

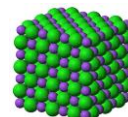


UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA
T U N J A



1

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR
 $TR_{3X-1}TR_{1X}BaCuO$ DOPADO CON ÓXIDO DE GRAFENO POR MEDIO DE
REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO**



LAURA NATALIA AYALA SOTELO

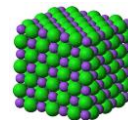
**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS SECCIONAL TUNJA
DIVISIÓN DE ARQUITECTURA E INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA
TUNJA, 2023**



UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA
T U N J A



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR
 $TR_{3X-1}TR_1XBaCuO$ DOPADO CON ÓXIDO DE GRAFENO POR MEDIO DE
REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO**



LAURA NATALIA AYALA SOTELO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el Título de
INGENIERA ELECTRÓNICA

Directores:

Sully Segura Peña

Universidad Santo Tomás-Tunja

William Fernando Álvarez Castañeda

Universidad Santo Tomás-Tunja

Codirectores:

Luis Fernando Parra Suárez

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-Tunja

María Rosario Maldonado Cárdenas

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-Tunja

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS SECCIONAL TUNJA
DIVISIÓN DE ARQUITECTURA E INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA
TUNJA, 2023**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del director del proyecto

Firma Codirector

Firma Jurado

Firma Jurado

DEDICATORIA

A Dios por todas las bendiciones que he recibido, así como a mi familia y a todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo.

“La humanidad tiene necesidad de hombres prácticos que saquen el máximo partido de su trabajo sin olvidar el bien general, salvaguardando sus propios intereses. Pero también tiene necesidad de soñadores, para quienes las prolongaciones desinteresadas de una empresa son tan cautivadoras que les resulta imposible mirar por sus propios beneficios materiales. Posiblemente, estos soñadores no merecen la riqueza. Pero una sociedad bien organizada debería siempre asegurar a sus investigadores los medios suficientes para cumplir su función y llevar una vida desembarazada de las preocupaciones materiales, libremente consagrada al servicio de la investigación científica”.

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

Por permitirme culminar un logro más en mi vida.

A mis padres.

Gracias a su esfuerzo, sacrificio y apoyo fue posible que pudiera culminar esta etapa de mi vida.

A la docente Sully Segura Peña y el docente William Fernando Álvarez,

Por su interés en la dirección de este trabajo de grado, por su contribución académica e investigativa fue posible la realización de este proyecto.

A Luis Fernando Parra Suárez y Ma. Rosario Maldonado,

Por su guía e invaluable colaboración.

A la Facultad de Ingeniería Electrónica de la Universidad Santo Tomás Tunja.

Por la formación académica e investigativa.

A todos los docentes de la Facultad.

Por el acompañamiento en el transcurso de mi carrera profesional, por sus enseñanzas, experiencias y conocimientos transmitidos.

A todas las personas que fueron partícipes de este proceso.

¡Muchas gracias a todos y todas!!!

Laura Natalia Ayala

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
INDICE DE FIGURAS	8
INDICE DE TABLAS	12
INDICE DE ABREVIACIONES	13
INDICE DE SÍMBOLOS.....	14
RESUMEN	15
ABSTRACT.....	16
INTRODUCCION.....	17
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
OBJETIVOS.....	23
JUSTIFICACION.....	24
ANTECEDENTES.....	25
 CAPITULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	 32
1.1 Superconductividad.....	32
1.2 Propiedades de los superconductores.....	34
1.2.1 El Efecto Meissner.....	34
1.2.2 La Densidad de corriente.....	34
1.2.3 El Efecto Josephson.....	35
1.2.4 Resistencia cero.....	35
1.3 Tipos de superconductores.....	36
1.3.1 Según su composición química.....	36
1.3.2 Según comportamiento al campo magnético	37
1.3.3 Según la temperatura crítica-T _c	38
1.4 Aplicaciones y usos de los materiales superconductores	40
1.5 Estructura cristalina	41
1.5.1 Celda unitaria.....	41
1.5.2 Sistemas cristalinos y Redes de Bravais.....	41
1.5.3 Índices de Miller.....	42

CAPITULO II: MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	44
2.1 Síntesis del material superconductor	44
2.1.1 Método de reacción en estado sólido.....	44
2.1.1.1 Metodología	45
2.1.1.2 Preparación de las muestras.....	48
2.2 Caracterización del material.....	49
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	50
2.2.1.1 Determinación del tamaño de cristalito.....	53
2.2.1.2 Método de refinamiento Rietveld.....	53
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	56
2.2.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	59
2.2.4 Caracterización Eléctrica.....	60
 CAPITULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	61
3.1 Caracterización estructural.....	61
3.2 Caracterización morfológica y de composición.....	72
3.3 Caracterización eléctrica... ..	76
3.4 Medidor de resistividad por la técnica de cuatro puntas	78
 CONCLUSIONES.....	86
SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS	88
PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTIFICOS.....	
REFERENCIAS	89

INDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Artículos publicados según Science Direct, desde el año 2010 hasta agosto de 2022. Palabras clave: superconductor materials	18
Figura 2. Estructura cristalina del compuesto Y-358 que presenta cinco planos de CuO_2 denominados desde I hasta V, y tres cadenas de CuO denominadas desde I hasta III.....	26
Figura 3. Estructuras A, B y C respectivas a los sistemas $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{17}$, $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ y $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{19}$. C1-C4, P1-P6 y O1-O5 denotan las cadenas de CuO , los planos de CuO_2 y los oxígenos apicales.....	28
Figura 4. Evolución de los descubrimientos sobre la superconductividad.	34
Figura 5. Imán levitando sobre una pastilla superconductora y expulsión del campo magnético por debajo de la T_c	35
Figura 6. Tabla periódica de elementos superconductores a presión ambiente (resaltados en rojo) y los superconductores a alta presión (resaltados en azul).	37
Figura 7. Magnetización en función del campo magnético para los dos tipos de materiales superconductores.....	38
Figura 8. Temperatura crítica de diversos materiales superconductores en función de su año de descubrimiento.	39
Figura 9. a) Sólido cristalino, b) Celda unitaria representada por esferas rígidas y c) Celda unitaria con los parámetros de red (a , b y c) y los ángulos entre ellos (α , β , γ).	42
Figura 10. Índices de Miller para la estructura cúbica.	43
Figura 11. Formación de la pastilla del material superconductor por compactación.....	46
Figura 12. Procedimiento experimental de síntesis por reacción de estado sólido.	48

Figura 13. Registro fotográfico de los procedimientos experimentales	49
Figura 14. Diagrama de la geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X de un conjunto de planos de cristal, (hkl), con espaciamiento interplanar d	51
Figura 15. Difractómetro de Rayos X, XPert PANalytical Empyrean, Universidad de Antioquia - Medellín.....	52
Figura 16. Tipo de radiaciones que se producen de la interacción del haz de electrones con la materia.....	57
Figura 17. a) Esquema del MEB indicando sus componentes principales. b) Foto Microscopio electrónico de barrido, Universidad de los Andes -Bogotá D.C.....	59
Figura 18. Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS).....	60
Figura 19. Patrón DRX del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ obtenido por reacción en estado sólido.	62
Figura 20. Patrón DRX del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ con 0.1% de óxido de grafeno, obtenido por reacción en estado sólido.	63
Figura 21. Difractograma comparativo del patrón de DRX del a) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ y b) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ con 0.1% de óxido de grafeno obtenido por reacción en estado sólido.....	64
Figura 22. Patrón DRX del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ y su respectivo refinamiento Rietveld (programa GSAS).....	65
Figura 23. a) Estructura cristalina del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (Eu358) con cinco planos CuO_2 de I a V y tres cadenas CuO de I a III construidas a partir de los datos refinados de DRX utilizando el software VESTA. b) Celda unitaria con los átomos identificados (Eu, Ba, Cu y O), y distancias interatómicas entre los planos CuO_2 . c) Representación de las cadenas de CuO vista a	

lo largo del eje a (plano c-b). Los ángulos y las distancias interatómicas se ejemplifican en **d)** estructura vista a lo largo del eje c (plano b-a).....68

Figura 24. a) Estructura cristalina de la fase $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ (Eu123) construida a partir de los datos refinados de DRX utilizando el software VESTA. **b)** Celda unitaria con los átomos identificados (Eu, Ba, Cu y O), y distancias interatómicas entre los planos CuO_2 . **c)** Representación de los planos de CuO_2 vista a lo largo del eje a (plano c-b). Los ángulos y distancias interatómicas se ejemplifican en **d)** estructura vista a lo largo del eje c (plano b-a).....70

Figura 25. a) Estructura cristalina de la fase $\text{EuBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Eu143) construida en el software VESTA. **b)** Celda unitaria con los átomos identificados (Eu, Ba, Cu y O). **c)** Representación de los poliedros vistos a lo largo del eje c (plano b-a). Los ángulos y distancias interatómicas se ejemplifican en **d)** estructura vista a lo largo del eje c (plano b-a).....71

Figura 26. a) Celda unitaria de la fase BaCuO_2 construida a partir de los datos refinados de DRX utilizando el software VESTA. Los ángulos y las distancias interatómicas se ejemplifican en **b)** estructura vista a lo largo del eje a (plano c-b).....72

Figura 27. Micrografías de a) $\text{Pr}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **b)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **c)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con $\text{OG}=0.05\%$ y **d)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con $\text{OG}=0.1\%$, obtenidas por el método RES (15000x).....74

Figura 28. Tamaños promedio de granos obtenidos mediante medición directa de imágenes MEB a) $\text{Pr}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **b)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **c)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno $\text{OG}=0.05\%$ y **d)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno $\text{OG}=0.1\%$, obtenidas por el método de reacción de estado sólido.75

Figura 29. Espectros de EDX del a) $\text{Pr}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, b) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, c) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno $\text{OG}=0.05\%$ y d) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno $\text{OG}=0.1\%$, obtenidas por el método RES.	76
Figura 30. Resistividad en función de la temperatura de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno.	77
Figura 31. Varias configuraciones de cuatro sondas para medir la conductividad eléctrica de materiales (a) una sonda colineal convencional de cuatro puntos para una muestra grande, (b) una película delgada en forma de barra con cuatro sondas, (c) una geometría de sonda convencional (vdP), y (d) una geometría vdP de hoja de trébol.....	80
Figura 32. Diagrama de la configuración de muestra.	84
Figura 33. Esquema de dispositivo para la medición de resistividad	84
Figura 34. Curva de comportamiento resistividad	88
Figura 35. Flujo de corriente en función de la resistencia de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, datos obtenidos simulación	89
Figura 36. Voltaje en función de la resistencia de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, datos obtenidos simulación	89
Figura 37. Resistividad en función de la temperatura de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, datos obtenidos simulación	90

INDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Sistemas cristalinos, catorce redes de Bravais y parámetros cristalográficos.....	43
Tabla 2. Etapa inicial, intermedia y final del proceso de sinterización.....	47
Tabla 3. Características principales de un difractograma.....	51
Tabla 4. Características de los tipos de radiación de la interacción del haz de electrones incidentes con el material: electrones secundarios, electrones retrodispersados y la emisión de rayos X.....	58
Tabla 5. Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$	65
Tabla 6. Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (Eu358).....	66
Tabla 7. Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ (Eu123).....	67
Tabla 8. Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase $\text{EuBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Eu143).....	67
Tabla 9. Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase BaCuO_2	67
Tabla 10. Valores de Resistividad, Corriente, Voltaje obtenidos de la simulación.....	88
Tabla 11. Error Porcentual de valores estimados y valores reales.....	93
Tabla 12. Presupuesto Medidor.....	94

INDICE DE ABREVIATURAS

DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
SEM	Scanning Electron Microscopy
GSAS	General Structure Analysis System
ICDD	International Center for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
PCW	Powder Cell for Windows
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis
X'Pert	X'Pert High Score Plus v3.0.
HTSCs	Materiales superconductores de alta temperatura crítica
SQUIDS	Superconductores de Interferencia Cuántica
MRI	Resonancia magnética
RES	Reacción de estado sólido
OG	Oxido de grafeno
T _c	Temperatura crítica
TR	Tierra rara
nm	Nanómetros
D	Tamaño de cristalito
TFD	Teoría Funcional de Densidad
H _c	Campo magnético crítico

INDICE DE SIMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Grado Celsius
K	Kelvin
Pr	Praseodimio
Eu	Europio
Y	Itrio
V	Volumen de la celda unitaria
$a=b=c$	parámetros de red
Cu	Cobre
O	Oxígeno
Ca	Calcio
Ba	Bario
Nd	Neodimio
Zn	Zinc
Sm	Samario
BaO	Oxido de Bario
CuO	Oxido de Cobre
Hg	Mercurio
n	Orden de la reflexión
λ	Longitud de onda
d	Distancia entre los planos de la red cristalina
θ	Angulo entre los rayos incidentes respecto a la muestra
ρ	Resistividad eléctrica

RESUMEN

La ingeniería electrónica está en constante evolución, y la búsqueda de materiales eficientes y versátiles es fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías. Los materiales superconductores son objeto de gran interés debido a su capacidad de transportar corriente eléctrica sin resistencia, lo que los convierte en una herramienta clave para una amplia variedad de aplicaciones en campos como la medicina, la generación de la energía, la computación cuántica y las comunicaciones. En este contexto, el presente trabajo de tesis se centra en la síntesis y caracterización del sistema superconductor de alta temperatura $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ -Y358 y su modificación por medio de la sustitución del elemento Itrio (Y) por las dos tierras raras: Praseodimio (Pr) y Europio (Eu). Además, se estudia el efecto del dopaje con Oxido de grafeno (OG) en las muestras de $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ con diferentes concentraciones de OG (0.05% y 0.1%) ya que este material es un excelente conductor eléctrico. Las muestras son sintetizadas empleando el método de Reacción en estado sólido (RES) y se caracterizan estructuralmente mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX) y refinamiento Rietveld a través del programa General Structure Analysis System (GSAS). De esta manera se obtiene la información cristalográfica de los materiales: parámetros de red, estructura cristalina, ángulos, volumen de la celda, grupo espacial, tamaño promedio de cristalitos, porcentaje (%) de las fases cristalográficas y los parámetros de confianza del refinamiento. Así mismo, se examina la microestructura de las muestras por medio de imágenes obtenidas mediante la técnica de Microscopia electrónica de barrido (MEB), donde se evidencia una óptima compactación de los granos cuando las muestras se dopan con OG. Además, se emplea la técnica de Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para realizar el análisis semicuantitativo de la composición de las muestras, de acuerdo a la fórmula estequiométrica correspondiente a cada elemento químico presente en los materiales. Se mide la resistividad en función de la temperatura, en el rango de 0 a 300 K, donde se observa un decaimiento de la resistividad al alcanzar la Temperatura crítica (T_c) a 49 K. Finalmente, se sugiere la aplicación de la técnica de cuatro puntas para la medición precisa de la resistividad de los materiales.

Palabras clave: Superconductor, óxido de grafeno, tierras raras, técnica de 4 puntas.

ABSTRACT

Electronic engineering is constantly evolving, and the search for efficient and versatile materials is fundamental to the development of new technologies. Superconducting materials are the subject of great interest due to their ability to carry electric current without resistance, making them a key tool for a wide variety of applications in fields such as medicine, power generation, quantum computing and communications. In this context, the present thesis work focuses on the synthesis and characterization of the high-temperature superconducting system $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ - Y358 and its modification by substituting the Yttrium (Y) element with the two rare earths: Praseodymium (Pr) and Europium (Eu). In addition, the effect of doping with Graphene Oxide (GO) on the samples of $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ with different concentrations of GO (0.05% and 0.1%) is studied, since this material is an excellent electrical conductor. The samples are synthesized using the Solid State Reaction (SSR) method and structurally characterized by the X-ray Diffraction (XRD) technique and Rietveld refinement through the General Structure Analysis System (GSAS) software. In this way, the crystallographic information of the materials is obtained: lattice parameters, crystal structure, angles, cell volume, space group, average size of crystallites, percentage (%) of the crystallographic phases, and the confidence parameters of the refinement. Likewise, the microstructure of the samples is examined through images obtained by the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique, where optimum grain compaction is evident when the samples are doped with OG. In addition, the Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) technique coupled to the SEM is used to perform the semi-quantitative analysis of the composition of the samples, according to the stoichiometric formula corresponding to each chemical element present in the materials. The resistivity is measured as a function of temperature, in the range of 0 to 300 K, where a decrease in resistivity is observed when reaching the Critical Temperature (T_c) at 49 K. Finally, the application of the Four-Point Probe technique is suggested for the precise measurement of the resistivity of the materials.

Keywords: Superconductor, Graphene Oxide, rare earths, Four-Point Probe technique.

INTRODUCCIÓN

La superconductividad es una propiedad intrínseca que poseen ciertos materiales, que les permite conducir corriente eléctrica sin resistencia eléctrica bajo ciertas condiciones (como temperaturas bajas, altas presiones o elevadas temperaturas). En 1911, el físico holandés Onnes y su equipo de trabajo descubrieron este fenómeno, encontraron que la resistencia del mercurio disminuye abruptamente a cero cuando el material es enfriado hasta 4.2 K (-268.95 °C). También encontraron resultados similares en otros metales como el plomo y el estaño, desaparece la resistencia eléctrica al flujo de la corriente cuando están por debajo de una temperatura crítica expresada como T_c que es propia de cada material (Coombs, T., 2020).

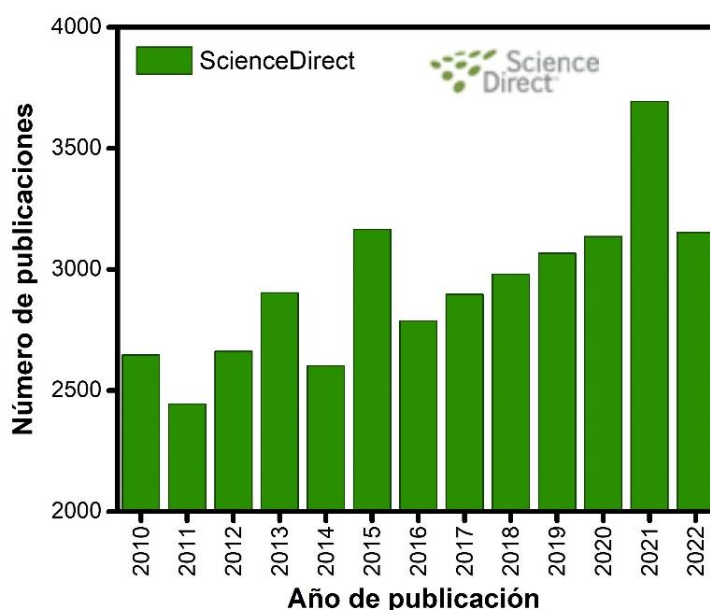
Los materiales superconductores poseen diversas aplicaciones en el campo de la ingeniería, la ciencia y la tecnología (Walter, et al., 2000), (Rekaby, et al., 2014). Podemos encontrar superconductores en los dispositivos electrónicos, tales como: los Dispositivos Superconductores de Interferencia Cuántica (SQUIDS, por sus siglas en inglés), sus usos comprenden: sensores geológicos para prospecciones petrolíferas, comprobación no destructiva de tuberías y puentes, y detección precisa de las señales eléctricas del cerebro y corazón, entre otros. Los superconductores se han empleado para hacer filtros de radiofrecuencia y microondas y circuitos digitales. Estos materiales tienen un gran potencial en sistemas de transporte que levitan conocidos como trenes magnéticos, flotan sobre sus rieles sin generar fricción alcanzando velocidades de hasta 550 km/h. También se emplean en sistemas de tomografía digital computarizada, estos equipos poseen bobinas superconductoras para generar los campos magnéticos que producen las imágenes de los órganos del cuerpo. Además, tienen un gran potencial en la producción de cables para la transmisión de energía eléctrica y componentes electrónicos, así como en aceleradores de

partículas de alta energía y reactores de fusión nuclear (Udomsamuthirun, et al., 2010), (Kumar, et al., 2017), (Shoushtari, et al., 2018), (Yao, et al., 2021), entre otras.

El interés en el estudio de las propiedades, aplicaciones y métodos de síntesis de los materiales superconductores ha crecido exponencialmente año tras año, como se evidencia en la Figura 1, donde observamos que en los últimos diez años ha aumentado significativamente las investigaciones de estos materiales, el año pasado con aproximadamente 3.152 publicaciones de acuerdo a la base de datos Science Direct, esta base almacena gran cantidad de literatura sobre diferentes campos científicos.

Figura 1.

Artículos publicados según Science Direct, desde el año 2010 hasta agosto de 2022. Palabras clave: superconductor materials.



Nota. Fuente Autor

Durante las últimas tres décadas, los investigadores han realizado diversos estudios sobre el sistema YBaCuO-YBCO, demostrando ser un material superconductor de alta temperatura crítica, está compuesto por óxidos de itrio bario y cobre (Hor, et al., 1987). Los YBCO, están constituidos

por varias estructuras como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) con T_C entre el rango 92-94 K; la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) presenta una $T_C \approx 80$ K y la estructura $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (Y247) con una T_C de 95 K (Park & Snyder, 1995), (Udomsamuthirun, et al., 2010). En el año 2009, los investigadores Aliabadi, Farshchi y Akhavan encontraron el nuevo superconductor de alta temperatura basado en el Y en $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ (Y358), que presenta una $T_C \geq 100$ K. La estructura Y358 conformada por cinco planos de CuO_2 y tres cadenas de CuO (Aliabadi, et al., 2009), (Tavana & Akhavan, 2010). El número adicional de planos y cadenas proporciona una mayor conductividad (Suan, Johan, & Chua Siang, 2012) y conducen a diversas propiedades físicas y temperaturas críticas (Aliabadi et al., 2009).

Las propiedades de los materiales superconductores y su uso en diferentes tecnologías pueden influir en gran medida los procesos de síntesis utilizados. De acuerdo a la literatura científica, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis para preparar el sistema Y358, como el método de autocombustión, en el que se estudia el efecto de la relación citrato-nitrato (Rekaby, et al., 2014), (Suan, et al., 2012), (Kumar, et al., 2017), (Abdulrahman & Ibrahim, 2019), el método sol-gel, aunque sin control sobre la morfología del cristal (Zarabinia, et al., 2015), (Gholipour, et al., 2012), (Akyol, et al., 2015) y reacción en estado sólido, este último utilizando óxidos metálicos y carbonatos a altas temperaturas que favorecen la disminución de fases secundarias o impurezas en el material (Başoğlu & Düzgün, 2016), (Slimani, et al., 2015), (Kutuk, et al., 2015).

En este contexto, la presente investigación se centra en la síntesis y caracterización del sistema superconductor de alta temperatura $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ -Y(358), al cual se sustituye el Itrio (Y) por las dos tierras raras: Praseodimio (Pr) y Europio (Eu), el uso de estos elementos químicos crean defectos estructurales que permiten la obtención de ciertas características y propiedades

superconductoras en el material (Parra-Borda, et al., 2017). Adicionalmente, se ha investigado el efecto del dopaje con oxido de grafeno (OG) en las propiedades estructurales y superconductoras del material, ya que el OG es un excelente conductor eléctrico.

Este trabajo se ha organizado en tres capítulos: El primer capítulo, describe los fundamentos teóricos y principales características del fenómeno de la superconductividad, se presentan las propiedades, los tipos y las aplicaciones de los materiales superconductores, adicionalmente se exponen los conceptos básicos sobre estructuras cristalinas, celda unitaria, parámetros cristalográficos e índices de Miller. El segundo capítulo se centra en los métodos y técnicas experimentales, tales como: la síntesis por reacción en estado sólido, difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld, microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) y la caracterización eléctrica. El tercer capítulo se realiza el análisis y discusión de los resultados de las respectivas caracterizaciones: estructural, morfológica, y eléctrica de las muestras sintetizadas y se presentan los fundamentos sobre la técnica de cuatro puntas para la medición de la resistividad de los materiales. Por último, se exponen las conclusiones y sugerencias para futuros trabajos.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un superconductor es un material que conduce corriente eléctrica sin resistencia alguna a temperaturas bajas, es un diamagnético perfecto y repele los campos magnéticos externos (Baquero, 1997), esto conlleva que la operatividad de estos materiales aumente su costo económico, es así que ha surgido un gran interés en el estudio de nuevos materiales superconductores que trabajen a temperaturas más elevadas que permitan reducir el costos de implementación y a su vez permitan el desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes. Dentro de los diversos tipos de superconductores se encuentran los metálicos, mixtos y los cerámicos, estos últimos son los que han tenido las temperaturas más altas encontradas en el momento (Udomsamuthirun, et al., 2010), (Aliabadi, et al., 2009).

El investigador Onnes descubrió que ciertos materiales conducen la electricidad sin resistencia, este fenómeno ocurre siempre y cuando el material se encuentre a temperaturas muy bajas ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Van Delft & Kes, 2010), para esto es necesario usar helio líquido, nitrógeno líquido, pero esto conlleva que se aumenten los costos de operatividad. Por esta razón, la ciencia ha venido estudiando nuevos materiales superconductores que trabajen a temperaturas más altas para disminuir el costo de las tecnologías que utilizan estos materiales.

