de Física-UFRGS (2007).
- [124] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, *Sov. Phys. JETP* 12, 1243 (1961).
- [125] B.T. Mathias, H. Suhl, E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* 1, 3, 92 (1958).
- [126] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys. JETP* 4, 153 (1957).
- [127] U. Krey, *Int. J. Magnetism* 4, 153 (1973).
- [128] C. G. Kuper, R. Revzen, A. Ron, *Phys. Rev. Lett.* 44, 1545 (1980).
- [129] O. Fischer et al., *Phys. Rev. Lett.* 55, 2972 (1985).
- [130] A. Kanigavco, B. Rosenstein, *Phys. Rev. B* 58, 9354 (1998).
- [131] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* 3, 515 (1971).
- [132] R. J. Cava et al., *Nature* 367, 252 (1994).
- [133] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C* 254, 151 (1995).
- [134] A. A. Abrikosov, y L. P. Gorkov. Theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Zh. Eksp. Fiz.*, 39, 1781 (1961).

- [135] A. Yazdani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, y D. M. Eigler. Probing the local effects of magnetic Impurities on Superconductivity. *Science*, 275, 1767 (1997).
- [136] E. W. Hudson, S. H. Pan, A. K. Gupta, K.-W, Ng., y J. C. Davis. Atomic-scale quasi-particle scattering resonances in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 285, 88 (1999).
- [137] M. Mck. Paul, C. V. Tomy, C. M. Aegerter, R. Cubitt, S. H. Loyd, E. M. Forgan, S. L. Lee, y M. Yethiraj. Nonlocal effects and Vortex lattice transitions in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 1517 (1998).
- [138] P. Delgado, G. Holguin y E. Posada. Influencia del dopado en algunas propiedades superconductoras del sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $X=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 . *revista Colombiana de Fisica*, 33, 2 (2001).
- [139] M. I. Tsindlekht and I. Felner, Linear and Nolinear AC response of MgB_2 superconductors, *cond-mat/0104565* (2001).
- [140] Fisher Scientific. Isotemp [®] Programable Muffle Furnace 650-750 series. Instructions Manual.103770. (2006).
- [141] M. Orhing. The materials science of thin films. Academic Press, San Diego, California (1992).
- [142] Invitation to the SEM World. JEOL Datum Ltda. Instructions for people who are using the SEM for the first time. (2010).
- [143] J. M. Albella, Cintas, A. M. Miranda, T. y J. M. Serratosa, “Introducción a la ciencia de materiales” C.S.I.C., (1993).
- [144] H. M. Haddad, Studying Magnetotransport properties of Superconductors using Labview, Thesis Master Sc. Physics. JUST, Ramtha-Jordan (2010).

- [145] H. C. Diaz, Fabricación y estudio de las propiedades físicas de películas delgadas de sesquióxido de vanadio, Tesis Maestría en Física. UPRM-Puerto Rico (2009).
- [146] W. D. Callister Jr., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales, DMSE-UU.
- [147] R.M. German, P. Suri and S. J. Park, Review: Liquid Phase Sintering, *J. Mater Sci.* 44: 1-39 (2009).
- [148] A.L. T. Rocha, Investgação comparatica das propriedades estruturais do Diboreto de Magnésio dopado com compostos de Carbono, Tesis: Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiales. UEP-JMF – Bauru-Brazil (2009).
- [149] D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X.Y. Cai, D.M. Feldmann, A. Gurevich, A.A. Squitieri, M. T. Naus, C.B. eom, E.E. Hellstrom, R.J. Caava, K.A. Regan, N.Rogado, M.A.Hayward, T.He, J.S. Slusky, P.Khalifah, K. Inumaru and M. Hass, Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductors MgB₂, *Nature* 410, 186-189 (2001).
- [150] B.A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J.E. Evetts, Y. Si and I. McDougall, Superconductivity of powder-in-tube MgB₂ wires, *Supercond. Sci. Technol.* 14: 193-199 (2001).
- [151] E. Martinez and R. Navarro, Possibilities of MgB₂/Cu wires fabricated by in situ reaction technique, *Horizons in Superconductivity Research – Nova Science publishers, Inc., NY* (2003).
- [152] [154] H. Xiao, W.H. Song, J.J. Du, Y.p. Sun and J. Fang, Preparation and superconductivity of MgB₂, *Physica C* 386: 503-597 (2003).
- [153] Q. Feng, Ch. Chen, J. Xu, L. Kong, X. Chen, Y. Wang, Y. Zhang and Z. Gao, Study on the formation of MgB₂ phase, *Physyca C* 411: 41-46 (2004).

- [154] X. Xu, J. H. Kim, W.K. Yeoh, M.Rindfleisch, M.Tomsic, D.I.dos Santos, S.X. Dou, Influence of Ball-milled low purity boron powder on the superconductivity of MgB₂, IEEE Transactions on applied Superconductivity, (2007).
- [155] K. Vinod, N. Varghese, R. G. Abhilash Kumar, U. Syamaprasad, S.B. Roy, Influence of Mg particle size and superconducting properties of in situ MgB₂, Journal of Alloys and Compounds , 464(1): 33-37 (2008).
- [156] S.D. Bohnenstiehl, M.A. Susner, Y. Yang, E. W. Collings, M.D. Sumption, M. A. Rindfleisch and R. Boone, Carbon Doping of MgB₂ by Toluene and Malic-Acid-in-Toluene, Physica C Superconductivity 10 (2010).
- [157] Z.Q. Ma and Y.C. Liu, Low-temperature synthesis of MgB₂ superconductors, International Materials Reviews 56, Vol. 5/6 (2011).
- [158] X.Pan, G. Yan, X. Liu, Y. Feng, P. Zhang, Y. Zhao, A. Mastumoto and H. Kumakura, Degradation of Porosity and Enhanced Critical Current Density in MgB₂ with a Toluene- treatment Boron Powder, Materials Science Forum V. 745-746: 208-213 (2013).
- [159] G.H.S. Price. Int. Met., 62 143 (1938).
- [160] W.Z. Ostwald: Physic Chem., 34 495 (1900).
- [161] J.H.Kim, S.X. Dou, D. Q. Shi, et al: Supercond. Technol.,20 448-451(2007).
- [162] C.H. Jiang, H. Hatakeyana, H. Kumakara: Physica C, 423 45-50 (2003).
- [163] F. Abalos and D. Blasi, Estudio de la corriente crítica para MgB₂, IB-CNEA (2008).
- [164] J.Ma, A. Sun, G. Wei, L. Zheng, G. Yang, X. Zhang , AL-Doping Effects on the structural change of MgB₂, J. Supercond. Nov. Magn. 23:187-191 (2010).
- [165] N.A. Frederick, Shi Li, M.B. Maple, V.F. Nesterenko, S. S. Indrakanti, Improved superconducting properties of MgB₂, Physica C, Vol. 363, 1-5 (2001).

[166] http://2.bp.blogspot.com/_V3SFLo_rT2A/TG_W0gUc6MI/AAAAAAAAABN0/6z4EQW8t9JI/s1600/BCS.jpg