Durante los últimos años, uno de los materiales superconductores más estudiados es el sistema Y358, pertenece a la familia YBaCuO, ha alcanzado una $T_c \geq 100\text{ K}$ (Aliabadi, et al., 2009). Después del sistema YBaCuO se han descubierto nuevos óxidos de cobre superconductores, más complejos y con temperaturas críticas más altas, a esos nuevos materiales son óxidos de cobre con bismuto, otros a base de cobre y talio y finalmente la serie de óxidos de cobre y mercurio. Actualmente el récord en cuanto a temperatura crítica lo tiene el óxido $\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{HgO}_2$ con una $T_c = 130\text{ K}$.

De acuerdo a lo anterior, este proyecto busca obtener un material superconductor tipo $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ sustituido con Europio (Eu), Praseodimio (Pr) y dopado con óxido de grafeno. El Eu y Pr son tierras raras, compuestos que son interesantes a nivel científico, ya que tienen propiedades metálicas, son usados en la fabricación de alambres y películas superconductoras a baja temperatura crítica, estabiliza los campos magnéticos externos y así mismo presenta alta anisotropía que aumenta la temperatura crítica; a su vez el óxido de grafeno siendo un material que posee propiedades eléctricas relevantes, las cuales proporciona un aumento en la temperatura, las velocidades ultrasónicas y la conectividad, razón por la que se propone encontrar la configuración más óptima y de esta manera disminuir la resistencia en el superconductor a través del dopaje con el OG.

Este trabajo de investigación plantea la siguiente pregunta: **¿El óxido de grafeno puede mejorar las propiedades superconductoras del sistema $TR_{3x-1}TR_{1x}BaCuO$ sintetizado a través del método de reacción de estado sólido?**

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar estructuralmente el material $Tr_{3x-1}Tr_{1x}BaCuO$ dopado con óxido de grafeno obtenido por el método de reacción de estado sólido para posibles aplicaciones en superconductividad.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el sistema $Tr_{3x-1}Tr_{1x}BaCuO$ por medio de la técnica de Reacción de Estado Sólido.
- Definir la estructura cristalográfica de las muestras sintetizadas del $Tr_{3x-1}Tr_{1x}BaCuO$ por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).
- Interpretar por el método estadístico de refinamiento Rietveld los difractogramas experimentales obtenidos por DRX, los parámetros cristalográficos de las muestras sintetizadas.
- Establecer las propiedades morfológicas y eléctricas de los sistemas sintetizados.

JUSTIFICACIÓN

Los superconductores conducen corriente sin resistencia alguna, permitiendo una alta eficiencia en la producción de campos magnéticos, corrientes eléctricas elevadas, repulsión de campos magnéticos (Efecto Meissner), entre otras propiedades características de estos materiales (Baquero, 1997), (Perez Henriquez, 2011). Estas propiedades los hacen muy interesantes en la fabricación de superimanes, trenes de levitación magnética, dispositivos electrónicos, transmisión de líneas eléctricas, limitadores de corriente, imágenes de resonancia magnética nuclear, magnetometría SQUID, motores eléctricos, entre otras (Udomsamuthirun. et al., 2010), (Kumar, et al., 2017), (Shoushtari, et al., 2018) (Perez Henriquez, 2011). Sin embargo, la búsqueda de superconductores que sean óptimos, versátiles y de bajo costo, siguen siendo uno de los motores de las investigaciones en esta área.

Uno de los superconductores más estudiados y que ha presentado mejores respuestas en cuanto a propiedades superconductoras son los YBaCuO, particularmente la estructura Y358. De acuerdo a la literatura científica no se ha reportado el sistema Y358, sustituyendo el Itrio (Y) por Eu y Pr y dopado con OG, por tal razón es de nuestro interés estudiar qué sucede con sus propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas cuando se sustituyen con estos elementos. El proceso de sinterización se desarrollará por la técnica convencional reacción en estado sólido, siendo este uno de los más usados en la fabricación de este tipo de materiales, este método es muy utilizado en la preparación de óxidos mixtos y produce compuestos estables termodinámicamente (Kutuk, et al., 2015), (Parra-Borda, et al., 2017). Se sinterizarán y caracterizarán las muestras, en donde se espera obtener un nuevo superconductor, con parámetros teóricos del refinamiento Rietveld y un proceso de síntesis satisfactorio.

ANTECEDENTES

Desde el descubrimiento de los materiales superconductores, han sido de gran interés investigativo debido a sus amplias aplicaciones en diversas áreas (Rekab et al., 2014). Los autores Bednorz y Muller (1986), encontraron los primeros superconductores de alta temperatura en el compuesto La_{214} que mostraban la T_c por encima de los 30 K. Un año más tarde, Chu y colaboradores (Hor et al., 1987) descubrieron el material cerámico formado por la combinación de los óxidos de itrio, bario y cobre (Y-Ba-Cu-O, YBCO), con propiedades de superconductor a temperaturas relativamente altas (92 K). El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) es el primer superconductor descubierto con la temperatura de transición por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).

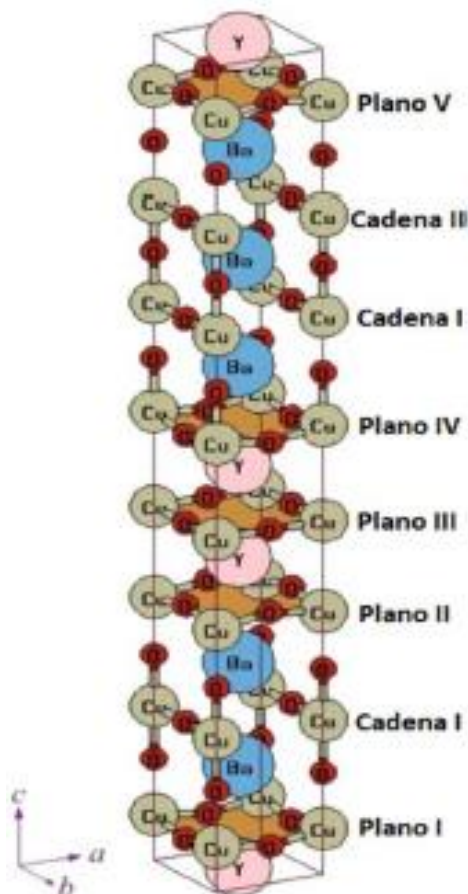
De acuerdo a los trabajos realizados de Park y Snyder (1995), los superconductores YBCO se clasifican en tres fases: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123), $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) y $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (Y247). La celda unitaria Y123 tiene dos capas de CuO_2 y una cadena de CuO que se extiende perpendicularmente al eje c. La estructura Y124, que tiene una cadena de CuO adicional, es una combinación ordenada de unidades Y123 a lo largo del eje c. La estructura Y247 es una combinación ordenada de Y123-Y124 alineada a lo largo del eje c. Los investigadores descubrieron que el Y124 y el Y247 se convertían en superconductores a 80 K y 40 K, respectivamente. El Y247 presenta una transición superconductora con T_c que va de 30 a 95 K, dependiendo del contenido de oxígeno (Udomsamuthirun, et al., 2010), (Tavana & Akhavan, 2010).

Los esfuerzos de investigación han continuado para modificar la composición y las estructuras del YBCO para mejorar las propiedades y los parámetros críticos. Recientemente,

(Aliabadi, et al., 2009) encontraron el nuevo superconductor de alta temperatura basado en el Y en $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ (Y358) que se convierte en superconductor por encima de 100 K, esta es la primera observación de una temperatura de transición tan alta en la familia YBCO, ellos plantearon que los parámetros de red a y b de Y123 son muy semejantes a los de Y358, pero el valor del parámetro de red c en Y358 es casi tres veces mayor que en Y123 (Aliabadi, et al., 2009), (Tavana & Akhavan, 2010).

Figura 2.

Estructura cristalina del compuesto Y-358 que presenta cinco planos de CuO_2 denominados desde I hasta V, y tres cadenas de CuO denominadas desde I hasta III.



Nota. Tomado de (Tavana & Akhavan, 2010), (Gholipour, et al., 2012).

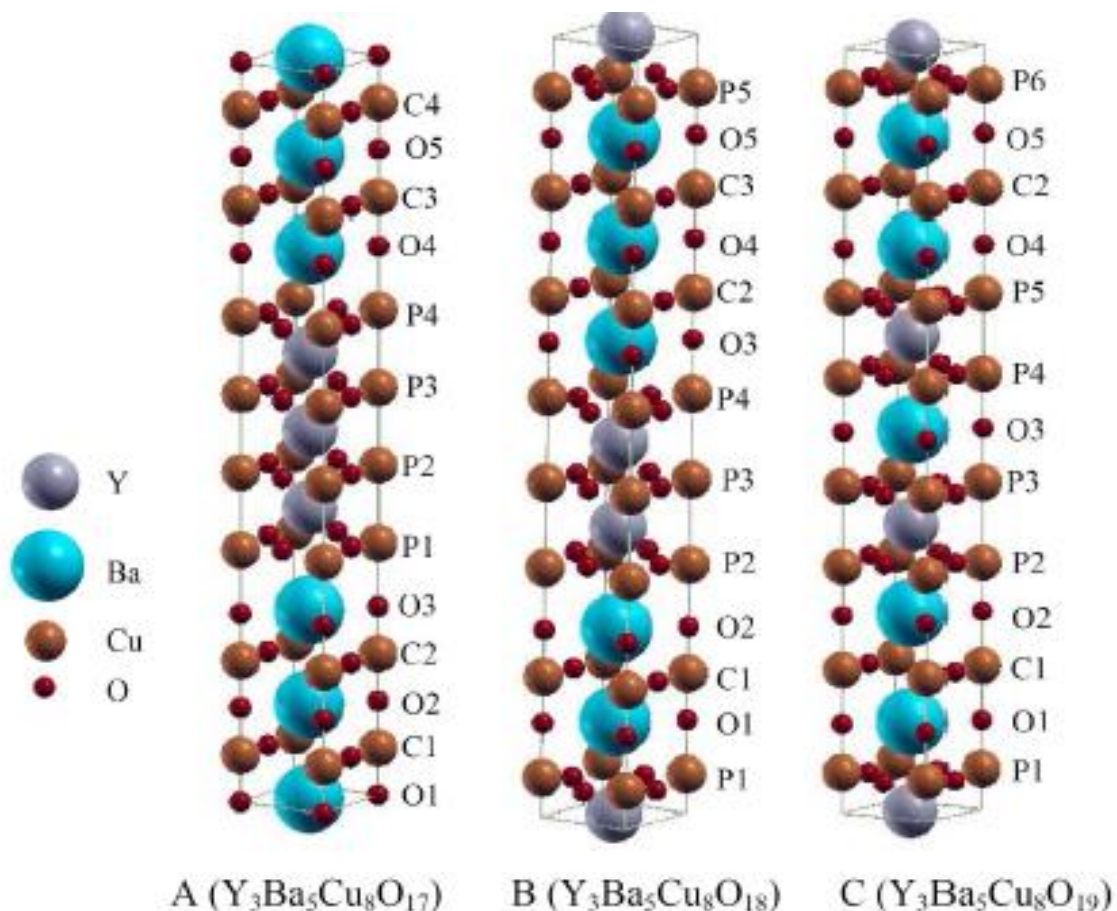
La estructura Y-358 contiene cinco planos de CuO_2 y tres cadenas simples de CuO . Estos planos sucesivos están divididos por capas aislantes, con tres planos de CuO_2 separados por capas de BaO de los otros dos planos de CuO_2 . Estos planos y cadenas están numerados como I a V y I a III, respectivamente, como se puede observar en la Figura 2. El plano III carece de átomos de oxígenos apicales debido a su importante papel de transferencia de carga en el dopaje entre las capas de CuO_2 y las cadenas de CuO , por ejemplo, el movimiento del oxígeno apical hacia los planos aumenta la concentración de huecos en los planos de CuO_2 y como resultado incrementa su T_c . Según Aliabadi y otros investigadores, este compuesto tiene una estructura ortorrómbica con el grupo espacial $Pmm2$ y los parámetros de red (a , b , c) = (3.845, 3.894, 31.093) Å (Udomsamuthirun, et al., 2010), (Aliabadi, et al., 2009), (Tavana & Akhavan, 2010), (Gholipour, et al., 2012).

Khosroabadi y colaboradores (2014), han investigado el sistema Y358 utilizando la Teoría funcional de densidad (TFD), analizaron tres estructuras cristalinas de perovskita A, B y C del sistema Y358 con diferentes simetrías y diferente cantidad de oxígeno, como se ilustra en la Figura 3. Específicamente, las estructuras son: la estructura A posee 17 iones de oxígeno y tiene $n_p=n_c=4$; la estructura B tiene 18 iones de oxígeno y $n_p=5$, $n_c=3$, con simetría ortorrómbica $Pmm2$ (25); y la estructura C tiene 19 iones de oxígeno, $n_p=3$, $n_c=6$, con simetría ortorrómbica $Pmmm$ (47). Éstos cálculos indicaron que la concentración de huecos en las cadenas de Y358 y Y123 es un factor importante en la razón por la cual Y358 tiene una T_c mayor que el resto, la mejora en T_c se ha atribuido a la concentración de huecos en las cadenas (Tavana & Akhavan, 2010). La concentración de oxígeno en la estructura Y358 es muy importante, cuando es pequeño el contenido de oxígeno, exhibe fase tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ (123), posee un comportamiento semiconductor coherente a la estructura A de la Figura 3. Por el contrario, cuando

es alto el contenido de oxígeno, presenta fase ortorrómbica, grupo espacial $Pmmm$ (47), que se identifica por ser un material superconductor (Khosroabadi, et al., 2014).

Figura 3.

Estructuras A, B y C respectivas a los sistemas $Y_3Ba_5Cu_8O_{17}$, $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ y $Y_3Ba_5Cu_8O_{19}$. C1-C4, P1-P6 y O1-O5 denotan las cadenas de CuO, los planos de CuO_2 y los oxígenos apicales.



Nota. Tomado de (Khosroabadi, et al., 2014).

Las propiedades superconductoras de este tipo de estructuras dependen en gran medida del método y las temperaturas de síntesis con el cual son producidos. De acuerdo con la literatura científica, una de las técnicas usadas para obtener la estructura Y358 ha sido el método de sol- gel (Zarabinia, et al., 2015), (Gholipour, et al., 2012), (Akyol, et al., 2015). El trabajo de Ugur Topal utilizaron reacción en estado sólido, a partir de polvos de alta pureza de Y_2O_3 , $BaCO_3$ y CuO , las

muestras fueron sinterizadas a 900°C (durante 20 h), 920°C (durante 20 h) y 950 °C (durante 60 h). Este método es altamente utilizado ya que disminuye la presencia de fases secundarias o impurezas por la alta reactividad que se origina en la molienda y en los procesos de tratamiento térmico (Arais A. A., et al., 2020), (Parra-Borda, et al., 2017). Recientemente las investigaciones de Kumar emplearon la ruta de combustión, las muestras se sinterizaron durante 12 h a diferentes temperaturas (850, 875, 900, 925 y 950 °C), y posteriormente oxigenados durante 100 h a 460 °C para obtener la fase superconductora ortorrómbica (Kumar Naik et al., 2017). Por otra parte, Abdulrahman & Ibrahim (2019) usaron el método de autocombustión donde obtuvieron la formación de nanotubos, el tamaño medio de partícula fue de 58.497nm. Los resultados mostraron que el valor óptimo de la T_c era superior a 100 K. Una de las ventajas de utilizar estos métodos químicos es la posibilidad de producir polvos muy finos y homogéneos.

El año antepasado Arais et al., (2020) doparon el superconductor Y358 con Ni-Zn, los resultados evidenciaron que al doparlo con este material el volumen de la celda unitaria disminuye y el tamaño del cristalito (D) disminuye de 40 nm para el Y358 puro a 18 nm para el Y358 dopado. Por otra parte, Shoushtari et al., (2018) doparon el Y358 con nanopartículas de Ag, el análisis cristalográfico mostró que las nanopartículas de Ag no se insertan en la estructura del superconductor sino se sitúan en el compuesto como una fase secundaria. Además, el análisis por MEB de las muestras revelan que hay menos poros en la muestra que contiene nanopartículas de Ag en comparación con las que no la contienen. Otros autores realizaron sustitución de iones Nd^{3+} y Ca^{2+} en el sistema Y358 y los resultados indicaron que estas sustituciones no afectan la estructura ortorrómbica, mientras el porcentaje de la fracción de volumen relativa del Y358 disminuyó con el aumento de las sustituciones de Nd y Ca (Rekaby, et al., 2014).

Topal y colaboradores (2011) estudiaron la sustitución en el átomo de Itrio (Y) del sistema Y358 por las tierras raras samario (Sm) y neodimio (Nd) y evidenciaron que la superconductividad no se pierde, presentan temperaturas críticas entre 95 – 97 K, cristalizan en fase ortorrómbica, y el volumen de la celda unitaria aumenta a medida que el Sm y el Nd sustituyen al Y. Con la finalidad de mejorar las características estructurales y magnéticas, varios análisis buscan reemplazar el Y por distintas tierras raras, debido a que se caracterizan por presentar un sitio de coordinación VIII y valencia 3+, estos elementos poseen un radio iónico parecido al Y, lo que da a lugar a que formen la misma estructura cristalina (Supelano, et. al., 2014).

Por otra parte, (Dadras, et al., 2018) estudiaron el efecto del dopaje de OG en las propiedades estructurales superconductoras del sistema superconductor de alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), donde los resultados evidenciaron que el dopaje de OG no cambia la estructura del compuesto YBCO, ni la ocupación de sitios de Cu (1), Cu (2) y oxígeno. El OG permanece entre los granos y puede desempeñar el papel de enlaces débiles, la adición de OG al compuesto YBCO aumenta la temperatura de transición (T_C). Los contenidos de oxígeno de todas las muestras dopadas con OG aumentan con respecto a las puras y las imágenes de MEB de las muestras se evidencia una mejor conexión de los granos de YBCO gracias al dopaje con OG. Así mismo, (Wei, et al., 2018) estudiaron el efecto de la adición de grafeno en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), mostraron el llenado de los huecos entre los granos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a medida que se añadía grafeno. Las curvas de resistencia eléctrica dependientes de la temperatura mostraron un comportamiento metálico en estado normal y una temperatura de transición de inicio T_{conset} entre 90 y 92 K para todas las muestras. La medición de la susceptibilidad de AC mostró una temperatura de transición $T_{c\chi}$ entre 90 y 93 K, la $T_{c\chi}$ mejoró ligeramente a medida que se añadía grafeno. La temperatura de transición de las muestras dopadas con OG no cambió en comparación con el

YBCO puro. Sin embargo, las imágenes de MEB muestran que el dopaje con OG reduce el diámetro medio de los granos, lo que resulta en una mejora (hasta un factor de ~ 2) de la densidad de corriente crítica y de la fuerza de fijación del flujo en presencia de diferentes campos magnéticos aplicados (Falahati, et al., 2019). Además, el inicio de la temperatura de transición superconductora aumenta con el incremento del % en peso de óxido de grafeno y el valor máximo fue de 97,02 K para la muestra de YBCO con 0,8 % en peso de óxido de grafeno. Esto puede atribuirse a la mejora de la interconexión entre los granos superconductores y a la mejora del transporte de la densidad de portadores entre los sitios intergranulares. Como consecuencia del aumento de la fracción de volumen superconductor de las muestras compuestas, la densidad de corriente crítica aumenta al aumentar el porcentaje en peso de óxido de grafeno (Sahoo, et al., 2020).

En los últimos años, la utilización de los superconductores se ha incrementado debido al amplia gama de aplicaciones a gran escala, como líneas de transmisión de energía, electroimanes, transformadores, tecnologías de limpieza de agua, pantallas de blindaje magnético, máquinas rotativas, trenes de levitación magnética, dispositivos electrónicos, limitadores de corriente, imágenes de resonancia magnética MRI, motores eléctricos, magnetometría SQUID, etc. (Udomsamuthirun, et al., 2010), (Kumar, et al., 2017), (Shoushtari, et al., 2018).

Capítulo

1

Fundamentos
Teóricos

*“La obra maestra más fina es la hecha por Dios
según los principios de la mecánica cuántica”*

--Erwin Schrödinger (1887-1961) --

En este capítulo se exponen los conceptos básicos al fenómeno de la superconductividad, así como una breve reseña histórica de su descubrimiento. Se detallan las propiedades, tipos y algunas de las amplias aplicaciones de los materiales superconductores en distintas áreas, como el sector eléctrico, la medicina y el sistema de transporte, entre otros campos. Además, se presentan los fundamentos teóricos sobre sólidos cristalinos, celda unitaria, parámetros cristalográficos e índices de Miller, conceptos esenciales para el estudio de las estructuras cristalinas de los materiales.

1.1 Superconductividad

El descubrimiento de la superconductividad se remonta hacia el año 1911, el físico holandés Heike Kammerlingh Onnes descubrió el efecto denominado superconductividad, encontró que la resistividad del mercurio (Hg) disminuía rápidamente a cero al enfriarse por debajo de los 4.2 K (punto de ebullición del helio líquido) (Baquero, 1997), (Van Delft & Kes, 2010). La superconductividad es una propiedad que presentan algunos metales, aleaciones y compuestos intermetálicos (i.e. cerámicos) en no oponer resistencia al flujo de la corriente eléctrica, este fenómeno ocurre cuando la temperatura desciende por debajo de una cierta temperatura crítica, T_c (Baquero, 1997). En el 1933 los científicos Walter Meissner y Robert Ochsenfeld en 1933,

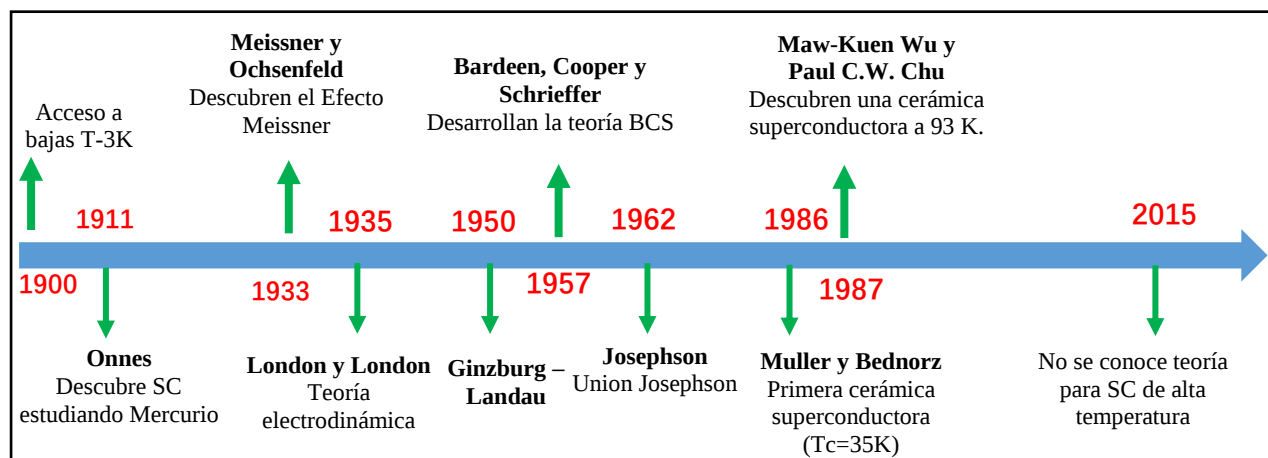
observaron por primera vez el fenómeno del diamagnetismo perfecto, llamado Efecto Meissner (Perez Henriquez, 2011).

Entre otros logros científicos realizados sobre superconductividad se destacan los trabajos efectuados por los hermanos Fritz y Heinz London en 1935, ellos estudiaron las dos propiedades básicas de la superconductividad (expulsión del campo magnético y resistencia cero) en el campo de la electrodinámica. En la década de los 50 Ginzburg y Landau, estudiaron la superconductividad empleando la teoría general de Landau de las transiciones de fase. Posteriormente en el año 1957, Bardeen, Cooper y Schrieffer desarrollaron la teoría BCS, donde los electrones se combinan en pares de Cooper para formar un estado cuántico colectivo macroscópico, este apareamiento se deriva de las vibraciones de los átomos de la red (Van Delft & Kes, 2010), (Luiz, 2011).

En 1960, Giaever observó el efecto túnel en una unión metal-aislante-superconductor, esto fue importante para el desarrollo del microscopio por efecto túnel, esto posibilita obtener imágenes de superficies a nivel atómico. Dos años más tarde, Josephson plantea que los pares de Cooper pueden atravesar por efecto túnel entre dos superconductores incluso en ausencia de una diferencia de potencial dando lugar a una densidad de supercorriente. Bednorz y Müller en 1986 estudiaron el LaSrCuO con una T_c de 36K (Van Delft & Kes, 2010), (Luiz, 2011). Al año siguiente Maw-Kuen Wu y Paul C. W. Chu (Hor et al., 1987) descubrieron una cerámica de óxido de itrio, bario y cobre (conocida como YBaCuO) que era superconductora a 93 K. A partir de ese momento empezó la revolución de los superconductores de alta temperatura, como los cupratos y los superconductores de hierro. En la Figura 4, se presentan las investigaciones más fundamentales en la evolución de los descubrimientos sobre la superconductividad.

Figura 4.

Evolución de los descubrimientos sobre la superconductividad.



Nota. Adaptado de (Luiz, 2011).

1.2 Propiedades de los superconductores

1.2.1 El Efecto Meissner

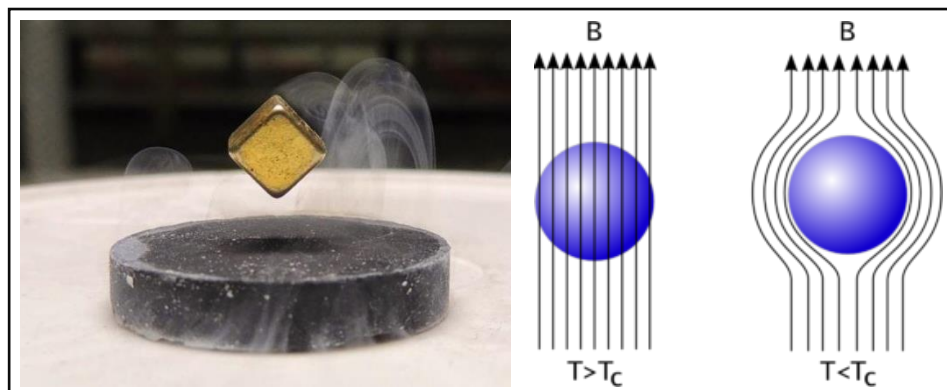
En 1933 fue descubierto el efecto Meissner por Walter Meissner y Robert Ochsenfeld, básicamente consiste en que una muestra expulsa el campo magnético y, como consecuencia, flota sobre un imán, al pasar al estado superconductor. De manera que, si un superconductor se enfría por debajo de su T_c , el campo magnético lo envuelve, pero no penetra en su interior (ver Figura 5). Ahora bien, si el campo magnético es demasiado fuerte, el superconductor regresa a su estado original incluso a temperaturas inferiores a su T_c (Van Delft & Kes, 2010).

1.2.2 La Densidad de Corriente

La densidad de corriente es la cantidad de corriente eléctrica que un material superconductor puede soportar manteniendo una resistencia cero. Si por medio de un superconductor fluye una corriente mayor que la densidad de corriente, entonces este perderá su resistencia nula, y por tanto volverá a tomar sus características originales. La densidad de corriente se mide en amperios por unidad de área (Baquero, 1997).

Figura 5.

Imán levitando sobre una pastilla superconductora y expulsión del campo magnético por debajo de la T_c .



Nota. Tomado de (Van Delft & Kes, 2010)

1.2.3 El Efecto Josephson

En 1962, el físico Brian David Josephson predijo de que una corriente lograra fluir entre dos superconductores separados por una barrera aislante, en ausencia de un voltaje aplicado. Esta predicción teórica de Josephson fue confirmada experimentalmente, el cual consistió en colocar una delgada barrera de óxido entre dos superconductores, y luego juntar sus caras. Cuando la unión de los materiales se expuso a energía, se logró el efecto túnel debido a que los electrones Cooper (los cuales son pares de electrones que transportan los superconductores) lograron atravesar la barrera de óxido (Josephson, 1962).

1.2.4 Resistencia cero

Los materiales superconductores en ciertas condiciones, presentan nula resistencia eléctrica al paso de la corriente eléctrica. Dentro de estas condiciones se encuentran: La temperatura debe permanecer por debajo de un cierto valor crítico denominado temperatura crítica (T_c); la aplicación de la densidad de corriente eléctrica debe ser menor a la densidad de corriente eléctrica crítica (J_c); y el campo magnético que se le llegara a aplicar, no debe exceder al campo magnético crítico (H_c);

Si alguna de estas propiedades supera su correspondiente valor crítico, el material pierde sus propiedades superconductoras (Vélez Fraga, M. 1995).

1.3 Tipos de superconductores

1.3.1 Según su composición química

Los superconductores pueden dividirse en elementos, aleaciones, orgánicos y cerámicas, según su composición química, es decir; de acuerdo al material del que estén hechos.

- **Elementos**, se han descubierto varios elementos superconductores de la tabla periódica. Como expresan los autores (Buzea & Robbie, 2004), (Guo, et al., 2018) se han encontrado treinta y tres elementos superconductores a presión ambiental, tales como: Be, C, Al, Ti, V, Cr, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Ti, Pb, Th, Pa, U y Am. Por medio de la aplicación de presión existen veinticuatro elementos superconductores, entre los cuales se encuentran: Li, B, O, Si, P, S, Ca, Sc, Fe, Ge, As, Se, Br, Sr, Y, Sb, Te, I, Cs, Ba, Bi, Ce, Eu y Lu, como se observan en la Figura 6.
- **Aleaciones**, por ejemplo: la aleación de niobio y titanio (NbTi), el oro y el indio (AuIn) y la aleación compuesta de uranio, rodio y germanio (URhGe), esta última descubierta en el año 2005.
- **Superconductores orgánicos** los cuales están hechos de carbono, específicamente los fullerenos y nanotubos.
- **Cerámicas**, destacándose la familia YBCO, compuesto por óxidos de itrio, bario y cobre y la cerámica de diboruro de magnesio (MgB₂), cuya T_c es 39 K.

Figura 6.

Tabla periódica de elementos superconductores a presión ambiente (resaltados en rojo) y los superconductores a alta presión (resaltados en azul).

Tabla periódica de elementos Superconductores

A presión ambiente

A alta presión

1	H																	2	He																										
3	Li	4	Be																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne														
11	Na	12	Mg																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar														
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr										
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe										
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn										
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Ha	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Uub																						
																		58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
																		90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

Nota. Tomado de (Guo, et al., 2018).

1.3.2 Según comportamiento al campo magnético

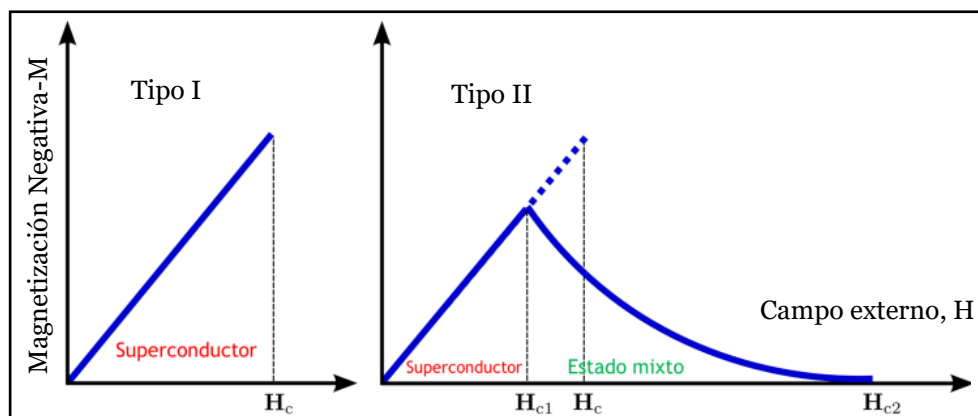
Los superconductores se clasifican, de acuerdo a su comportamiento magnético aplicado, como superconductores de tipo I y de tipo II (Guo, et al., 2018), (Bardeen, et al., 1957).

- Los superconductores de tipo I, expulsan las líneas de campo magnético, hasta que se alcance un valor de campo magnético crítico H_C , que depende de la temperatura. Desde este valor no hay superconductividad y vuelve a estar en un estado normal.
- Los superconductores de tipo II, se encuentran en la fase superconductora hasta un cierto valor llamado campo crítico H_{C1} . Al superar este valor se forma un estado mixto donde ya no se comporta como un material superconductor porque se pierde la propiedad del diamagnetismo formándose vórtices. Al aumentar el campo magnético aparecen más y más vórtices, hasta que

a un cierto H_{C2} se fusionan eliminando la superconductividad y el material pasa al estado normal, como se muestra en la Figura 7.

Figura 7.

Magnetización en función del campo magnético para los dos tipos de materiales superconductores.



Nota. Tomado de (“ NUSGREM - Asociacion Nacional de Estudiantes de Física”)

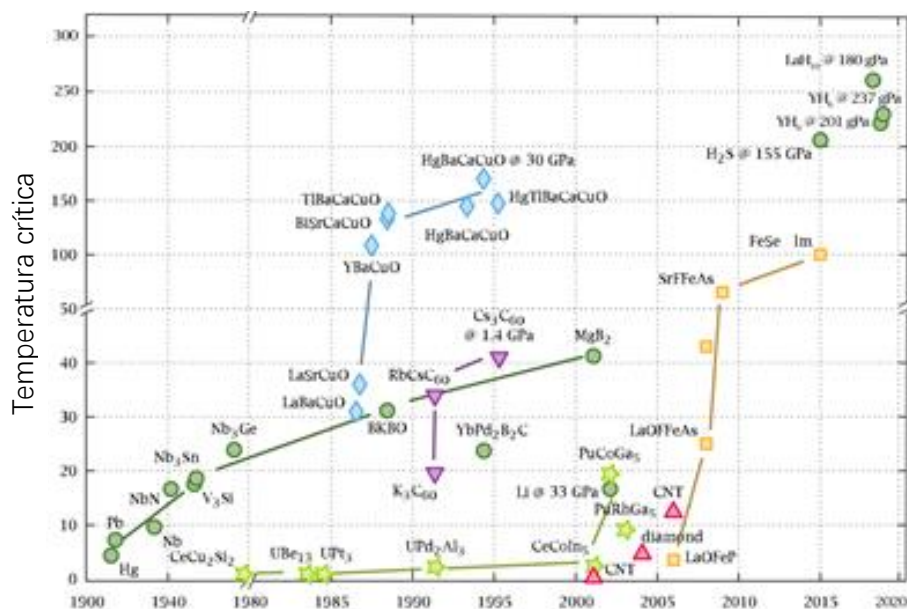
1.3.3 Según la temperatura crítica- T_c

En función de su T_c los materiales superconductores pueden ser clasificados de dos maneras (Bardeen, et al., 1957):

- Superconductores de baja temperatura: se denominan así ya que su temperatura crítica está por debajo de los 77 K, estos son los metales y algunas aleaciones.
- Superconductores de alta temperatura: suelen llamarse así porque su T_c está superior a la temperatura de ebullición del nitrógeno (77 K), dentro de este grupo se encuentran los materiales cerámicos y algunas aleaciones. El motivo por el cual se toma el valor de dicha temperatura está en lo sencillo que resulta enfriar el material por encima de 77 K se usan métodos de enfriado como el nitrógeno líquido.

Figura 8.

Temperatura crítica de diversos materiales superconductores en función de su año de descubrimiento.



Nota. Tomado de (Buzea & Robbie, 2004), (Zhu, 2016).

Año

Podemos observar en la Figura 8 algunos ejemplos de materiales superconductores, su T_c y el año de su descubrimiento. Partiendo del elemento Hg hasta compuestos de alta T_c . Se evidencian elementos superconductores, como: el Pb, Nb, Hg, así como sus compuestos binarios: Nb₃Ge, Nb₃Sn, V₃Si y aleaciones. En ese momento se consideraba que la T_c más alta posible era aproximadamente 25 K. En el 1986 se descubrió un compuesto a base de óxido de cobre, lantano y bario, conocido como LaBaCuO con T_c de 35 K, el cual se considera como punto de partida de los materiales superconductores de alta temperatura. En el 1987 se superó la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) con un compuesto conocido como YBaCuO a base de itrio, bario y cobre. En el 2001 se descubrió el diboruro de magnesio (MgB₂), cuya T_c es 39 K. Entre algunos otros materiales reportados se encuentran los compuestos de hierro y arsénico (FeAs) con T_c de hasta 60 K, los fermiones pesados (UBe₁₃, UPt₃), los bismutatos (BKBO), compuestos de carbono con la molécula C₆₀ (Cs₃C₆₀) y compuestos orgánicos.

1.4 Aplicaciones y usos

Los materiales superconductores tienen numerosas aplicaciones, entre ellas podemos mencionar (Udomsamuthirun, et al., 2010), (Kumar, et al., 2017), (Baquero, 1997), (Perez Henriquez, 2011):

- **Material eléctrico:** Cables de superconductores de alta temperatura, son materiales de transporte de la electricidad que se enfrían con nitrógeno líquido para lograr la propiedad de la superconductividad, lo que les posibilita tener un precio asequible para investigación, proyectos industriales y obras públicas. Con estos cables se están diseñando motores, generadores y transformadores que son mucho más ligeros y pequeños.
- **Medicina:** El desarrollo de la resonancia magnética que se utiliza en investigación, hospitales y centros de diagnóstico. Se aplica en estudios del sistema nervioso central, para la detección de tumores del cerebro o metástasis cerebrales, lesiones o enfermedades de la médula espinal, entre otras. Los magnetoencefalogramas miden la actividad cerebral a través de la detección de los campos magnéticos del cerebro.
- **Sistemas de transporte:** Los superconductores pueden usarse para construir trenes que levitan sobre vías magnéticas, es un sistema de transporte que comprende la suspensión, guía y propulsión de vehículos, empleando imanes para la sustentación y la propulsión a base de levitación magnética.
- **Energía:** Los imanes que se producen con bobinas de cables superconductores (electroimanes superconductores) son importantes en los generadores que transforman energía mecánica en electricidad. La energía eólica es una energía limpia y renovable. El flujo de altas densidades de corriente a través de bobinas de hilo superconductor puede emplearse para generar campos magnéticos intensos que se pueden mantener sin consumo energético. Por lo tanto, los superconductores pueden utilizarse también para almacenar energía.

1.5 Estructura cristalina

Uno de los objetivos específicos del presente trabajo de investigación fue definir la estructura cristalográfica de las muestras sintetizadas, por tal razón es fundamental definir conceptualmente lo que es cristal y estructura cristalina. Un cristal es un conjunto de átomos que se encuentran ordenados de forma periódica en determinados patrones que son repetitivos y se extienden en las tres dimensiones espaciales. La estructura de estos cristales son descritos en función de una red, posee un grupo de átomos denominados base que están unidos a cada punto de la red. Cuando la base se repite en el espacio forma la estructura cristalina (Kittel, 2005).

1.5.1 Celda unitaria

La celda unitaria es el cristal individual formado por la repetición de los ocho átomos de las aristas, estos son compartidos por el átomo de las aristas de cada celda unitaria adyacente. La forma y el tamaño de la celda unitaria depende de los seis parámetros cristalográficos, como son: los parámetros de red (a , b y c) y de los ángulos entre ellos (α , β , γ) como se observa en la Figura 9c, la esquina de la celda es tomada como origen. La celda unitaria geométricamente se representa por medio de un paralelepípedo.

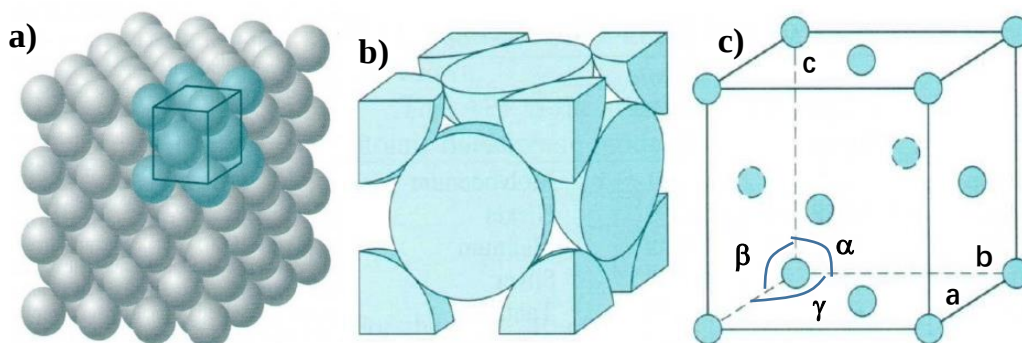
1.5.2 Sistemas cristalinos y Redes de Bravais

En función de los parámetros de red y los ángulos que forman en la celda unitaria, existen siete sistemas cristalinos, estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, monoclinico, triclinico y romboédrico. En 1848 el físico Auguste Bravais descubrió 14 redes en los sistemas cristalinos tridimensionales, las cuales surgen teniendo en cuenta las estructuras primitivas (P) es decir las generadas por los parámetros de cada sistema, y las estructuras centradas

en todas las caras (F) en dos de las caras (A, B o C), en el cuerpo (I) y de las estructura primitiva romboédrica. En la Tabla 1 se ilustran los parámetros de red y los ángulos de cada sistema cristalino junto con las catorce redes de Bravais (Kittel, 2005).

Figura 9.

a) Sólido cristalino, **b)** Celda unitaria representada por esferas rígidas y **c)** Celda unitaria con los parámetros de red (a , b y c) y los ángulos entre ellos (α , β , γ).



Nota: Adaptado de (Kittel, 2005).

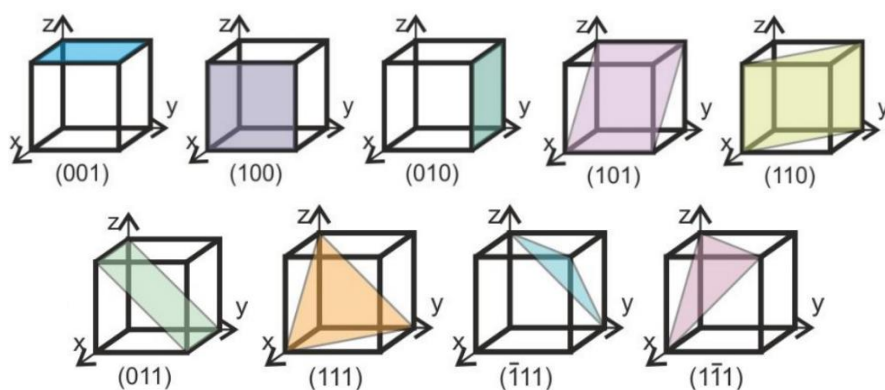
1.5.3 Índices de Miller

Los índices de Miller reciben el nombre en honor al mineralogista William Hallows Miller, estos índices representan una notación cristalográfica que permite describir cualquier dirección o plano espacial para un conjunto de tres números. Para identificar las diferentes direcciones y planos en un cristal se emplean los índices de Miller, los cuales se indican por las letras hkl y van encerrados en paréntesis (hkl). En general, los índices de Miller se utilizan para determinar la ubicación de los átomos en los puntos de la red, las direcciones dentro y fuera de las celdas, también para definir los planos formados por los átomos en una estructura dada. En la Figura 10 se aprecia los índices de Miller para la estructura cúbica (Waeselmann, 2012).

Tabla 1.*Sistemas cristalinos, catorce redes de Bravais y parámetros cristalográficos.*

Sistema cristalino	Parámetros de red y ángulos	P	I	A, B, C	F
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$				
Monoclínico	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$				
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$				
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$				
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $a = b = c$				
Hexagonal	$\alpha \neq \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$				
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$				

Nota. Tomado de Kittel, 2005.

Figura 10.*Índices de Miller para la estructura cúbica.*

Nota: Tomado de Waesermann, N. (2012).

Métodos y Técnicas Experimentales

Capítulo 2

“La única razón para que el tiempo exista es para que no ocurra todo a la vez”

--Albert Einstein (1879 – 1955) --

En este capítulo se describen de manera general algunos principios fundamentales de cada una de las técnicas usadas en la caracterización, incluyendo una breve descripción de los equipos empleados y el proceso de síntesis de las muestras mediante el método de Reacción en estado sólido. Se aborda el análisis de las propiedades estructurales, morfológicas, de composición y eléctricas mediante el uso de técnicas como la Difracción de rayos X (DRX), la Microscopía electrónica de barrido (MEB), la Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) y el método estándar de 4 puntas. De igual forma se presenta los principales conceptos del método Rietveld para el refinamiento y análisis de la estructura cristalina de las muestras.

2.1 Síntesis del material superconductor

2.1.1 Método de reacción en estado sólido

Para la síntesis y obtención del material se emplea el método cerámico o también llamado como método de Reacción en estado sólido (RES) o de sinterización en fase sólida. Este consiste inicialmente en realizar una mezcla homogénea con los reactivos o agentes precursores en su fase sólida, como: óxidos simples, carbonatos e hidróxidos (por lo general en polvo) a partir de los cuales será formado el material, luego reaccionan químicamente a temperaturas que se encuentran entre 800 °C y 1600 °C por tiempos prolongados para lograr la composición final deseada del material (Kang, 2004). Una de las desventajas del método RES es la formación de fases

secundarias en la muestra, pero con la realización de sucesivos tratamientos térmicos, donde se va incrementando la temperatura y con procesos de maceración entre cada tratamiento térmico se logra obtener un material sin impurezas y homogéneo. Es el método más antiguo que se conoce para la síntesis y la preparación de materiales cerámicos densos y sinterizados, y ha sido ampliamente utilizado para la preparación de materiales tipo perovskita (Kang, 2004).

2.1.1.1 Metodología

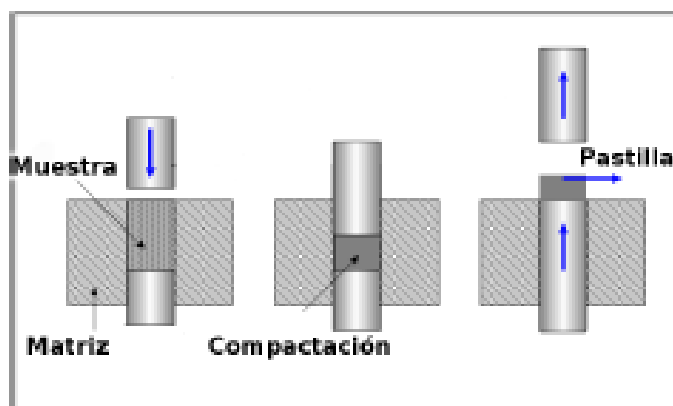
A continuación, se enumeran las etapas para la obtención de las muestras en bloque o pastilla, aplicando el procedimiento experimental del método de reacción en estado sólido (Kang, 2004), (Callister & Rethwisch, 2011) .

- **Secado de los óxidos o agentes precursores:** Inicialmente se secan los óxidos precursores para eliminar cualquier presencia de humedad, algunos materiales tienen la propiedad de absorber humedad al medio que lo rodea, cada tipo de óxido tiene afinidad con la humedad y tiene un porcentaje de peso de agua diferente. Además, la presencia de humedad puede generar cambios en la composición química o fracturas en la muestra a medida que se incrementa la temperatura durante los tratamientos térmicos.
- **Cálculos estequiométricos:** Se calcula la cantidad de cada uno de los óxidos a utilizar, de acuerdo a la ecuación química y la pureza de los mismos. Esto nos permite determinar la cantidad en gramos (g) de cada uno de los agentes precursores para formar determinada cantidad en gramos del material a producir.
- **Pesado:** Se pesan las cantidades calculadas anteriormente en una balanza, sugerimos pesar un poco más al valor calculado por posibles pérdidas en el material, por ejemplo: pequeñas pérdidas durante la compactación para formar la pastilla o en el proceso de maceración parte de la muestra queda adherida al mortero.

- **Maceración:** Se disponen los óxidos pesados en un mortero de ágata y se realiza el proceso de maceración a la mezcla durante dos o tres horas hasta obtener una mezcla homogénea.
- **Compactación del material:** Esta mezcla de polvo obtenida se deposita en una matriz de acero templado y aplicando presión se compacta (ver Figura 11) y finalmente se obtiene la pastilla.

Figura 11.

Formación de la pastilla del material superconductor por compactación.



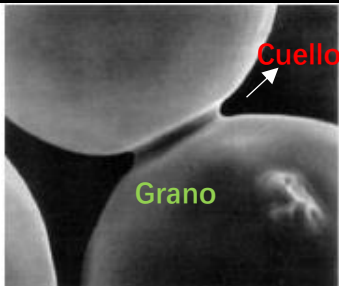
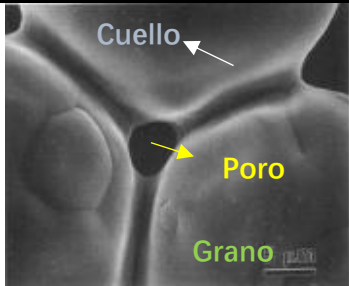
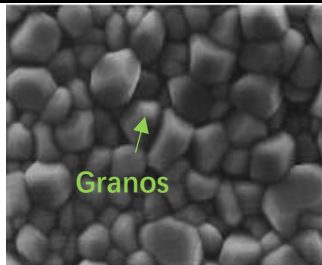
Nota. Tomado de (“Methods of shape forming ceramic powders”)

- **Calcinación:** Durante esta etapa ocurren reacciones químicas entre los reactivos utilizados. En algunas ocasiones se presenta eliminación de una fracción volátil del material, por ejemplo: los carbonatos se transforman en óxidos al ser sometidos a altas temperaturas se descomponen emitiendo el dióxido de carbono, lo que facilita las reacciones posteriores para llegar a la formación de la fase deseada. En esta etapa aún no hay densificación considerable de la muestra, al incrementar la temperatura permite el proceso de difusión entre los óxidos.
- **Sinterización:** Es el proceso mediante el cual pequeñas partículas de un material se unen a muy altas temperaturas por difusión. Esta difusión atómica ocurre entre las superficies de contacto de los pequeños granos de la muestra cuando comienzan a unirse entre sí, y se unen mediante la formación de cuellos, las partículas grandes crecen a expensas de las más

pequeñas a medida que el proceso avanza. El proceso de sinterización consta de tres etapas: inicial, intermedia y final como se observa en la Tabla 2 (Kang, 2004), (Corredor Bohórquez, 2012).

Tabla 2.

Etapas inicial, intermedia y final del proceso de sinterización.

Etapas de sinterización		
Inicial	Intermedia	Final
		
Se inicia la formación de cuellos (puentes o contactos) entre los granos, se unen los polvos sin haber contracción (densificación).	Presenta crecimiento de los cuellos y los poros se separan. Se produce la mayor parte de la densificación, acompañada del crecimiento del grano y frontera de grano.	Los poros se eliminan. Hay densificación total de la muestra. El crecimiento de grano es dominado por la difusión superficial.

Nota. Tomada de (Corredor Bohórquez, 2012)

En la Figura 12, se representa el proceso general de la síntesis por reacción de estado sólido.

Figura 12.

Procedimiento experimental de síntesis por reacción de estado sólido.



Nota. Fuente Autor.

2.1.1.2 Preparación de las muestras

- Se disponen los óxidos en frascos de ámbar que posteriormente se secan durante 12 horas a temperatura de 200 °C en un horno THERMO SCIENTIFIC.
- Se pesan las cantidades estequiométricas en una balanza de alta precisión con exactitud de 4 cifras decimales (10^{-4} g). Se utilizaron los óxidos de Pr_6O_{11} (99,9%), BaO (99,99%), Eu_2O_3 (99,9%), y CuO (99,999%).
- Se mezclan los agentes precursores adicionando 5 ml de acetona (pureza superior al 99,9%) en un mortero de ágata (es una piedra dura y resistente a los reactivos químicos) y se maceran, inicialmente, durante 4 horas con lo que se obtiene un polvo homogéneo, de un solo color y textura definidos.
- Se continúa un proceso de compactación en el cual la mezcla en polvo se introduce dentro de una matriz de acero templado y utilizando una prensa hidráulica se aplicó una fuerza uniaxial 8kN aproximadamente durante 15 a 20 minutos; finalmente se retira la muestra de la matriz en forma de pastilla.
- Se sometieron diferentes tratamientos térmicos tales como, la calcinación a 850 °C con una rapidez en la subida y bajada en la temperatura de 100 °C/h.
- Se sinterizó a 950 °C con una rata de temperatura de 91 °C/h y se realizó el proceso de oxigenación desde los 910 °C hasta los 700 °C con una rapidez en el descenso de la temperatura de 15 °C/h, seguido, se mantuvo a los 700 °C durante 10 horas para continuar con la oxigenación en un descenso de la temperatura a 12.5 °C/h llegando a los 600 °C donde se mantiene durante 8 horas, con el fin de tener un proceso de difusión para lograr el reajuste de la estructura por la inserción del oxígeno. Los registros fotográficos de los procedimientos experimentales se muestran en la Fig. 13.

Figura 13.

Registro fotográfico de los procedimientos experimentales.



Nota. Fuente Autor.

2.2 Caracterización del material

2.2.1 Difracción de rayos X – DRX

En el año 1901, el alemán Rontgen obtuvo el premio Nobel de Física por el descubrimiento de los rayos X. Posteriormente trece años más tarde, Max Von Laue fue galardonado con este mismo premio por sus trabajos sobre la difracción de los rayos X a través de los cristales. Los

rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde los 10nm hasta los 0.01nm, se encuentran entre la luz ultravioleta y los rayos gamma γ del espectro electromagnético (Cullity B.D., 1956). La DRX es una técnica usada para la caracterización de materiales cristalinos, nos permite conocer los parámetros cristalográficos del material, como: la posición que ocupan los átomos (x,y,z), las distancias interatómicas entre ellos, ángulos (α,β,γ), grupo espacial, parámetros de red (a,b,c), volumen de la celda ($\text{\AA}^3$), densidad (g/cm^3), igualmente se emplea para evaluar el tamaño de cristalito. También podemos realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de fases cristalinas (ya que todos los sólidos cristalinos tienen su patrón de difracción característico).

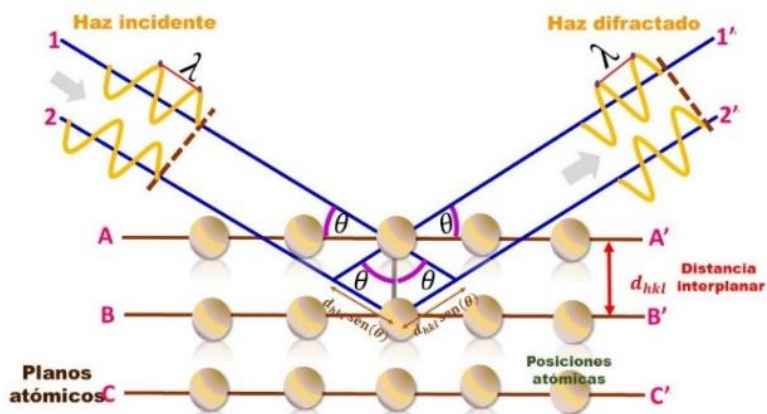
El fundamento de la DRX se basa en hacer incidir un haz monocromático de rayos X, el cual tiene una determinada longitud de onda λ , sobre la superficie de un material cristalino produciendo una difracción que se describe a partir de la Ley de Bragg. En esta se relaciona la longitud de onda del haz incidente de rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia del haz, mediante la siguiente expresión (Waseda, et al., 2011), (Cullity B.D., 1956):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$

donde: n es el orden de la reflexión, λ es la longitud de onda del haz incidente de rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes respecto a la muestra. Una representación de la Ley de Bragg se muestra en la Figura 14. En la Tabla 3 observamos la información más importante obtenida a partir de un difractograma, tales como: la intensidad, la posición y el perfil o forma de los picos. En un diagrama de difracción se representa gráficamente, la información de la intensidad en función del ángulo barrido (2θ) logrando una serie de picos, este es resultado de la interferencia constructiva, a partir de la reflexión en los distintos planos cristalográficos presentes en la red cristalina (Waseda, et al., 2011), (Cullity B.D., 1956)

Figura 14.

Diagrama de la geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X de un conjunto de planos de cristal, (hkl) , con espaciamiento interplanar d .



Nota. Adaptada de (Waseda, et al., 2011)

Tabla 3.

Características principales de un difractograma.

Pico de difracción		
Intensidad	Posición	Perfil o Forma
Depende de la estructura cristalina, preparación de la muestra y de la longitud de onda utilizada.	Depende del arreglo periódico de los átomos y moléculas, longitud de onda utilizada.	Depende de las distorsiones de la red, desordenes, defectos.
Nos permite realizar un análisis cuantitativo, estructura cristalina, parámetros atómicos (x,y,z) , orientación preferencial.	Nos permite realizar un análisis de fase cualitativo, parámetros de red de la celda unitaria (a,b,c) , ángulos (α,β,γ) , estrés residual.	Nos permite calcular el tamaño de cristalito.

Nota. Adaptada de (Cullity B.D., 1956)

Para realizar el proceso de identificación de cada fase cristalina en las muestras sintetizadas, se realiza un análisis comparativo mediante un refinamiento Rietveld, el cual permite ajustar modelos existentes en diferentes bases de datos a los patrones de difracción obtenidos, a través de los programas X'Pert High Score Plus v3.0 (Speakman, 2012) y General Structure Analysis System

(GSAS) (Larson & Von Dreele, 1994) se utilizó la información de la base de datos cristalográfica PDF-2 2004.

Especificaciones técnicas del equipo

Se empleó un Difractómetro de Rayos X (DRX) XPert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1, Modelo 2012 (ver Figura 15), se trabajó con una diferencia de potencial del tubo de 40 kV y una intensidad de corriente 40 mA, con un tamaño de paso de 0.02° en modo continuo, desde 20° hasta 90° (2θ) y con línea monocromática $K\alpha$ del cobre ($\text{Cu-}k_\alpha$ de longitud de onda $1.54\text{\AA}$), las medidas de DRX se realizaron bajo la configuración Bragg-Brentano.

Figura 15.

Difractómetro de Rayos X, XPert PANalytical Empyrean, Universidad de Antioquia -Medellín.



Nota. Tomado de MALVERN PANALYTICAL.

2.2.1.1 Determinación del tamaño de cristalito

La fórmula propuesta por Debye-Scherrer (Langford & Wilson, 1978) nos permite estimar el tamaño de cristalito (τ), a partir del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X, empleando la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

donde; λ : Es la longitud de onda de rayos X utilizada ($\lambda=0.154056\text{nm}$).

β : Es el ancho medio de cada pico del difractograma (FWHM).

θ : Es el ángulo de difracción de Bragg en el pico estudiado.

K: Es un factor adimensional con un valor cercano a la unidad, conocido como la constante de Scherrer, su valor depende la forma del ancho del pico de difracción, la forma del cristalito y la distribución del tamaño de los mismos. K varía desde 0.62 a 2.08, los valores más comunes para K son: 0.94 para el ancho medio (FWHM) de cristales esféricos con simetría cúbica, 0.89 para la amplitud integral de los cristales esféricos sin simetría cúbica y 1, porque 0,94 y 0,89 ambos redondean a 1.

2.2.1.2 Método de refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld fue formulado por Hugo Rietveld en 1969 para materiales cristalinos (Rietveld, 1969). Se ajustan los parámetros estructurales experimentales y teóricos al perfil completo del difractograma, esto se realiza mediante un proceso iterativo por medio de un refinamiento por mínimos cuadrados hasta lograr la convergencia entre los valores teóricos y experimentales. Es necesario conocer previamente o aproximado todas las fases de interés de la estructura cristalina que se muestren en el patrón de difracción del material (Faraldos & Goberna, 2011).

La función a minimizar se denomina Residuo (S_y), producto de la comparación entre el difractograma simulado y el experimental, basándose en un modelo estructural de partida el cual se define como (L. Suescun, 2003):

$$S_y = \sum_i W_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (3)$$

donde, y_{oi} es la intensidad observada (experimental) en el paso i-ésimo del difractograma, y_{ci} es la intensidad calculada en el paso i-ésimo y w_i es el peso asignado a cada una de las intensidades $w_i = 1/y_i$, mientras que la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se va ajustar.

La intensidad calculada (y_{ci}) se determina de la siguiente manera:

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \emptyset(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (4)$$

donde:

S	Factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de radiación, la eficiencia del detector, así como la óptica del equipo.
Σ	La sumatoria se realiza sobre todos los picos que aportan intensidad de difracción en el punto $2\theta_i$.
k	Representa a los índices de Miller h,k,l para una reflexión de Bragg dada.
L_k	Contiene los factores de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.
F_k	Factor de estructura correspondiente para la k-ésima reflexión de Bragg.
$\emptyset$	Función del perfil para la reflexión, donde se pueden tener funciones Gaussiana y Lorentziana o una combinación de ellas (pseudo-Voigt).
$2\theta_i$	Angulo de difracción alrededor de la posición de Bragg teórico $2\theta_k$.
$\emptyset(2\theta_i - 2\theta_k)$	Función que representa la forma del pico.
P_k	Función de orientación preferencial de la muestra.
A	Factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del difractómetro,
y_{bi}	Intensidad de fondo (background) en el difractograma para el paso i-ésimo.

Los criterios de ajuste usados durante el refinamiento son: R-patrón (R_p), R-esperado (R_e), R-patrón pesado (R_{wp}), R-factor de estructura (R_F), Residuo del valor esperado (R_{exp}) y bondad del ajuste (χ^2 o GOF), con estos parámetros se puede verificar si el refinamiento que se está realizando es satisfactorio y se calculan a partir de las siguientes expresiones (L. Suescun, 2003):

- R-patrón o residuo del perfil (**R_p**): evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización, ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo, su valor es siempre bajo, ya que al no estar ponderado suele representar más al *background* (L. Suescun, 2003).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (5)$$

- Residuo del patrón pesado o factor del difractograma ponderado (**R_{wp}**): representa el progreso del refinamiento ya que en el numerador contiene la función residuo, que es el que se está minimizando, nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción (L. Suescun, 2003).

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

- Residuo del valor esperado (**R_{exp}**): muestra la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, siendo N el número de datos observados, P el número de parámetros a refinar y C el número de ecuaciones que restringen el refinamiento (L. Suescun, 2003).

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \quad (7)$$

- Residuo del factor de estructura (**R_F**): Calcula la diferencia entre los factores de estructura F_{hkl} obtenidos y los calculados a partir del modelo estructural refinado (L. Suescun, 2003).

$$R_F = \frac{\sum_i |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(cal)|}{\sum F_{hkl}(obs)} \quad (8)$$

- Bondad del ajuste (**χ^2**): es el cociente entre el residuo del patrón pesado y el valor esperado, el valor matemático ideal es de 1 y el valor experimental que da cuenta de un buen refinamiento

puede estar entre 1.2 y 4.4 dependiendo del tipo de la estructura refinada. Los indicadores más útiles para la evaluación del refinamiento son los valores de residuo χ^2 y R_{WP} , un correcto ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado (L. Suescun, 2003).

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (9)$$

En este trabajo de investigación el refinamiento Rietveld se realizó mediante el uso del programa GSAS (Larson & Von Dreele, 1994), junto con su interfaz gráfica EXPGUI (Toby, 2001), es un programa de acceso libre. Para realizar el refinamiento en GSAS se requieren tres archivos con extensión *.gsas, *.cel y *.prm, estos contienen la información sobre el patrón de difracción experimental y teórico, y los datos experimentales que fueron utilizados en el equipo, tales como: longitud de onda (λ) utilizada, tipo de datos, relación $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, valor de la polarización, etc. A partir de estos archivos se genera el fichero de control (*.EXP) en el cual se almacenan los resultados del proceso iterativo del refinamiento Rietveld. El programa nos entrega los resultados de los parámetros de confiabilidad (R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2) después de cada refinamiento, los cuales nos permiten determinar la calidad del ajuste entre el perfil de intensidad observado y calculado (Suescun, 2003).

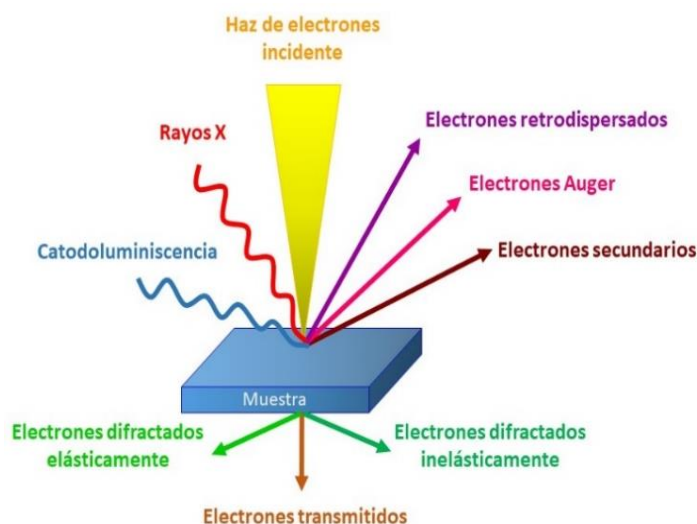
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La técnica de caracterización SEM (Scanning Electron Microscope) o MEB (Microscopía Electrónica de Barrido), nos permite analizar y examinar las características morfológicas de la superficie y la composición química de una muestra específica, esto lo hace a través de la obtención de imágenes que pueden variar entre 10 micras y 10 nanómetros de magnificación. Esta técnica se basa al hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie del material, efectuando un barrido (scanning) sobre esta, la señal es recogida y procesada para generar la imagen. Una imagen MEB

es también llamada micrografía. De la interacción del haz de electrones incidentes con el material se producen principalmente tres tipos de radiación: electrones secundarios, electrones retrodispersados y la emisión de rayos X, como se observa en la Figura 16 (Faraldos & Goberna, 2011), (Callister & Rethwisch, 2011).

Figura 16.

Tipo de radiaciones que se producen de la interacción del haz de electrones con la materia.

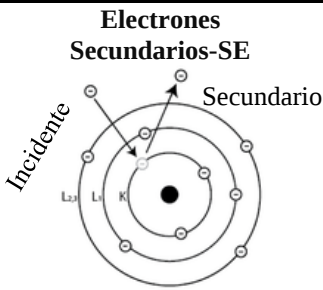
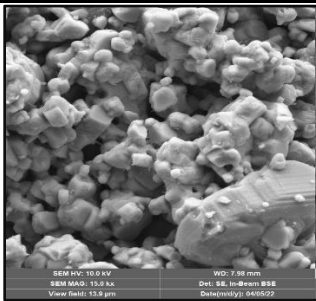
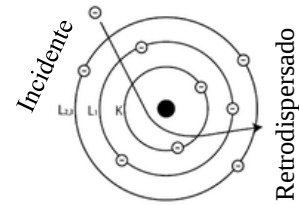
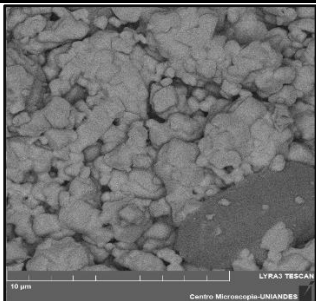
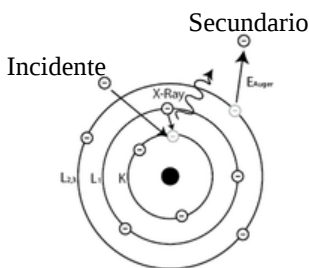
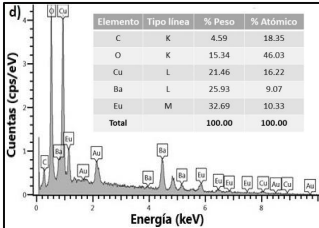


Nota. Adaptado de (Faraldos & Goberna, 2011).

La emisión de electrones secundarios se produce cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, están caracterizados por una energía baja del orden de los 20-50eV, se usan para obtener imágenes de máxima resolución de la morfología superficial del material. La energía de los electrones retrodispersados (cercanas a la del haz incidente) nos proporcionan información sobre regiones más profundas del material, se pueden evidenciar zonas de diferentes brillos y contrastes, depende del número atómico de la muestra. Por último, la emisión de los rayos X nos entrega espectros e imágenes, lo que nos permite hacer un análisis semicuantitativo y semicualitativo de la composición elemental de la muestra (Callister & Rethwisch, 2011) como se ilustra en la Tabla 4.

Tabla 4.

Características de los tipos de radiación de la interacción del haz de electrones incidentes con el material: electrones secundarios, electrones retrodispersados y la emisión de rayos X.

TIPO DE EMISIÓN	MICROGRAFÍA	INFORMACIÓN																												
Electrones Secundarios-SE 		Topografía superficial de las muestras. Se puede obtener el tamaño promedio de los granos por medio del programa ImageJ, permite analizar presencia de porosidades, forma de los granos, texturas. Imagen obtenida esta caracterizada por SE de baja energía (<50 eV).																												
Electrones Retrodispersados-BSE 		Nos proporcionan información sobre la distribución de la composición de la superficie de la muestra, por medio del contraste en escala de grises en los granos.																												
Emisión de Rayos X 	 <table><thead><tr><th>Elemento</th><th>Tipo línea</th><th>% Peso</th><th>% Atómico</th></tr></thead><tbody><tr><td>C</td><td>K</td><td>4.59</td><td>18.35</td></tr><tr><td>O</td><td>K</td><td>15.34</td><td>46.03</td></tr><tr><td>Cu</td><td>L</td><td>21.46</td><td>16.22</td></tr><tr><td>Ba</td><td>L</td><td>25.93</td><td>9.07</td></tr><tr><td>Eu</td><td>M</td><td>32.69</td><td>10.33</td></tr><tr><td>Total</td><td></td><td>100.00</td><td>100.00</td></tr></tbody></table>	Elemento	Tipo línea	% Peso	% Atómico	C	K	4.59	18.35	O	K	15.34	46.03	Cu	L	21.46	16.22	Ba	L	25.93	9.07	Eu	M	32.69	10.33	Total		100.00	100.00	Nos permite hacer un análisis de la composición elemental de la muestra, de la concentración porcentual de cada elemento distribuido en una región específica de la muestra.
Elemento	Tipo línea	% Peso	% Atómico																											
C	K	4.59	18.35																											
O	K	15.34	46.03																											
Cu	L	21.46	16.22																											
Ba	L	25.93	9.07																											
Eu	M	32.69	10.33																											
Total		100.00	100.00																											

Nota: Adaptado de (Cuervo Farfán, J.A., 2021).

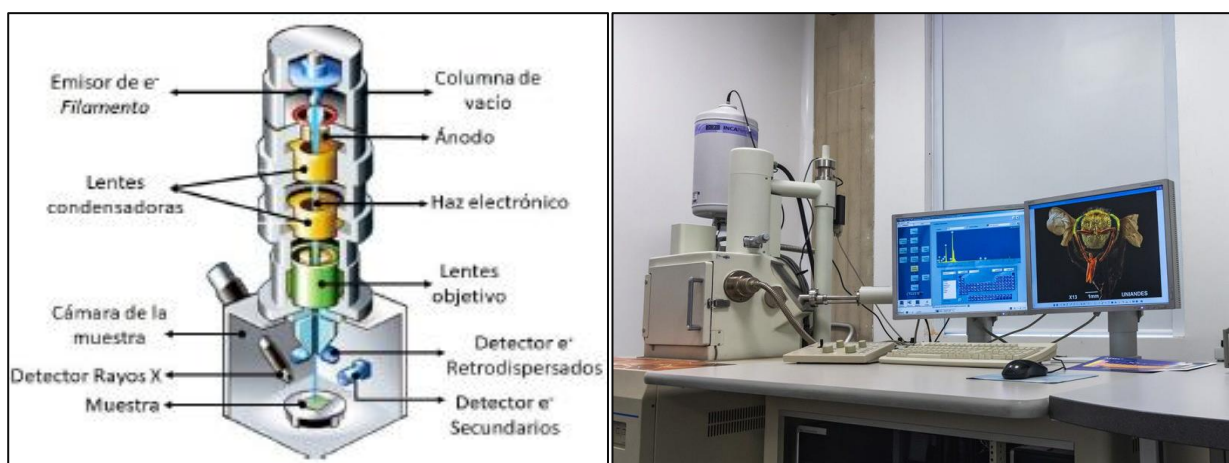
Especificaciones técnicas del equipo

El microscopio electrónico de barrido (MEB) utilizado en este trabajo es un JEOL, modelo JSM 6490-LV, el cual opera con un filamento de Tungsteno a voltajes de aceleración de electrones desde 100V hasta 30kV de la Universidad de los Andes, Bogotá D.C. (ver Figura 17). En términos generales, la configuración básica del MEB consta de un sistema de emisión conformado por un cañón, este va su vez está compuesto por un filamento de tungsteno, que produce el haz de

electrones. Dos lentes condensadoras que reducen el tamaño del haz, una tercera que lo focaliza, un sistema de deflexión que produce el barrido (scanning) y un sistema de detección que permite generar la imagen, también hay una plataforma que hace posible girar la muestra de 0° a 360° e inclinarla entre 0° y 90° (Faraldos & Goberna, 2011).

Figura 17.

a) Esquema del MEB indicando sus componentes principales. **b)** Foto Microscopio electrónico de barrido, Universidad de los Andes -Bogotá D.C.



Nota. Adaptado de (Faraldos & Goberna, 2011).

2.2.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El equipo utilizado para realizar la EDS está incorporado en el equipo de la MEB. La técnica de EDS utiliza los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie de la muestra por el que pasa el haz de electrones, con base en ello se puede realizar un análisis elemental de la muestra específica. La EDS es característica de cada elemento químico, brinda información semicualitativa y semicuantitativa de las áreas o puntos seleccionados en la superficie de la muestra. El análisis semicualitativo conlleva la identificación de las líneas del espectro de rayos X, estas son identificables mediante tablas de energía y el análisis semicuantitativo consiste en la

estimación de las concentraciones de los elementos presentes en el material (Faraldos & Goberna, 2011) , (Callister & Rethwisch, 2011).

2.2.4 Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas de las muestras son estudiadas por medio de un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS), este es un equipo muy versátil que permite realizar diversas tipos de medidas de propiedades, como: medición térmica, magnetometría y transporte eléctrico, a un rango de temperatura de 2 a 400 K.

Figura 18.

Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS).



Nota. Tomado de INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY EIRL

Capítulo 3 Resultados y Discusión

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: también es un niño colocado ante fenómenos naturales que lo impresionan como un cuento de hadas.”

---Marie Curie (1867-1934) --

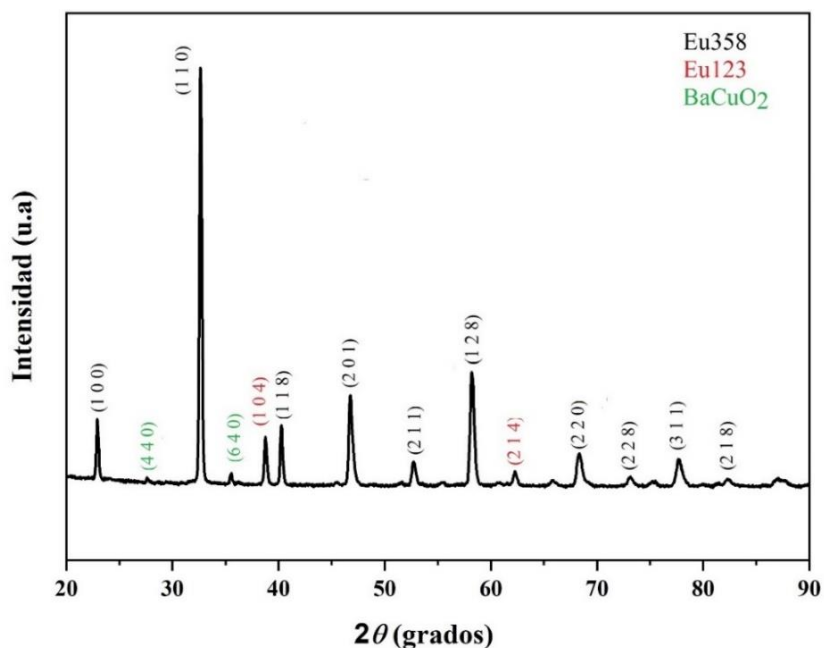
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y la discusión referente a la estructura, morfología, composición y análisis eléctrico de las muestras sintetizadas por el método de reacción en estado sólido. Se presentan los patrones de difracción, los parámetros cristalográficos y los parámetros de confianza obtenidos del refinamiento Rietveld, junto con las estructuras cristalinas construidas en el programa VESTA. Por último, se plantea el medidor de resistividad por la técnica de cuatro puntas.

3.1 Caracterización estructural –Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 19 muestra el difractograma obtenido de la muestra $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ sintetizada, la cual muestra un alto grado de cristalinidad y señales bien definidas. La identificación de fases se realizó empleando el programa X'Pert® High Score empleando la base de datos PDF-2 2004 y realizando un análisis comparativo con trabajos obtenidos por otros autores (Landínez et al., 2012) (Guerrero, et al., 2021). El análisis realizado permitió identificar la presencia de tres fases cristalinas: como fase principal $\text{EuBa}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (Eu358) de estructura ortorrómbica de grupo espacial $Pmm2$ (#25), que se caracteriza por ser superconductora, fases secundarias de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ (Eu123) de estructura cristalina tetragonal (fase no superconductora), grupo espacial $P4/mmm$ (#123) y BaCuO_2 de estructura cristalina cubica, grupo espacial $Im-3m$ (#229).

Figura 19.

Patrón DRX del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ obtenido por reacción en estado sólido.



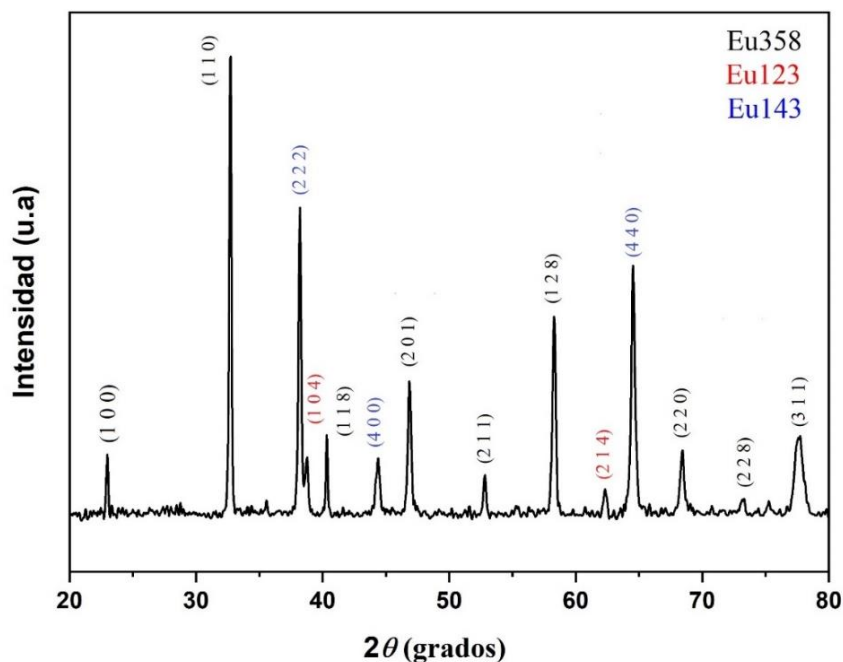
Nota. Fuente Autor.

La Figura 20, muestra el difractograma de $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ con 0.1% de óxido de grafeno donde el análisis permitió identificar como fase principal $\text{EuBa}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (Eu358) de estructura ortorrómbica de grupo espacial $Pmm2$ (#25), como fase secundaria $\text{EuBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Eu143) de estructura cubica y grupo espacial $P23$ (#195) y como fase minoritaria $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ (Eu123) de estructura cristalina tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ (#123). La presencia de la fase Eu143 ya ha sido previamente reportada para materiales superconductores (Gadzhimagomedov, et al., 2021), sin embargo, debido a que los tratamientos térmicos en la síntesis fueron los mismos para ambas muestras, la presencia de esta fase es atribuida al óxido de grafeno, el cual disminuyo los procesos de difusión y origino la formación de la fase mayoritaria de Eu143, que evito la obtención de la fase ortorrómbica Eu358 deseada. Adicionalmente, en el difractograma no se evidencia la

presencia de fase de óxido de grafeno debido al bajo porcentaje en que se encontraba en la muestra (0.1%) el cual no es suficiente para ser detectado por difracción de rayos X.

Figura 20.

Patrón DRX del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ con 0.1% de óxido de grafeno, obtenido por reacción en estado sólido.



Nota. Fuente Autor.

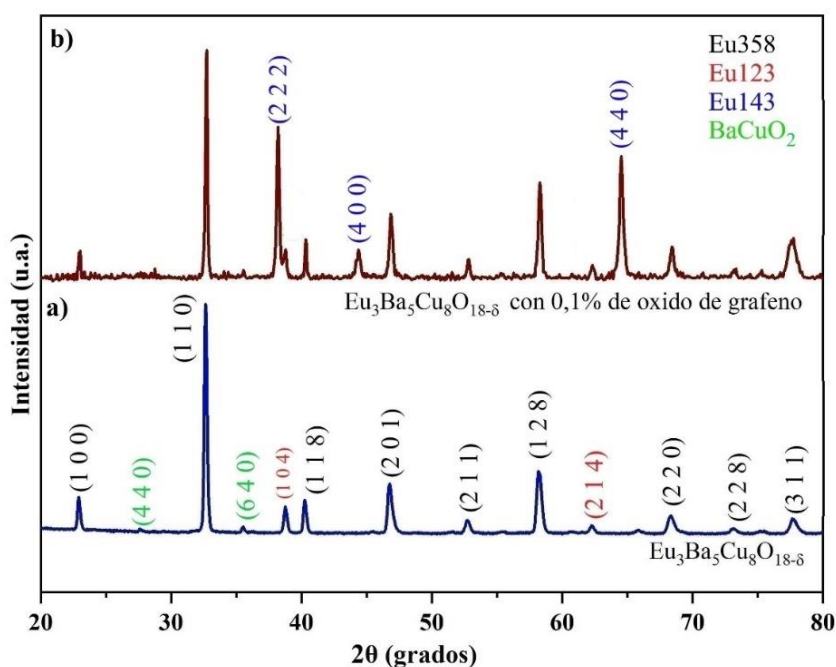
A partir de los difractogramas obtenidos se pudo identificar el tamaño de cristalito para lo cual se empleó la ecuación de Scherrer (ver Ecuación 2), en la cual se determinó los valores de ángulo (θ), longitud de onda de los rayos X (λ), ancho de pico a la altura media (β) de la señal más intensa del difractograma, con una orientación (1 1 0), lo que llevo a determinar un tamaño de 35.9 nm para la muestra de $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ y de 43.4 nm para la muestra $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ con 0.1% de óxido de grafeno.

Al realizar una análisis comparativo (ver Figura 21) se evidencia que la muestra con presencia de fases secundarias en menor proporción y con una mayor cristalinidad es la muestra de $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, por lo cual fue seleccionada para realizar el refinamiento por el método de

Rietveld usando el software GSAS, el cual se muestra es la Figura 22, donde se identifica con x los datos experimentales, la línea roja corresponde al modelo teórico refinado, el fondo se indica mediante una línea verde, la línea azul corresponde a la diferencia entre los difractogramas teórico y experimental, y las posiciones de Bragg de las tres fases identificadas se muestran en barras.

Figura 21.

Difractograma comparativo del patrón de DRX del a) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ y b) $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ con 0.1% de óxido de grafeno obtenido por reacción en estado sólido.



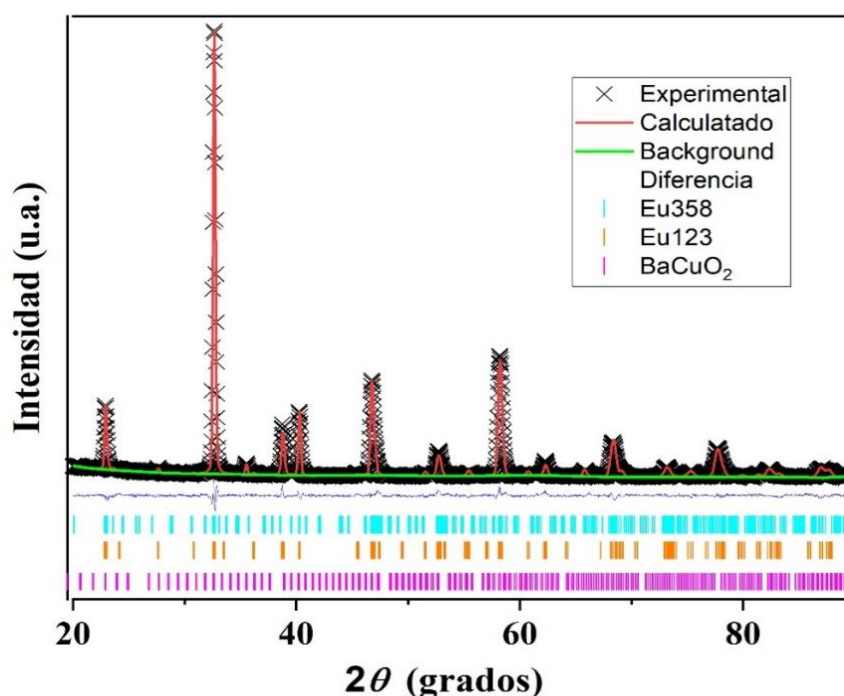
Nota. Fuente Autor.

Los parámetros de la celda obtenidos del refinamiento se presentan en la Tabla 5, donde a , b y c representan los parámetros de la red y los factores de confianza del análisis Rietveld $\chi^2=1.926$ y $R_f(\%)=0.0608$ nos dan información sobre la calidad del procedimiento de refinamiento. Se evidencia la formación mayoritaria de la fase superconductora Eu358 con un porcentaje de 73.08, este porcentaje supera la pureza de 34.96 obtenida por otros autores, empleando el mismo método (Gadzhimagomedov, et al., 2021), (Gaona, et al., 2020). Los resultados obtenidos se asocian al proceso de molturación realizado y la temperatura de 950 °C que favoreció el proceso de difusión

y formación de la fase cristalina deseada. En las Tablas 6, 7, 8 y 9 se presentan las correspondientes posiciones atómicas (x , y , z) y la ocupación de los átomos en la celda unitaria de la fase principal Eu358 y las fases secundarias Eu123, Eu143 y BaCuO₂ respectivamente.

Figura 22.

Patrón DRX del superconductor Eu₃Ba₅Cu₈O_{18-δ} y su respectivo refinamiento Rietveld (programa GSAS).



Nota. Fuente Autor.

Tabla 5.

Parámetros de la celda unitaria y factores de confianza del análisis Rietveld de los datos de DRX del superconductor Eu₃Ba₅Cu₈O_{18-δ}.

Fase	Contenido fase W (%)	Parámetros de la red (Å)			Volumen Celda (Å ³)	Parámetros de Fiabilidad	
		a	b	c		χ ²	Rf(%)
Eu358	73.08	3.889(2)	3.888(1)	30.934(1)	467.89	1.926	0.0608
Eu123	26.51	3.888(1)	3.888(1)	11.607(7)	175.48		
BaCuO ₂	0.41	18.227(1)	18.227(1)	18.227(1)	6055.61		

Nota. Fuente Autor.

Table 6.

Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (Eu358).

Atoms	x	y	z	Occ	U
Eu	0.5000	0.5000	1.0000	1.0000	0.025
Eu	0.5000	0.5000	0.3750	1.0000	0.025
Eu	0.5000	0.5000	0.5000	1.0000	0.025
Ba	0.5000	0.5000	0.1250	1.0000	0.025
Ba	0.5000	0.5000	0.2500	1.0000	0.025
Ba	0.5000	0.5000	0.6250	1.0000	0.025
Ba	0.5000	0.5000	0.7500	1.0000	0.025
Ba	0.5000	0.5000	0.8750	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.0625	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.1875	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.3125	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.4375	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.5625	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.6875	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.8125	1.0000	0.025
Cu	0.0000	0.0000	0.9375	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.0625	1.0000	0.025
O	0.5000	0.0000	0.0625	1.0000	0.025
O	0.0000	0.0000	0.1250	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.1875	1.0000	0.025
O	0.0000	0.0000	0.2500	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.3125	1.0000	0.025
O	0.5000	0.0000	0.3125	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.4375	1.0000	0.025
O	0.5000	0.0000	0.4375	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.5625	1.0000	0.025
O	0.5000	0.0000	0.5625	1.0000	0.025
O	0.0000	0.0000	0.6250	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.6875	1.0000	0.025
O	0.0000	0.0000	0.7500	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.8125	1.0000	0.025
O	0.0000	0.0000	0.8750	1.0000	0.025
O	0.0000	0.5000	0.9375	1.0000	0.025
O	0.5000	0.0000	0.9375	1.0000	0.025

Nota. Fuente Autor.

Table 7.*Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ (Eu123).*

Atom	x	y	z	Occ	U
Eu	0.5000	0.5000	0.5000	1.0000	0.059
Ba	0.5000	0.5000	0.8063	1.0000	0.007
Cu	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.136
Cu	0.0000	0.0000	0.6252	1.0000	0.013
O	0.0000	0.0000	0.8231	1.0000	0.000
O	0.0000	0.5000	0.6014	1.0000	0.000
O	0.0000	0.5000	0.0000	1.0000	0.064

Nota. Fuente Autor.

Table 8.*Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase $\text{EuBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Eu143).*

Atom	x	y	z	Occ	U
Eu	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.000
Ba	0.2555	0.2555	0.2555	1.0000	1.000
Cu	0.5000	0.0000	0.0000	1.0000	1.000
Cu	0.0000	0.5000	0.5000	1.0000	1.000
Cu	0.5000	0.5000	0.5000	1.0000	1.000
O	0.2730	0.0000	0.0000	1.0000	1.000
O	0.2240	0.5000	0.5000	1.0000	1.000
O	0.2580	0.0000	0.5000	0.8080	1.000
O	0.2400	0.5000	0.0000	0.1920	1.000

Nota. Fuente Autor.

Table 9.*Posiciones atómicas y ocupación de los átomos de la fase BaCuO_2 .*

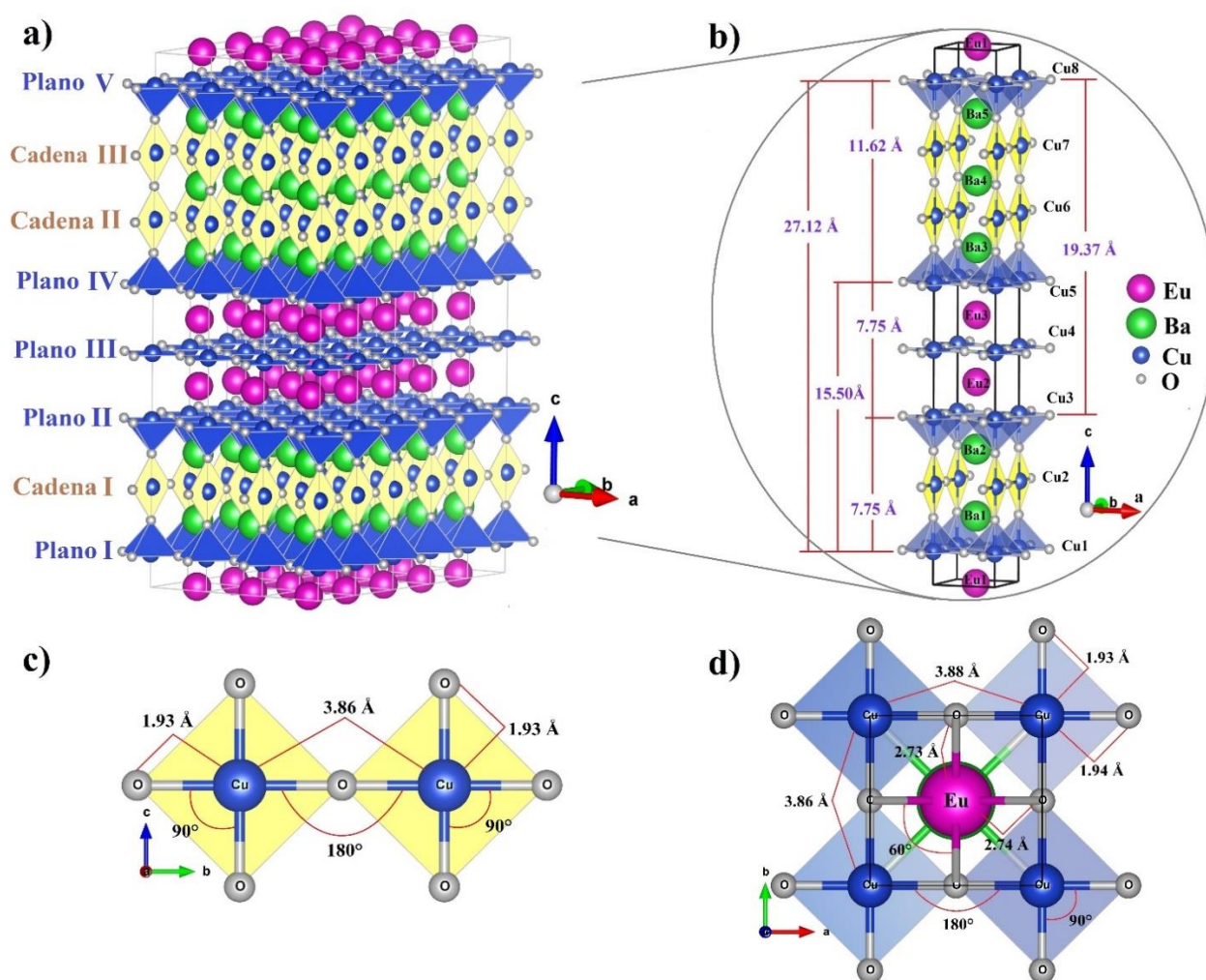
Atom	x	y	z	Occ	U
Ba	0.0000	0.1490	0.3110	1.0000	1.000
Ba	0.3620	0.3620	0.0000	1.0000	1.000
Ba	0.1690	0.1690	0.0000	1.0000	1.000
Ba	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.000
Cu	0.2500	0.1440	0.3560	1.0000	1.000
Cu	0.1350	0.0000	0.1350	1.0000	1.000
Cu	0.2090	0.0000	0.0000	1.0000	1.000
Cu	0.4130	0.0000	0.0000	0.5000	1.000
O	0.0720	0.0720	0.1790	1.0000	1.000
O	0.1450	0.1450	0.3350	1.0000	1.000
O	0.2750	0.2750	0.0820	1.0000	1.000
O	0.2500	0.0000	0.5000	1.0000	1.000
O	0.3140	0.0000	0.0000	1.0000	1.000

O	0.0000	0.0990	0.4350	0.2500	1.000
---	--------	--------	--------	--------	-------

Nota. Fuente Autor.

Figura 23.

a) Estructura cristalina del superconductor $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (Eu358) con cinco planos CuO_2 de I a V y tres cadenas CuO de I a III construidas a partir de los datos refinados de DRX utilizando el software VESTA. **b)** Celda unitaria con los átomos identificados (Eu, Ba, Cu y O), y distancias interatómicas entre los planos CuO_2 . **c)** Representación de las cadenas de CuO vista a lo largo del eje a (plano c - b). Los ángulos y las distancias interatómicas se ejemplifican en **d)** estructura vista a lo largo del eje c (plano b - a).



Nota. Fuente Autor.

Las estructuras cristalinas de cada una de las fases Eu358, Eu123, Eu143 y BaCuO_2 fueron construidas utilizando el programa VESTA (Momma, et al., 2008) a partir de los datos de DRX.

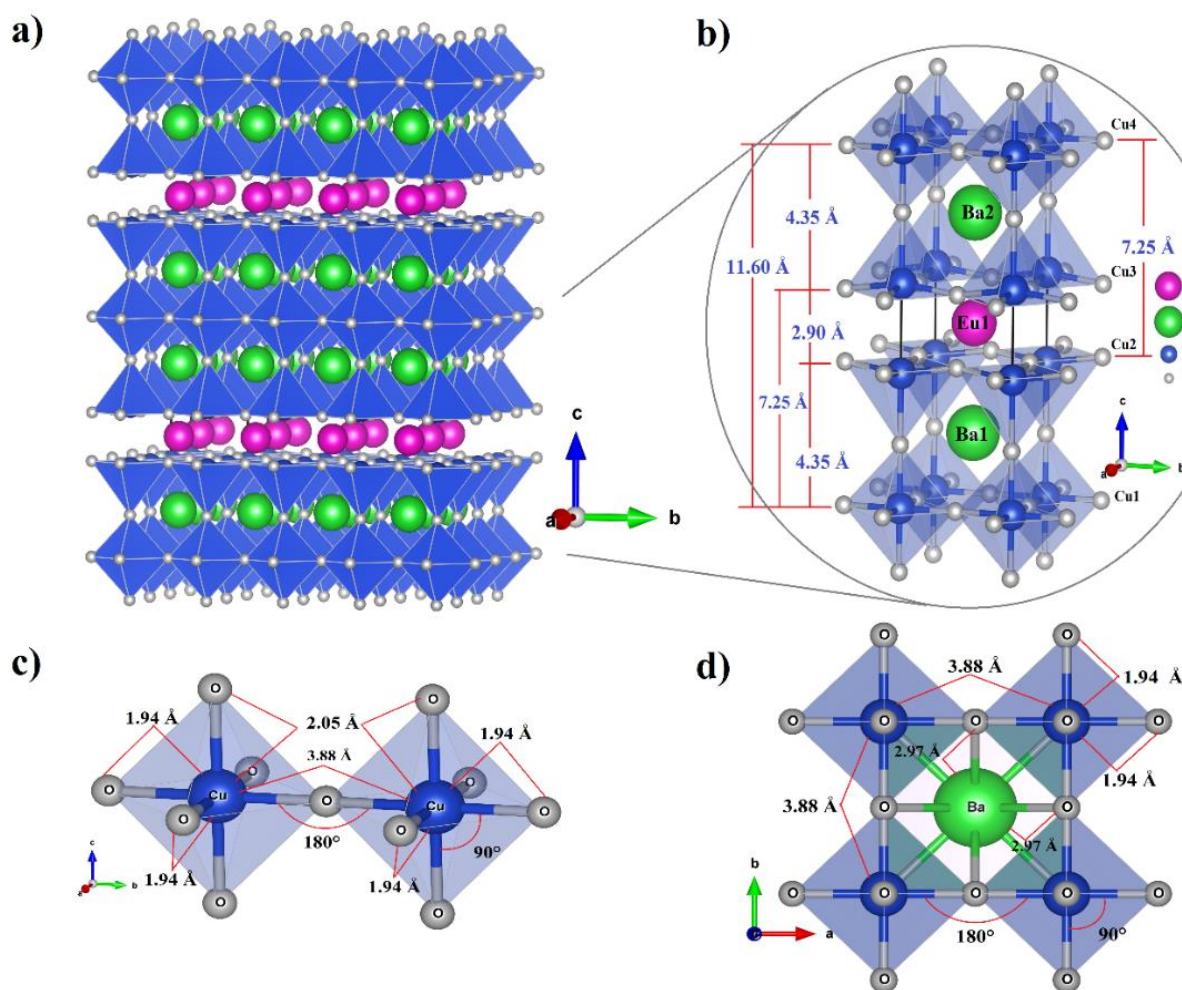
La estructura correspondiente a la fase Eu358, la cual consta cinco planos CuO₂ y tres cadenas CuO que se etiquetan como planos I a V y cadenas I a III como se observan en la Figura 23a. La estructura obtenida es típica de materiales de naturaleza superconductora, en donde los planos permiten la transferencia de los portadores de carga y las cadenas actúan como un depósito de carga (Landínez, et al., 2012), (Gaona, et al., 2020). La celda unitaria (ver Figura 23b) está formada por el catión Eu1 situado entre las celdas del material, los cationes Eu2 y Eu3 se encuentran entre los planos Cu3-O y Cu5-O separados a una distancia de 7.75 Å. Los cationes Ba1 y Ba2 ubicados entre los planos Cu1-O y Cu3-O, separados por una distancia de 7.75 Å. Los cationes Ba3, Ba4 y Ba5 se encuentran entre los planos Cu5-O y Cu8-O, separados por una distancia de 11.62 Å. La cadena Cu2-O ubicada entre los planos Cu1-O y Cu3-O. Las cadenas Cu6-O y Cu7-O situadas a lo largo del eje b cristalográfico entre los planos Cu5-O y Cu8-O. Los planos Cu1-O, Cu3-O, Cu5-O, y Cu8-O se encuentran en coordinación tetraédrica con los átomos de oxígeno, y el plano Cu4-O ubicado entre los cationes de Eu2 y Eu3. Las distancias interatómicas entre los átomos de Cu y O de las cadenas de CuO se sitúan a 1.93 Å, entre los átomos de Cu-Cu ubicados a 3.86 Å en el plano *c-b* como se ilustra en la Figura 23c. La representación de la estructura cristalina del Eu358 en el plano *b-a* con los ángulos de inclinación y distancias interatómicas se ejemplifican en la Figura 23d.

La estructura de la fase Eu123 se muestra en la Figura 24a en el plano *c-b*, el átomo de Eu1 se encuentra entre los planos Cu2-O y Cu3-O separados a una distancia de 2.90 Å, el catión Ba1 se sitúa entre el plano Cu1-O y Cu2-O a una distancia de 4.35 Å y el catión Ba2 localizado entre los planos Cu3-O y Cu4-O separados a una distancia de 4.35 Å. Los planos Cu1-O y Cu4-O se encuentran en coordinación octaédrica con los átomos de oxígeno, y los planos Cu2-O y Cu3-O en coordinación tetraédrica con los átomos de oxígeno como se observa en la celda unitaria de la

Figura 24b. Los respectivos ángulos y distancias interatómicas de los hexaedros en el plano c - b y la estructura cristalina de la fase Eu123 vista desde el plano b - a se visualizan en las Figuras 24c y 24d respectivamente.

Figura 24.

a) Estructura cristalina de la fase $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ (Eu123) construida a partir de los datos refinados de DRX utilizando el software VESTA. **b)** Celda unitaria con los átomos identificados (Eu, Ba, Cu y O), y distancias interatómicas entre los planos CuO_2 . **c)** Representación de los planos de CuO_2 vista a lo largo del eje a (plano c - b). Los ángulos y distancias interatómicas se ejemplifican en **d)** estructura vista a lo largo del eje c (plano b - a).

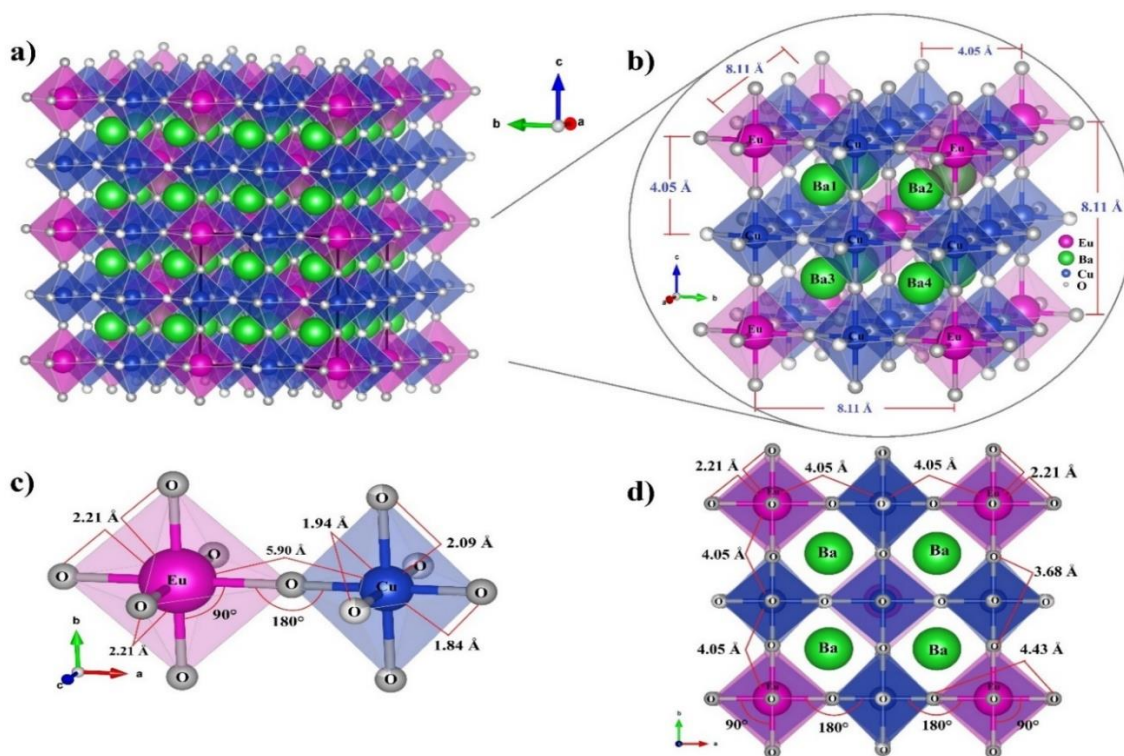


Nota. Fuente Autor.

Se ilustra en la Figura 25a la estructura de la fase Eu143, los átomos de Ba se encuentran en el centro de los octaedros formados los átomos de Eu y Cu y los átomos de O en los vértices como se visualiza en la Figura 25b. Se observan los ángulos y distancias interatómicas de los octaedros y la estructura cristalina de la fase Eu143 a lo largo del eje *c* (plano *b-a*) en las Figuras 25c y 25d respectivamente. La celda unitaria de la fase BaCuO₂ se ilustra en la Figura 26a, los átomos de Ba se encuentran unidos a los aniones de oxígeno y los cationes de Cu están en coordinación pentaédrica con los átomos de oxígenos, los ángulos y las respectivas distancias interatómicas se visualizan en la Figura 26b.

Figura 25.

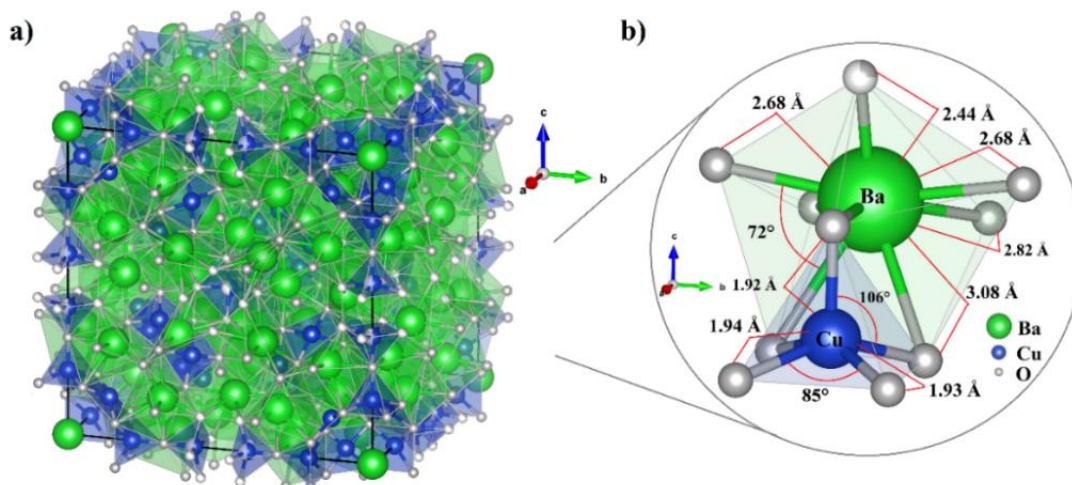
a) Estructura cristalina de la fase $\text{EuBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Eu143) construida en el software VESTA. **b)** Celda unitaria con los átomos identificados (Eu, Ba, Cu y O). **c)** Representación de los poliedros vistos a lo largo del eje *c* (plano *b-a*). Los ángulos y distancias interatómicas se ejemplifican en **d)** estructura vista a lo largo del eje *c* (plano *b-a*).



Nota. Fuente Autor.

Figura 26.

a) Celda unitaria de la fase BaCuO_2 construida a partir de los datos refinados de DRX utilizando el software VESTA. Los ángulos y las distancias interatómicas se ejemplifican en **b)** estructura vista a lo largo del eje *a* (plano *c-b*).



Nota. Fuente Autor.

3.2 Caracterización morfológica y de composición

La caracterización morfológica y de composición elemental de las muestras, se realizó mediante el uso de las técnicas MEB y EDS. En la Figura 27 se ejemplifican las micrografías tomadas a las muestras con magnificaciones de 15000X (escala de 10 μm), con un voltaje de operación de 10 kV, tomadas a partir de electrones secundarios. Estas imágenes permiten estudiar la morfología superficial del material, así como el tamaño de los granos observados durante el tratamiento térmico realizado, con el fin de proporcionar información que relacione el proceso de síntesis con los cambios morfológicos presentes en el mismo. El cálculo del tamaño medio aproximado de grano fue determinado con ayuda del programa ImageJ (Abràmoff, et al., 2004),

tomando las micrografías en diferentes sectores se realizó una estadística del tamaño de grano junto con un ajuste Log. Normal línea sólida (ver Figura 28).

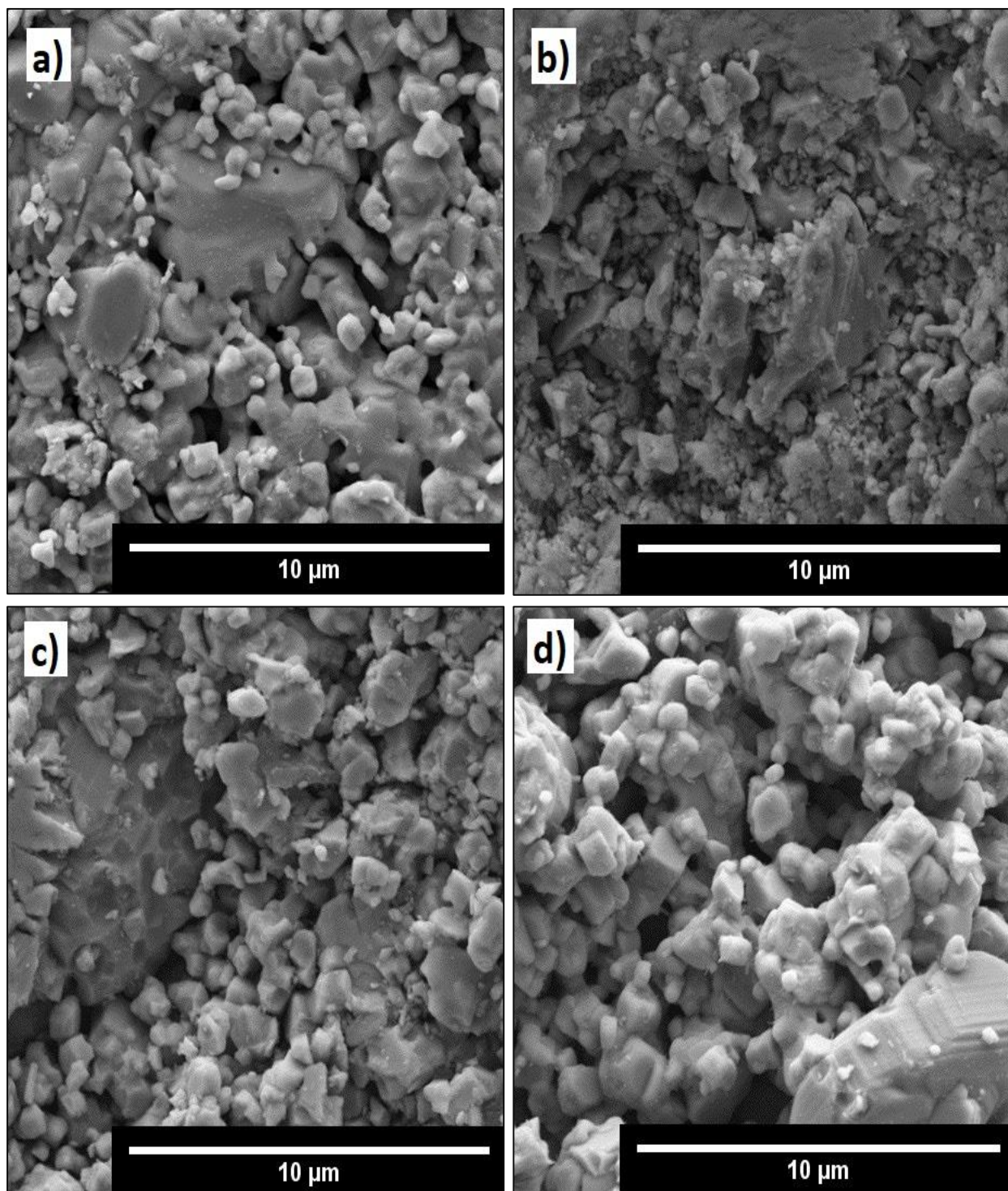
La Figura 27a muestra las imágenes de MEB de $Pr_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ en la que se observa la no uniformidad y su no homogeneidad de los granos, estos se fusionaron creando granos de mayor tamaño, se evidencia la aparición de cuellos, es decir uniones morfológicas entre los granos, hay presencia de porosidades. El tamaño medio aproximado de grano con su respectiva desviación tuvo un valor de $\approx 146.57 \mu m$. Se sustituye la tierra rara Pr por Eu obteniendo el material $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ (ver Figura 27b), esto provocó agregados conformados por granos no uniformes con tamaños promedio de $\approx 97.17 \mu m$. Este material $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ se dopa con 0.05% de OG (ver Figura 27c), se evidencia que la morfología de los granos esta mejor definida con tamaños de grano promedio de $\approx 114.37 \mu m$, hay una disminución de porosidades en la superficie del material. En la Figura 27d el $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$, se dopa con 0.1% de OG, presenta mejores conexiones de los límites de los granos y una mayor homogeneidad con respecto a las tres muestras anteriores, con tamaños de grano promedio de $\approx 141.48 \mu m$.

El grado de porosidad disminuye debido a la inclusión del OG en los granos aumentando la interconexión entre los granos superconductores lo que permite un fácil transporte de la corriente eléctrica (Sahoo, et al., 2020) y aumentado así la densidad (Arais, et al., 2020). Un mayor número de límites de grano implica un mayor número de enlaces débiles y, en consecuencia, menores efectos dimensionales en las propiedades de transporte (Slimani, et al., 2015). Investigaciones (Dadras et. al. 2018) informaron los efectos del dopaje de OG en las propiedades estructurales y superconductoras del sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), donde los resultados mostraron que no

cambia la estructura del compuesto YBCO, ni la ocupación de sitios de Cu (1), Cu (2) y oxígeno, aumenta la temperatura de transición (T_c) y la densidad de corriente crítica (J_c) al doparlo con OG.

Figura 27.

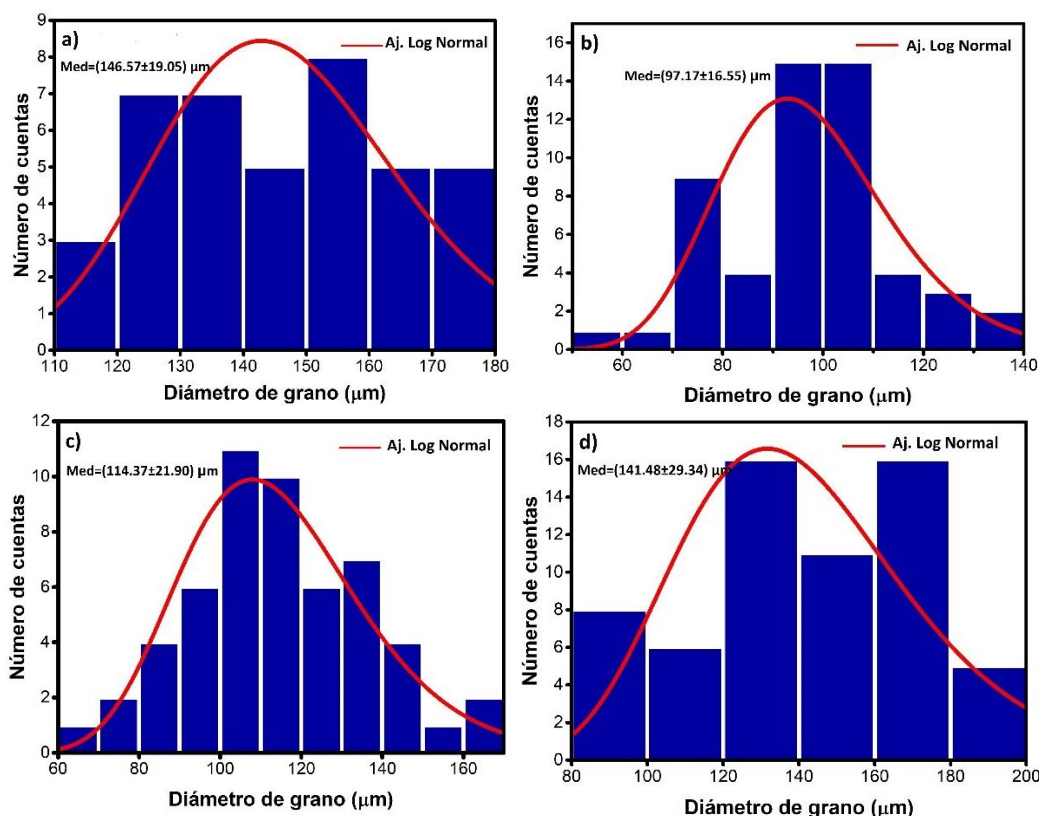
Micrografías de **a)** $\text{Pr}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **b)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **c)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con OG=0.05% y **d)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con OG=0.1%, obtenidas por el método RES (15000x).



Nota. Fuente Autor

Figura 28.

Tamaños promedio de granos obtenidos mediante medición directa de imágenes MEB **a)** $Pr_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$, **b)** $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$, **c)** $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno OG=0.05% y **d)** $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno OG=0.1%, obtenidas por el método de reacción de estado sólido.



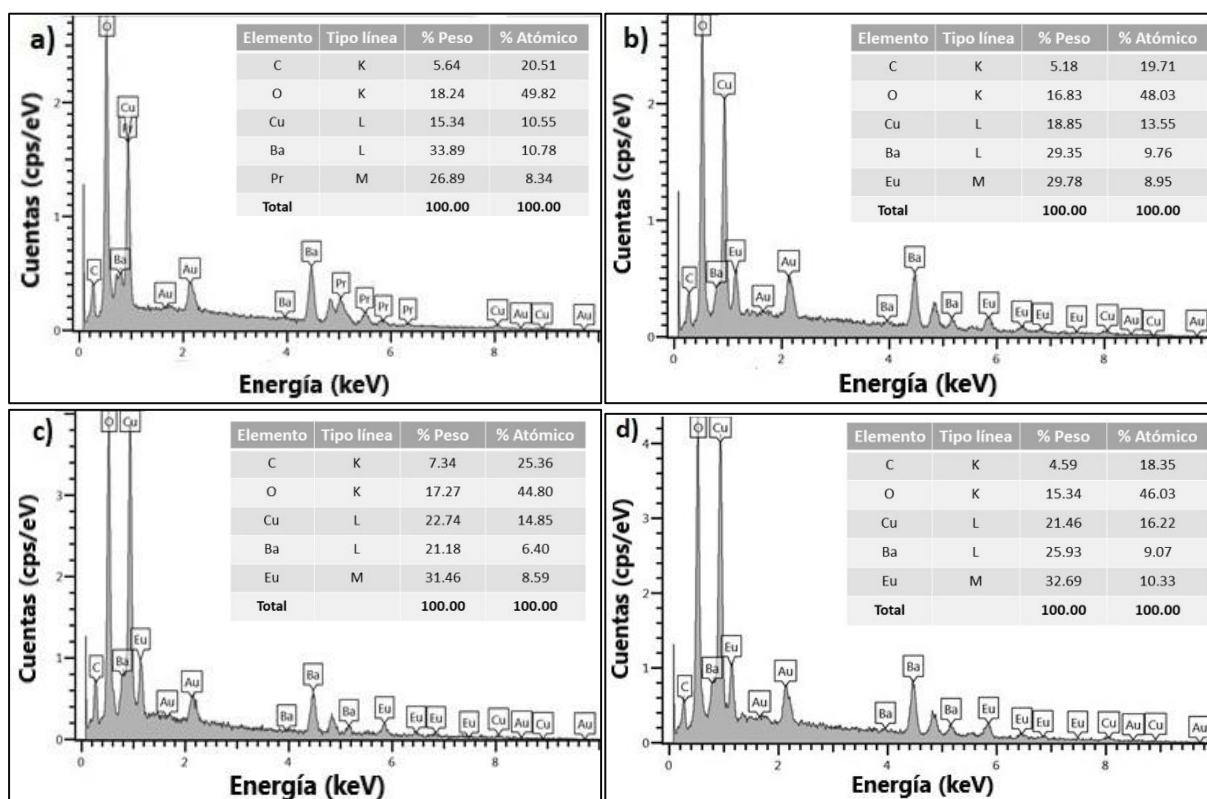
Nota. Fuente Autor.

Con el uso del espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS) acoplado al sistema de MEB, permitió estimar de forma semicuantitativa los valores correspondientes al porcentaje en peso y el porcentaje atómico por elemento presentes en cada una de las muestras como se observa en cada una de las tablas de la Figura 29, se corrobora la no presencia de fases secundarias o impurezas por reacciones térmicas. Estas medidas se efectuaron en diferentes regiones de las

muestras para descartar posibles impurezas dadas por elementos químicos diferentes a los que componen cada material, conforme se ejemplifica en la Figura 29.

Figura 29.

Espectros de EDX del **a)** $\text{Pr}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **b)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$, **c)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno $\text{OG}=0.05\%$ y **d)** $\text{Eu}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ dopado con óxido de grafeno $\text{OG}=0.1\%$, obtenidas por el método RES.



Nota. Fuente Autor.

3.3 Caracterización eléctrica

Para confirmar el carácter superconductor de las muestras sintetizadas, se seleccionó la muestra de Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno y se midió la resistencia en función de la temperatura, en el rango de 0 a 300 K. La resistividad, ρ , indica con que fuerza el material se opone al flujo de corriente eléctrica, esta fue calculada empleando la fórmula 10, donde R es la resistencia

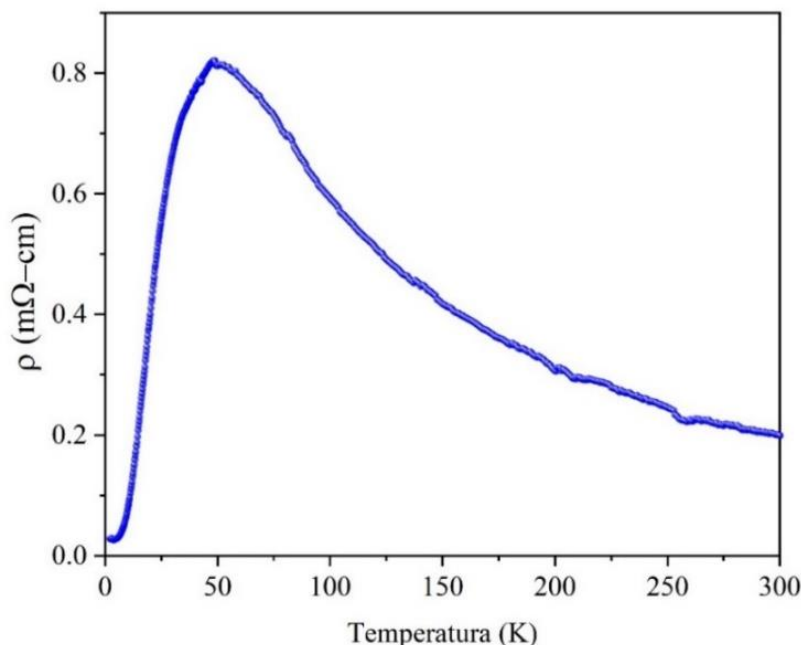
medida en miliohms ($m\Omega$), S es el área transversal medida en metros cuadrados (cm^2) y l la longitud del material medida en metros (cm); tiene unidades de $m\Omega \cdot cm$.

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (10)$$

La Figura 30 muestra resistividad en función de la temperatura de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, donde se evidencia un decaimiento de la resistividad en una temperatura de 49 K, esta es denominada la temperatura crítica (T_c). La muestra presento una temperatura más baja que el superconductor convencional $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ (Aliabadi, et al., 2009), lo cual es atribuido a la diferencia de radios iónicos de la tierra rara, ya que el Eu^{3+} tiene un radio de 1.06 Å y el Y^{3+} de 0.93 Å, un aumento del 13% lleva a una modificación estructural, debido a un aumento de la separación de los planos superconductores, afecta la transferencia interna de cargas entre el CuO_2 planos y depósitos de carga que lleva a la disminución de la T_c (Dias, et al., 2014) lo cual es coherente con otras investigaciones que han demostrado que la T_c es cada vez más alta al acercarse la tierra rara al radio iónico del itrio (Abdulrahman & Ibrahim, 2019).

Figura 30.

Resistividad en función de la temperatura de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno.



Nota. Fuente Autor.

3.4 Medidor de resistividad por la técnica de cuatro puntas

Los recientes avances por el uso de materiales superconductores para la fabricación de dispositivos y otras aplicaciones de ingeniería avanzada ha llevado a la necesidad de técnicas de inspección capaces de detectar anomalías eléctricas y térmicas inusuales en estos compuestos. Las recientes mejoras tecnológicas en los instrumentos de medición y la tecnología han abierto el camino para nuevas aplicaciones metodológicas y han dado lugar a nuevos descubrimientos en el campo de la ciencia de los materiales. La determinación de la resistencia eléctrica dependiente de la temperatura es una herramienta muy importante para explicar la naturaleza del estado fundamental, los diagramas de fase, las propiedades eléctricas, electrónicas y magnéticas y las

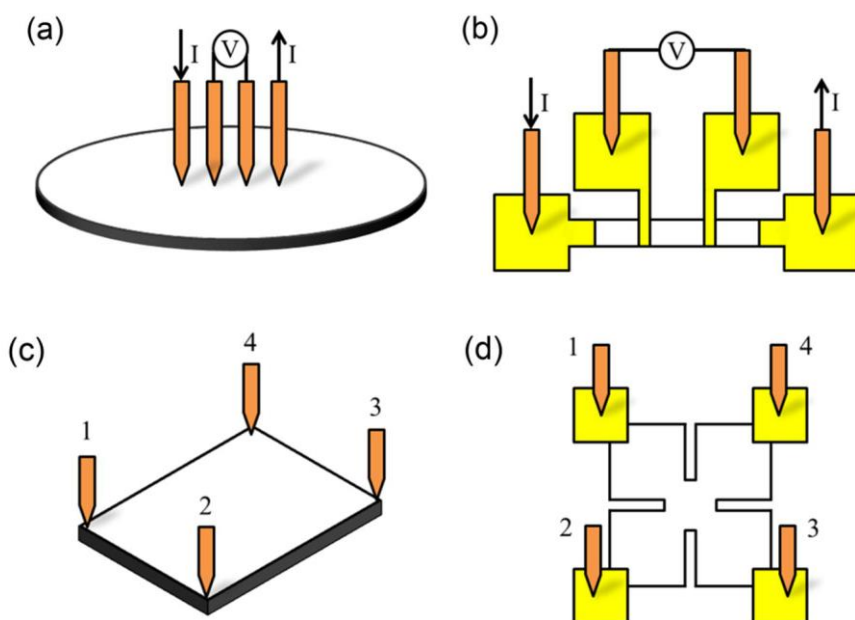
inestabilidades observadas en los materiales estudiados para este tipo de desarrollos. En el presente trabajo se describen las técnicas que predominan en la medición de resistividad de muestras sólidas.

La forma más sencilla de medir la conductividad eléctrica es enviar una corriente constante a través de dos sondas eléctricas y detectar el voltaje a través de las sondas. Sin embargo, este método de dos sondas adquiere la resistencia total del circuito, incluida la resistencia de contacto, la resistencia de la sonda y las resistencias de dispersión debajo de las sondas; por lo tanto, el análisis para aislar la resistencia de la muestra es muy difícil.

El método de sonda de cuatro puntos ha demostrado ser una herramienta conveniente para la medición de resistividad de muestras de tamaño pequeño. Este método es aplicable cuando la distancia entre las sondas es pequeña en comparación con las dimensiones más pequeñas de la muestra, y siempre que ninguna de las sondas esté demasiado cerca de un borde de la muestra. Este método utiliza un par de sondas separadas para detectar el voltaje con un voltímetro de alta impedancia, de modo que las resistencias parásitas son insignificantes ya que casi no fluye corriente a lo largo de los pares de sondas de voltaje. Para muestras gruesas a granel, se pueden usar láminas de metal o indio soldado en los dos lados de la muestra para garantizar un flujo de corriente uniforme a lo largo de la muestra y las dos sondas de voltaje colocadas en la superficie de la muestra con una distancia conocida entre ellas a lo largo de la dirección de la corriente. Sin embargo, para la geometría del material sintetizado, las sondas no se pueden colocar de esta manera.

Figura 31.

Varias configuraciones de cuatro sondas para medir la conductividad eléctrica de materiales (a) una sonda colineal convencional de cuatro puntos para una muestra grande, (b) una película delgada en forma de barra con cuatro sondas, (c) una geometría de sonda convencional (vdP), y (d) una geometría vdP de hoja de trébol.



Nota. Tomado de (Bahk, et al., 2013)

El método de van der Pauw (vdP) es un enfoque de cuatro sondas muy útil para determinar la resistividad de muestras de pastilla de forma arbitraria. En el método vdP, todas las sondas deben colocarse en el perímetro de la muestra como se muestra en la Fig. 31 I, no necesariamente en las esquinas, sino en cualquier parte del perímetro. Por lo general, se solda una pequeña cantidad de indio en cada punta de la sonda para formar un buen contacto entre la punta de la sonda y la muestra, o se puede modelar un contacto de oro mediante procesamiento litográfico. No existe un requisito de geometría para el método vdP excepto que el tamaño de los contactos debe ser mucho más pequeño que el tamaño de la muestra. Generalmente se usan muestras cuadradas de alrededor de 1 x 1 cm y la misma muestra se puede usar para mediciones de efecto Hall. El efecto hall es una producción de una diferencia de voltaje a través de un conductor que se transfiere tanto a una

corriente eléctrica en el conductor como un campo magnético aplicado perpendicular a la corriente. Cuando el campo magnético se aplica perpendicular al flujo de corriente a través de un semiconductor la combinación de la corriente y el imán aplicado induce un voltaje, el voltaje hall.

Existen dos tipos de geometría de muestra que se usan en la medición del efecto hall, Van der Pauw y hall barra. Una barra hall es el método original para medir de manera confiable el voltaje hall y los parámetros derivados, el inconveniente de la geometría de la muestra de la barra hall es que la estructura puede ser difícil de fabricar con precisión y consistencia.

La geometría de muestra más común de Van der Pauw ofrece puntos de contacto con mayor flexibilidad que una barra de hall siempre que la fabricación sea cuidadosa, consistente y se haga un buen contacto con la muestra, las mediciones obtenidas con este tipo de muestra son de alta calidad. El voltaje hall es diagonalmente transversal al flujo de corriente para estos fines.

Es por esto que el método más eficiente para la medir la resistividad del material, es el de Van der Pauw, siendo la resistividad una propiedad del material que no depende del tamaño o la forma específica, sin embargo, no se puede medir directamente por lo cual se puede calcular conociendo el espesor de la muestra y midiendo la resistencia múltiple, valores tomados de manera prescrita en el diagrama teniendo en cuenta que tiene cuatro puntos de contacto donde se conectan los cables eléctricos

Una medida de conductividad eléctrica por el método vdP consta de dos medidas de resistencia: $R_{vertical}$ y $R_{horizontal}$. Para una dirección de corriente, por ejemplo, del contacto 1 al 2 en la Fig. 31I y (d), el voltaje se mide entre 3 y 4 para obtener la primera resistencia: $R_{12,34}=V_{34}/I_{12}$. Para ayudar a garantizar la precisión de la medición, los conjuntos de contactos se cambian en términos de corriente aplicada y voltaje medido para obtener $R_{34,12}=V_{12}/I_{34}$. Estas dos resistencias deben ser idénticas según el teorema de reciprocidad, pero el tamaño finito de los

contactos y las diferentes posiciones de la sonda pueden provocar una discrepancia entre ellos. Los resultados se promedian para reducir estas variaciones en la determinación de R_{vertical} . R_{hora} se obtiene de manera similar. Se envía una corriente desde el contacto 1 al otro contacto adyacente, 4, y se mide el voltaje entre 2 y 3 para ganar $R_{14,23}=V_{23}/I_{14}$. Y otra vez, $R_{23,14}=V_{14}/I_{23}$ también se adquiere. R_{hora} es el promedio de $R_{14,23}$ y $R_{23,14}$. A veces es deseable invertir la polaridad de la corriente y/o medir varios voltajes generados a partir de magnitudes variables de corriente para eliminar los voltajes parásitos que pueden estar presentes durante la medición. Combinando estas dos resistencias en la fórmula vdP, se puede calcular la conductividad eléctrica, σ , de la muestra por:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{(R_{\text{ver}} + R_{\text{hor}})}{2} f\left(\frac{R_{\text{ver}}}{R_{\text{hor}}}\right) \quad (11)$$

donde f es función de la relación de resistencia, $r_{\text{vdP}} = R_{\text{vertical}}/R_{\text{horizontal}}$

La derivación de las fórmulas para la conductividad eléctrica y las mediciones del efecto Hall desarrolladas por van der Pauw en 1958 supone que los cuatro contactos son infinitesimalmente pequeños, contactos puntuales ubicados en el perímetro de la muestra. En realidad, los tamaños de contacto no son despreciablemente pequeños, por lo que siempre hay una cierta cantidad de error en las mediciones de vdP. Calculó el error en geometrías específicas con un tamaño de contacto finito y señaló que, con una forma de hoja de trébol como se muestra en la Fig. 31(d), se puede reducir drásticamente el error de medición. Esto se debe a que la mayor parte de la corriente que fluye de un contacto a un contacto adyacente pasa por el área del cuello angosto en el medio de la geometría y solo una pequeña porción de la corriente aparece en lo profundo de las otras hojas de trébol donde se mide el voltaje.

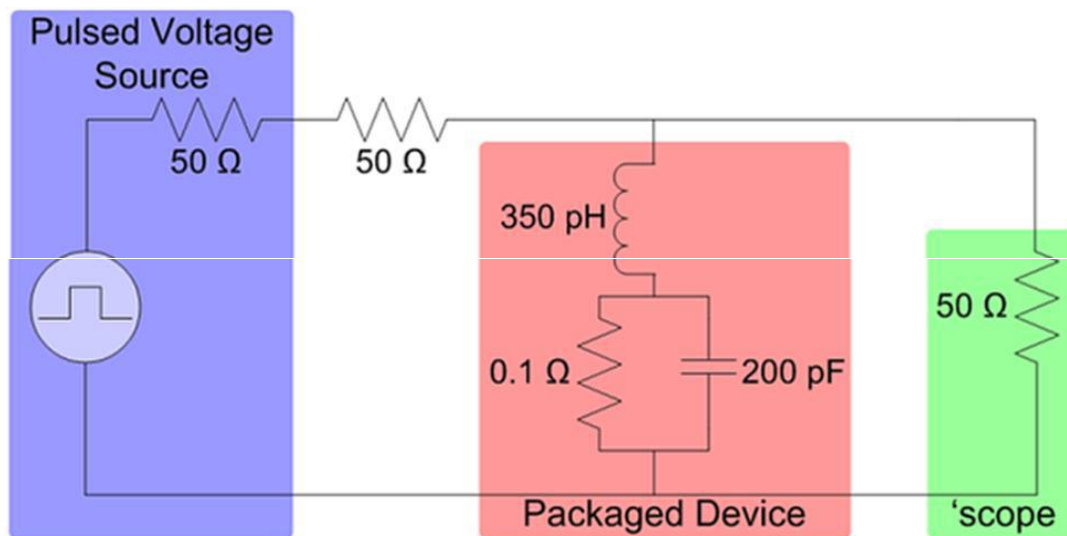
Esto indica que la medición de voltaje en la geometría de hoja de trébol cuadrada puede ser consistente y precisa incluso con tamaños de contacto relativamente grandes presentes, con un

diámetro del área central tan pequeño como una cuarta parte del tamaño total de la muestra, puede proporcionar una medición precisa de la conductividad eléctrica con un error inferior al 0.2 % para un tamaño de contacto que es una décima parte del tamaño de la muestra. Las almohadillas de contacto también se pueden hacer grandes en este caso. El área superpuesta entre la almohadilla de contacto y la película delgada estampada es el tamaño real del contacto; que determina el error de medida.

Para medir el efecto hall en un material, se debe determinar la resistividad del material usando una serie de mediciones de resistencia seguidas de una medición del efecto hall que luego se utiliza junto con la medición de resistividad para calcular el tipo de portador de movilidad y la concentración del portador, es así como se puede derivar las propiedades del material más interesantes y valiosas en la clasificación de la idoneidad de un material. Se requiere de una fuente de corriente capaz de proporcionar corrientes entre 100 mA y 10 pA, un voltímetro capaz de medir los voltajes resultantes un medidor de corriente capaz de medir la corriente proporcionada a través de la muestra para asegurar que la corriente suministrada sea precisa, adicional se aplica un campo magnético, dado a que a mayor campo magnético mayor voltaje hall (Bahk, et al., 2013).

Figura 32.

Diagrama experimental de la configuración de muestra.



Nota. Tomado de (Bahk, et al., 2013)

Pulse Voltage Source (Generador de Funciones) es un instrumento que permite la detección de impulsos termoeléctricos rápidos, con una resolución temporal de 100 ns. Se mantiene una impedancia de $50\ \Omega$ en todo el circuito para reducir el ruido cuando se apaga el dispositivo.

Packaged Device (Dispositivo Material): incluye los valores de la inductancia, el capacitor y la resistencia. Adicional se utiliza una resistencia en serie de $50\ \Omega$ para igualar la resistencia del dispositivo, que normalmente es del orden de $m\Omega$.

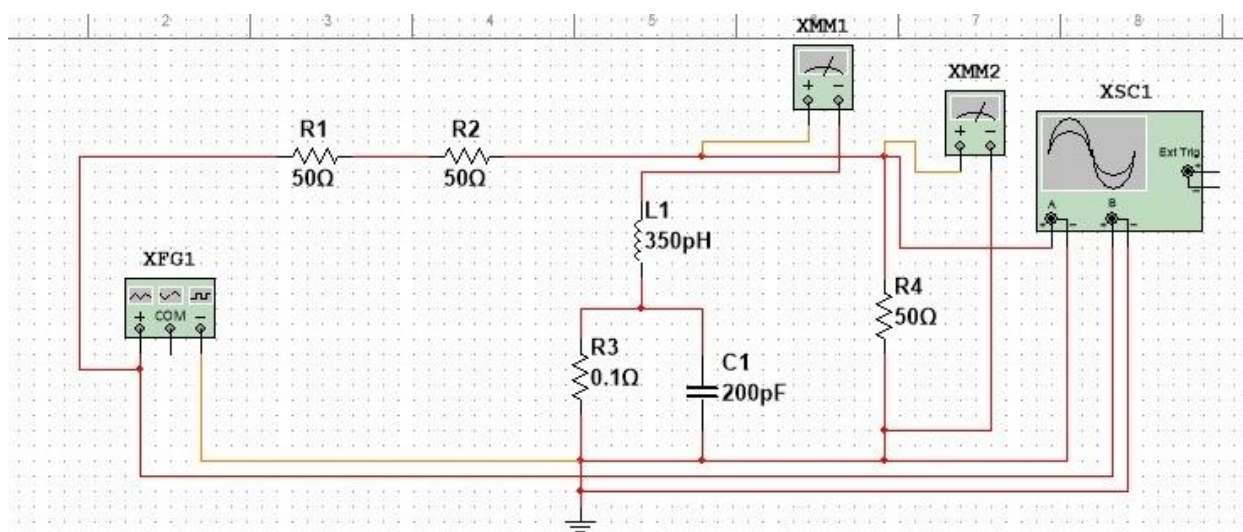
Scope (Osciloscopio): Es un osciloscopio de impedancia adaptada de $50\ \Omega$ con un ancho de banda de medición de 500 MHz muestra la forma de onda del voltaje total del dispositivo termoeléctrico. Deben evitarse los bucles de tierra en el circuito. Las mediciones de voltaje se resuelven en 100 nV con 63 dB de rango dinámico con menos del uno por ciento de pérdida de transmisión en un amplio rango de temperatura.

Teniendo en cuenta que en la industria existen diferentes equipos de medición referente a la resistividad en los materiales, se analiza los parámetros, esquema de circuito y la funcionalidad, esto debido a que la mayoría de investigaciones exponen dichas mediciones en la fabricación de películas delgadas, para lo cual la caracterización del superconductor se presenta en forma de pastilla, siendo este un factor importante en la elección de la configuración del método de las 4 puntas. La medición de materiales por el método de las 4 puntas en un gran porcentaje se determina de forma experimental, puesto que los equipos se encuentran estandarizados para la obtención de gráficas que se desean interpretar, es por esto que en el presente trabajo se realiza un modelamiento en el software Multisim ya que es una herramienta de diseño y simulación de circuitos electrónicos que permite crear, simular y analizar circuitos digitales y analógicos.

Considerando lo mencionado previamente, los valores que se muestran en la figura 32 de los componentes fueron determinados por el fabricante del equipo, donde la temperatura tiene un papel importante teniendo un rango de 0 K a 350 K para obtener la grafica de resistividad en el material. En la simulación no es posible simular con ese rango de temperaturas, es por esto que al modificar los valores de los componentes (Packaged Device), se puede interpretar el comportamiento del material asemejando a un cambio de temperatura en el mismo.

Figura 33.

Esquema de dispositivo para la medición de resistividad.



Nota. Fuente Autor

La inductancia es la propiedad de un circuito eléctrico para resistir el cambio de corriente, es decir, almacena energía en un campo magnético. El flujo magnético depende de la corriente y cuando esta varía, el flujo magnético también varía con ella. En la simulación se observó que, al variar los valores de la misma, mantenía la corriente en el circuito. Sin embargo, al aumentar dicho valor lo que produce es que la corriente se vuelva 0 y con esto la resistencia en el material sea infinita, por esto se encuentra parametrizado el equipo físico.

La capacitancia es la capacidad de un condensador de almacenar energía en un campo eléctrico. En la simulación la modificación de dicho valor proporciona variaciones en el voltaje del circuito, como se visualiza en la figura 33, tanto la resistencia, el condensador y la inductancia requieren de un rango de parámetros, ya que no es el mismo para todos los superconductores que se quieran medir, es esencial la base de datos de los componentes del material.

La resistividad es la resistencia eléctrica específica de un material que describe el comportamiento de un material frente al paso de la corriente eléctrica, dando una idea de lo bueno o malo conductor que es. Cuanto mayor sea la resistividad, menor la tendencia del elemento de circuito de dejar pasar electrones.

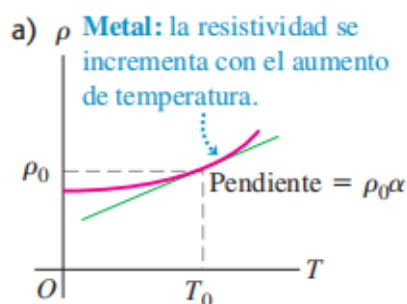
La resistividad de un conductor metálico casi siempre se incrementa al aumentar la temperatura. A medida que la temperatura se incrementa, los iones del conductor vibran con mayor amplitud, lo que hace más probable que un electrón en movimiento colisiones con un ion, esto dificulta la deriva de los electrones a través del conductor y con ello reduce la corriente. En un pequeño intervalo de temperatura, la resistividad de un metal queda representada en forma adecuada por la ecuación:

$$\rho(T) = \rho_0 \left(1 + \alpha (T - T_0) \right)$$

Donde ρ_0 es la resistividad de una temperatura de referencia T_0 (a menudo 0°C o 20°C) y $\rho(T)$ es la resistividad a la temperatura T , que puede ser mayor o menor que T_0 . El factor α se llama coeficiente de temperatura de la resistividad.

Figura 34.

Curva de comportamiento resistividad de conductor metálico en función de la temperatura.



Nota. Fuente Autor

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, la relación de resistividad y temperatura en este trabajo no se presenta de forma lineal, debido a que el material sintetizado es un cerámico aislante, lo que no permite que se cumpla la fórmula, es por esto que el análisis del circuito se basa en la variación de la resistencia semejando un cambio de temperatura en el circuito para obtener el comportamiento del material. Adicionalmente la resistividad hallada se determina en función del área y espesor del material.

$$R = \frac{\rho L}{A}$$

R = Resistencia (Ω)

P = Resistividad ($\Omega \cdot m$)

L = Espesor (m)

A = Área transversal

De acuerdo a la variación del valor de la resistencia, se obtienen los resultados de corriente, voltaje y resistividad, donde se analiza el comportamiento del circuito para interpretar su funcionamiento.

Tabla 10.

Valores de Resistividad, Corriente, Voltaje obtenidos de la simulación.

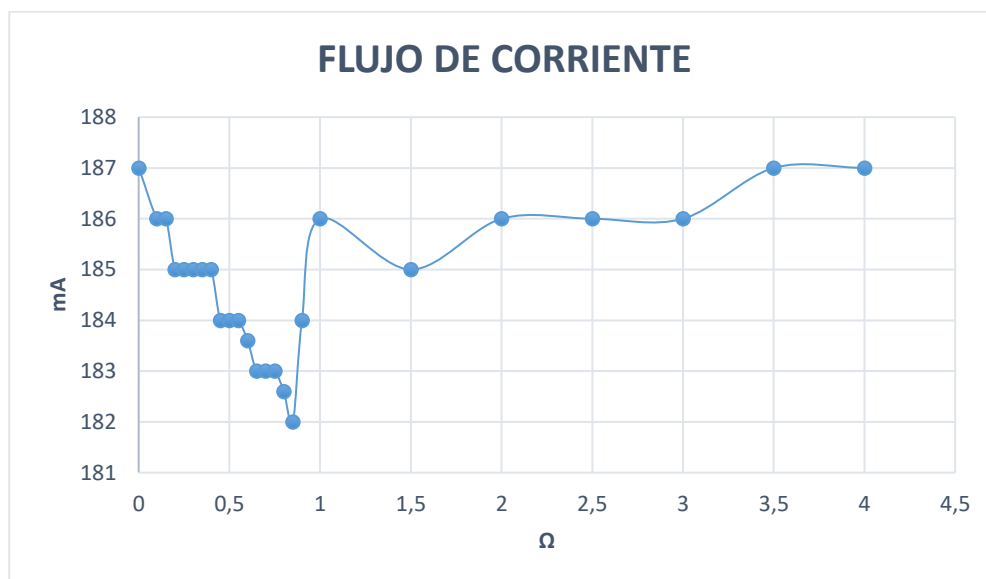
RESISTENCIA (Ω)	CORRIENTE (mA)	VOLTAJE (mV)	RESISTIVIDAD (ρ)
0,001	187	63	0,336898396
0,1	186	65	0,349462366
0,15	186	68	0,365591398
0,2	185	72	0,389189189
0,25	185	76	0,410810811
0,3	185	81	0,437837838
0,35	185	88	0,475675676
0,4	185	94	0,508108108
0,45	184	100	0,543478261
0,5	184	107	0,581521739
0,55	184	114	0,619565217
0,6	183,6	121	0,659041394
0,65	183	128	0,699453552
0,7	183	135	0,737704918
0,75	183	143	0,781420765
0,8	182,6	150	0,821467689
0,85	182	140	0,769230769
0,9	184	133	0,722826087
1	186	132	0,709677419
1,5	185	101	0,545945946
2	186	84	0,451612903
2,5	186	71	0,38172043
3	186	62	0,333333333
3,5	187	56	0,299465241
4	187	52	0,278074866

Nota. Fuente Autor

Teniendo en cuenta los datos obtenidos de la simulación, se observa que la resistividad es inversamente proporcional a la temperatura. Lo que permite analizar que el flujo de corriente en el material aumenta o se mantiene constante.

Figura 35.

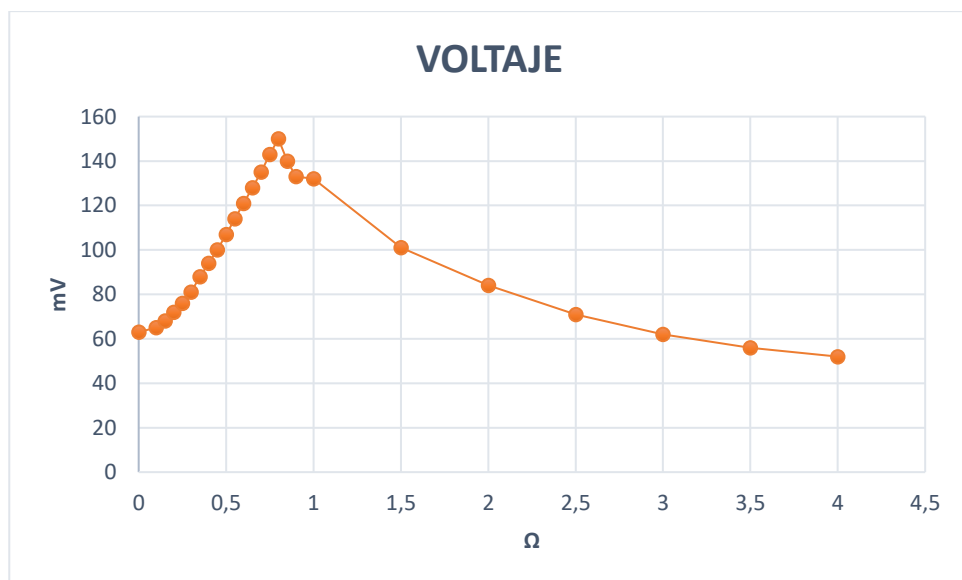
Flujo de corriente en función de la resistencia de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, datos obtenidos en simulación.



Nota. Fuente Autor

Figura 36.

Voltaje en función de la resistencia de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, datos obtenidos en simulación.

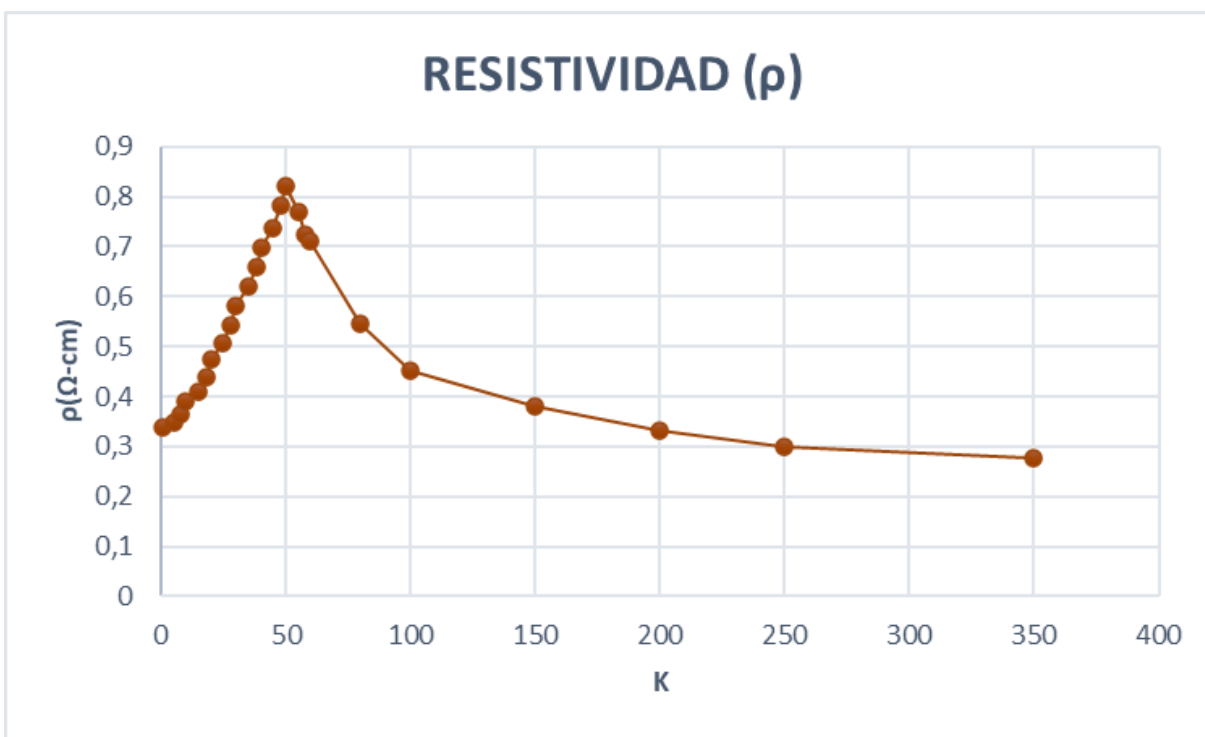


Nota. Fuente Autor

El funcionamiento de un condensador, es decir, su capacidad de almacenar carga eléctrica, puede verse afectado por la temperatura. En general, el aumento de la temperatura puede disminuir la capacidad de un condensador. Esto se debe a que la mayoría de los condensadores tienen un dieléctrico o material aislante entre sus placas que puede ser sensible a la temperatura. Cuando la temperatura aumenta, los átomos y las moléculas del dieléctrico comienzan a vibrar más rápidamente, lo que puede hacer que se polaricen y reduzcan la capacidad del condensador. Es importante tener en cuenta la temperatura de operación especificada por el fabricante del condensador para evitar problemas en el rendimiento del circuito.

Figura 37.

Resistividad en función de la temperatura de la muestra Eu358 con 0.1 % de óxido de grafeno, datos obtenidos en la simulación.



Nota. Fuente Autor.

La simulación del circuito permite analizar el comportamiento de cada uno de los componentes, donde se observa una respuesta coherente con el equipo experimental real, teniendo en cuenta que en la mayoría de investigaciones de materiales superconductores, simular el comportamiento interno de un equipo “Magnetómetro” no es común, debido que, al realizar cambios de temperatura por debajo de los 0°C, no se requieren este tipo de simulaciones, sino directamente en los equipos estandarizados. Es por esto que los materiales superconductores se caracterizan por tener una temperatura crítica, en la figura 37 se visualiza dicha temperatura alrededor de los 50K con un decaimiento en la resistividad al aumentar la temperatura.

ERROR PORCENTUAL

El error porcentual, también conocido como error relativo porcentual, es una medida que se utiliza para cuantificar la diferencia entre un valor medido o estimado y un valor verdadero o de referencia. Se expresa como un porcentaje y proporciona información sobre la magnitud del error en relación con el valor de referencia.

La fórmula general para calcular el error porcentual es:

$$\text{Error porcentual} = (|\text{Valor Medido} - \text{Valor Verdadero}| / |\text{Valor Verdadero}|) \times 100$$

Tabla 11.
Error Porcentual de los valores estimados y valores reales

K	RS	RS real	Error %
1	0,3368	0,25	34,72
5	0,3494	0,26	34,3846154
8	0,3655	0,28	30,5357143
10	0,3891	0,3	29,7
15	0,4108	0,32	28,375
18	0,4378	0,33	32,6666667
20	0,4756	0,352	35,1136364
25	0,5081	0,6	15,3166667
28	0,5434	0,56	2,96428571
30	0,5815	0,65	10,5384615
35	0,6195	0,69	10,2173913
38	0,659	0,73	9,7260274
40	0,6994	0,77	9,16883117
45	0,7377	0,79	6,62025316
48	0,7814	0,81	3,5308642
50	0,8214	0,82	0,17073171
55	0,7692	0,79	2,63291139
58	0,7228	0,78	7,33333333
60	0,7096	0,78	9,02564103
80	0,5459	0,71	23,1126761
100	0,4516	0,6	24,7333333
150	0,3817	0,42	9,11904762
200	0,3333	0,3333	0
250	0,2994	0,285	5,05263158
300	0,278	0,27	2,96296296

Nota. Fuente Autor

El resultado del cálculo del error porcentual proporciona una medida relativa de la discrepancia entre el valor estimado y el valor real. Teniendo en cuenta que es útil para cuantificar y comunicar la precisión de una medida en términos de porcentaje.

PRESUPUESTO DISPOSITIVO

Tabla 11.
Presupuesto Medidor

CANTIDAD	MATERIAL	VALOR	TOTAL
1	Pintura De Oro	\$2.000.000	\$2.000.000
1	Pintura De Plata	\$2.000.000	\$2.000.000
1	Helio Liquido (Galón)	\$840.000	\$840.000
2	Condensador	\$1.500	\$3.000
2	Inductancia	\$1.500	\$3.000
8	Resistencia	\$1.000	\$8.000
1	PBC	\$150.000	\$150.000
1	Rollo Cable	\$110.000	\$110.000
4	Fabricación Puntas de 0.2 Mm Diámetro de Oro	\$1.400.000	\$5.600.000
4	Fabricación Puntas de 0.2 Mm Diámetro de Plata	\$1.200.000	\$4.800.000
4	Sondas	\$15.000	\$60.000
1	Raspberry	\$2.000.000	\$2.000.000
1	Materiales de Adecuación	\$1.000.000	\$1.000.000
1	LCD Grafica	\$ 150.000	\$150.000
1	Conversor de Voltaje	\$50.000	\$50.000
			\$18.774.000

Nota. Fuente Autor

CONCLUSIONES

- La caracterización estructural con el uso de DRX reveló que la muestra $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ sintetizada, mostró un alto grado de cristalinidad y señales bien definidas, se identificaron la presencia de tres fases cristalinas: como fase principal $EuBa_5Cu_8O_{18-\delta}$ (Eu358) de estructura ortorrómbica de grupo espacial $Pmm2$ (#25), que se caracteriza por ser superconductora, fases secundarias de $EuBa_2Cu_3O_{6.4}$ (Eu123) de estructura cristalina tetragonal (fase no superconductora), grupo espacial $P4/mmm$ (1#23) y $BaCuO_2$ de estructura cristalina cubica, grupo espacial $Im-3m$ (#229).
- A través del refinamiento Rietveld de la muestra $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ se evidenció la formación mayoritaria de la fase superconductora Eu358 con un porcentaje de 73.08, este porcentaje supera la pureza de 34.96 obtenida por otros autores, empleando el mismo método, los resultados obtenidos se asocian al proceso de molturación realizado y la temperatura de 950 °C que favoreció el proceso de difusión y formación de la fase cristalina deseada.
- De manera comparativa se puede concluir, que se da presencia de la fase cristalina de naturaleza superconductora para ambas muestras, el proceso de síntesis permite mejorar el porcentaje de fase obtenido, lo cual es un gran aporte para la ciencia de materiales.
- Los resultados de caracterización morfológica realizados por medio de microscopia electrónica de barrido MEB y el software ImageJ, mostraron que al dopar el $Eu_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ con 0.1% de OG, presenta mejores conexiones de los límites de los granos y una mayor homogeneidad con tamaños de grano promedio de $\approx 141.48 \mu m$, se presenta una mejor

interconexión entre los granos superconductores permitiendo un fácil transporte de la corriente eléctrica.

- El análisis de composición realizado por electrones retrodispersados y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), permitieron confirmar que no hay presencia alguna de materiales ajenos a los sistemas sintetizados de acuerdo a la fórmula estequiométrica deseada.
- La muestra Eu358 con 0.1% de óxido de grafeno presentó un decaimiento de la resistividad en una temperatura de 49 K, esta es denominada la temperatura crítica (T_c), esta temperatura es más baja que el superconductor convencional $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$, lo cual es atribuido a la diferencia de radios iónicos de la tierra rara, ya que el Eu^{3+} tiene un radio de 1,06 Å y el Y^{3+} de 0,93 Å.
- La técnica de cuatro puntas permite llevar a cabo mediciones de resistividad y conductividad eléctrica de los materiales, lo que resulta fundamental en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. La resistividad eléctrica es una propiedad importante en la fabricación de materiales semiconductores, mientras que la conductividad eléctrica es esencial en la producción de materiales conductores. En definitiva, estas mediciones son fundamentales para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales y optimizar su uso en diversas aplicaciones.

SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Se consideran a continuación algunos aspectos que puede enriquecer el trabajo de investigación, tales como:

- Realizar dopajes a las muestras con mayor cantidad de óxido de grafeno para evaluar su comportamiento eléctrico.
- Efectuar sustituciones al sistema Y358 con diferentes tierras raras, para mejorar sus propiedades térmicas, electrónicas y magnéticas en aplicaciones de superconductividad.
- Realizar medidas de microscopía electrónica de transmisión para analizar la distribución de tamaño de partículas a escala nanométrica.
- Sintetizar los materiales superconductores Y358 por medio de rutas químicas para desarrollar nuevos materiales superconductores con propiedades mejoradas.
- Efectuar estudios magnéticos a las muestras sintetizadas para determinar su respuesta magnética a diferentes temperaturas, evaluar su magnetización y coercitividad ante campos magnéticos aplicados, y analizar su comportamiento magnético en relación al tamaño y forma de las partículas.

PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTIFICOS

1. VII Simposio Internacional de Sistemas Electromecánicos 2023. Villavicencio

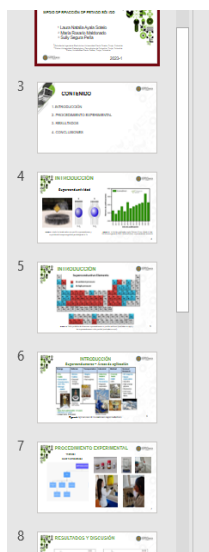
El trabajo titulado "Síntesis del superconductor dopado con óxido de grafeno mediante reacción de estado sólido" fue elegido como el ganador del simposio, por jueces de diferentes partes del mundo. Una conquista invaluable para nuestra estudiante y un motivo de orgullo para nuestra sede UAN Tunja.



De parte del equipo de bienestar universitario MUCHAS FELICIDADES!!!!!!!

Nota. Fuente Autor.

2. II Congreso Internacional de departamentos Academicos – Alcances y perspectivas de los estudios generales: digitalización, innovación e interculturalidad. Tunja



ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL SISTEMA SUPERCONDUCTOR TR3X-1TR1XBaCuO DOPADO CON ÓXIDO DE GRAFENO POR MEDIO DE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO

¹ Laura Natalia Ayala Sotelo
² María Rosario Maldonado
³ Sully Segura Peña

¹ Estudiante Ingeniería Electrónica -Universidad Santo Tomás, Tunja, Colombia.
² Física -Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.
³ Física, Universidad Santo Tomás, Tunja, Colombia.


2023-1



Nota. Fuente Autor.

3. VII Encuentro Internacional de Investigación Universitaria



**VII Encuentro
Internacional
de Investigación
Universitaria**

Medidor de resistividad por la Técnica de cuatro puntas.

Ayrah Sotelo, Laura N.^a, Parra Suarez, Luis F.^a, Maldonado Cárdenas, María R.^a, Segura Peña Sulby,^a
^aUniversidad Santo Tomás, Grupo Nanoestructura y Nuevos Materiales, Tunja-Colombia
^{*}Correspondencia autor: sulby_segura01@usantotoma.edu.co

FASE DEL PROYECTO: CULMINADO

PALABRAS CLAVE
 Superconductor, técnica de 4 puntas, óxido de grafeno

INTRODUCCIÓN

El método de sonda de cuatro puntas es una excelente herramienta para la medición de la resistividad de muestras de tamaño pequeño. Este método es aplicable cuando la distancia entre las sondas es pequeña en comparación con las dimensiones más pequeñas de la muestra, y siempre que ninguna de las sondas esté demasiado cerca de un borde de la muestra (Bak, et al., 2013). Teniendo en cuenta que en la industria existen diferentes equipos de medición referente a la resistividad en los materiales, se analiza los parámetros, esquema de circuito y la funcionalidad, esto debido a que la mayoría de investigaciones exponen dichas mediciones en la fabricación de películas delgadas, para lo cual la caracterización del superconductor se presenta en forma de pastilla, siendo este un factor importante en la elección de la configuración del método de las 4 puntas. La medición de materiales por el método de las 4 puntas en un gran porcentaje se determina de forma experimental, puesto que los equipos se encuentran estandarizados para la obtención de gráficas que se desean interpretar, es por esto que en el presente trabajo se realiza un modelamiento en el software Multisim ya que es una herramienta de *diseno* y simulación de circuitos electrónicos que permite crear, simular y analizar circuitos digitales y analógicos (Li, Z, et al., 2020).

METODOLOGÍA

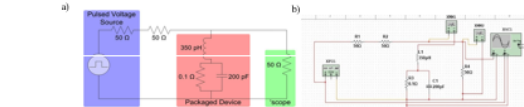


Fig 1. a) Diagrama experimental de la configuración de muestra. **b)** Esquema de dispositivo para la medición de resistividad.

RESULTADOS

De acuerdo a la variación del valor de la resistencia se obtienen los resultados de corriente, voltaje y resistividad. Teniendo en cuenta los datos obtenidos de la simulación, se observa que la resistividad es inversamente proporcional a la temperatura. Lo que permite analizar que el flujo de corriente en el material aumenta o se mantiene constante. El aumento de la temperatura puede disminuir la capacidad de un condensador. Esto se debe a que la mayoría de los condensadores tienen un dieléctrico o material aislante entre sus placas que puede ser sensible a la temperatura. Cuando la temperatura aumenta, los átomos y las moléculas del dieléctrico comienzan a vibrar más rápidamente, lo que puede hacer que se polimericen y reduzcan la capacidad del condensador. Es importante tener en cuenta la temperatura de operación especificada por el fabricante del condensador para evitar problemas en el rendimiento del circuito.



Fig 2. a) Flujo de corriente en función de la resistencia. **b)** Voltaje en función de la resistencia. **c)** Resistividad en función de la temperatura.

CONCLUSIONES O AVANCE EN LAS CONCLUSIONES

1. La técnica de cuatro puntas permite llevar a cabo mediciones de resistividad y conductividad eléctrica de los materiales, lo que resulta fundamental en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.
2. La resistividad eléctrica es una propiedad importante en la fabricación de materiales semiconductores, mientras que la conductividad eléctrica es esencial en la producción de materiales conductores. Estas mediciones son fundamentales para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales y optimizar su uso en diversas aplicaciones.

REFERENCIAS

Bak, J. H., Favaloro, T., & Shokoufi, A. (2013). Thin film thermoelectric characterization techniques. *Annual Review of Heat Transfer*, 18, 1-18.

Li, Z., Li, X., Jiang, D., Bao, X., & He, Y. (2020, May). Application of multisim simulation software in teaching of analog electronic technology. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1544, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.



Nota. Fuente Autor.

REFERENCIAS

- Abdulrahman, M. W., & Ibrahim, F. H. (2019). Synthesis of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ superconductor by auto-combustion reaction. *AIP Conference Proceedings*, 2123(1), 020085.
- Abràmoff, M.D., Magalhães, P.J., & Ram, S.J. (2004). Image processing with ImageJ. *Biophotonics international*, 11(7), 36-42.
- Arais, A. A., Shams, M. S., & Elbehiry, E. (2020). The effect of Ni–Zn ferrite doping on the superconductivity of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ nanocomposite materials. *AIP Advances*, 10(11), 115012.
- Akyol, M., Ayas, A. O., Akca, G., Cetin, S. K., & Ekicibil, A. (2015). Effect of Ca doping on thermally activated flux flow in the $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ superconductor. *Bulletin of Materials Science*, 38(5), 1231–1237.
- Aliabadi, A., Farshchi, Y. A., & Akhavan, M. (2009). A new Y-based HTSC with T_c above 100 K. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 469(22), 2012–2014.
- Arais A. A., Shams M. S., E. E. (2020). The effect of Ni–Zn ferrite doping on the superconductivity of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ nanocomposite materials. *AIP Advances*, 10(11), 115012.
- Bahk, J. H., Favaloro, T., & Shakouri, A. (2013). Thin film thermoelectric characterization techniques. *Annual Review of Heat Transfer*, 16.
- Baquero, R. (1997). El descubrimiento de la superconductividad. *Avance y Perspectiva (Cinvestav)*, Vol. 16, pp. 163–179.
- Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5), 1175.
- Baçoğlu, M., & Düzgün, I. (2016). Improvement of Current Density of Different Atmosphere-Sintered Y358 Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(7), 1737–1740.
- Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1986). Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Condensend Matter*, 64, 189–193.
- Buzea, C., & Robbie, K. (2004). Assembling the puzzle of superconducting elements: A review. *Superconductor Science and Technology*, 18(1), R1–R8.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2011). *Materials science and engineering and introduction*. New York: John wiley & sons.
- Coombs, T. (2020). Engineering Properties of Superconducting Materials. *Materials*, 13(20), 4652.
- Corredor Bohórquez, L. T. (2012). Estudio de las propiedades magnéticas y superconductoras en rutenocupratos del tipo $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

- Cuervo Farfán, J. A. (2021). Producción y propiedades físicas de nuevas perovskitas complejas del tipo RAMOX (R= La, Nd, Sm, Eu; A= Sr, Bi; M= Ti, Mn, Fe).
- Cullity B.D. (1956). *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- Dadras, S., Falahati, S., & Dehghani, S. (2018). Effects of graphene oxide doping on the structural and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 548, 65-67.
- Dias, F. T., Oliveira, C. P. D., Vieira, V. D. N., Silva, D. L., Mesquita, F., Almeida, M. L. D., ... & Pureur, P. (2014). Magnetic irreversibility and zero resistance in granular Y358 superconductor. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 568, No. 2, p. 022009). IOP Publishing.
- Falahati, S., Dadras, S., & Mosqueira, J. (2019). Investigation of the Magnetic and Transport Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ High Temperature Superconductor Doped with Graphene Oxide. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(12), 3755-3760.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales.
- Gadzhimagomedov, S. K., Palchaev, D. K., Gadzhiev, M. K., Murlieva, Z. K., Rabadanov, M. K., Saypulaev, P. M., ... & Rabadanova, A. E. (2021). Superconducting YBCO ceramics after exposure to a plasma flow to a mixture of argon and oxygen. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1923, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
- Gaona, I. S., Supelano, G. I., & Vargas, C. P. (2020). Determination of critical superconducting parameters based on the study of the magnetization fluctuations for $\text{RE}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ (RE= Sm, Eu, Gd, Dy and Ho) ceramic superconductor system. *Ceramics International*, 46(8), 11530-11538.
- Gholipour, S., Daadmehr, V., Rezakhani, A. T., Khosroabadi, H., Tehrani, F. S., & Akbarnejad, R. H. (2012). Structural phase of y358 superconductor comparison with Y123. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25(7), 2253–2258.
- Girao, A. V, Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of scanning electron microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). In *En Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 75, pp. 153–168). Elsevier.
- Guerrero, U. F., Rivera, A. M., Cuaspué, J. A., Munevar, J., & Vargas, C. A. (2021). Synthesis of the $\text{La}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ and $\text{Sm}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18-\delta}$ superconductors by the combustion and solid-state reaction methods. *Materials Research*, 24.
- Guo, J., Wu, Q., & Sun, L. (2018). Advanced high-pressure transport measurement system integrated with low temperature and magnetic field. *Chinese Physics B*, 27(7), 077402.

- Hor, P. H., Gao, L., Meng, R. L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Forster, K., ... Torng, C. J. (1987). High-pressure study of the new Yb-Ba-Cu-O superconducting compound system. *Physical Review Letters*, 58(9), 911–912.
- INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY EIRL. Soluciones analíticas para la Ciencia y la Industria. <https://industrialscitech.com/>
- Josephson, B. D. (1962). Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7), 251–253.
- Kang, S. J. L. (2004). Sintering: densification, grain growth and microstructure. In *Elsevier*.
- Kittle, C. *Introduction to Solid State Physics* (2005).
- Khosroabadi, H., Rasti, M., & Akhavan, M. (2014). Structural analysis of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{19-\delta}$ high-Tc superconductor by ab initio density functional theory. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 497, 84–88.
- Kumar Naik, S. P., Santosh, M., & Swarup Raju, P. M. (2017). Structural and Thermal Validations of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ Composites Synthesized via Citrate Sol-Gel Spontaneous Combustion Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(5), 1279–1286.
- Kutuk, S., Bolat, S., Terzioğlu, C., & Altintas, S. P. (2015). An investigation of magnetoresistivity properties of an $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}$ bulk superconductor. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 159–164.
- Landínez Téllez, D. A., Cabrera Baez, M., & Roa-Rojas, J. (2012). Structure and conductivity fluctuations of the $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ superconductor. *Modern Physics Letters B*, 26(11), 1250067.
- L. Suescun. (2003). Caracterización estructural y magnética de compuestos REBaCuCoO_5 de tipo perovskita 112 (RE=tierra rara o ytrio). Universidad de la República.
- La superconductividad: conceptos básicos y aplicaciones - NUSGREM - Asociacion Nacional de Estudiantes de Física. (n.d.). Retrieved from <https://nusgrem.es/superconductividad-conceptos-basicos-y-aplicaciones/>
- Langford, J. I., & Wilson, J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal Appy Crystallographic*, 11, 102–113.
- Larson, A. C., & Von Dreele, R. B. (1994). *GSAS-General Structure Analysis System*. Gsas. Repor IAUR.
- Luiz, A. M. (2011). *Superconductivity-Theory and Applications*. BoD-Books on Demand.
- MALVERN PANALYTICAL. Analytical Instrumentation. <https://www.malvernpanalytical.com/>
- Methods of shape forming ceramic powders. (n.d.). Retrieved from

http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powers

- Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3), 653-658.
- Park, C., & Snyder, R. L. (1995). Structures of High-Temperature Cuprate Superconductors. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 78, pp. 3171-3194.
- Parra-Borda, J. A., Rojas-Cruz, F. G., Cruz-Pacheco, A. F., Segura-Peña, S., & Parra Vargas, C. A. (2017). Structural and magnetic analysis of the $\text{Pr}_{1.5}\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ system. *Journal of Physics: Conference Series*, 935(1), 012005.
- PEREZ HENRIQUEZ, R. (2011). El efecto Meissner y la levitación magnética. *Epistemos: Ciencia, Tecnología y Salud*, (10), 49-56.
- Rekaby, M., Roumié, M., Abou-Aly, A. I., Awad, R., & Yousry, M. (2014). Magnetoresistance Study of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ Superconducting Phase Substituted by Nd^{3+} and Ca^{2+} Ions. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(10), 2385-2395.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Sahoo, B., Singh, A. K., & Behera, D. (2020). Graphene oxide modified superconducting and elastic parameters of YBCO superconductor. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122252.
- Shoushtari, M. Z., Heidarzadeh, G., & Ghahfarokhi, S. E. M. (2018). An Investigation of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ Doping with Ag Nanoparticles and Its Application as Superconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(11), 3475-3483.
- Slimani, Y., Hannachi, E., Salem, M. K., Hamrita, A., Salem, M. Ben, & Azzouz, F. Ben. (2015). Excess Conductivity Study in Nano- CoFe_2O_4 -Added $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ and $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18\pm x}$ Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(10), 3001-3010.
- Speakman, S. A. (2012). Introduction to PANalytical Xpert HighScore Plus v3.0. In *MIT Center for Materials Science and Engineering*.
- Suan, M. S. M., Johan, M. R., & Chua Siang, T. (2012). Synthesis of $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ superconductor powder by auto-combustion reaction: Effects of citrate-nitrate ratio. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 480, 75-78.
- Supelano, G. I., Sarmiento Santos, A., & Parra Vargas, C. A. (2014). Magnetic fluctuations on $\text{TR}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_8$ (TR=Ho, Y and Yb) superconducting system. *Physica B: Condensed Matter*, 455, 79-81.
- Tavana, A., & Akhavan, M. (2010). How T_c can go above 100 K in the YBCO family. *European*

- Physical Journal B*, 73(1), 79–83.
- Toby, B. H. (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2), 210–213.
- Topal, U., Akdogan, M., & Ozkan, H. (2011). Electrical and structural properties of $\text{RE}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ (RE=Y, Sm and Nd) superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(7), 2099–2102.
- Udomsamuthirun, P., Kruaehong, T., Nilkamjon, T., & Ratreng, S. (2010). The new superconductors of YBaCuO materials. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 23(7), 1377–1380.
- Van Delft, D., & Kes, P. (2010). The discovery of superconductivity. *Phys. Today*, 63(9), 38–42.
- Vélez Fraga, M. (1995). Corriente crítica y mecanismos de disipación en películas y superredes de superconductores de alta T_c (relación con la microestructura y propiedades de anisotropía).
- Waeselmann, N. (2012). Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures (Doctoral dissertation, Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky).
- Walter, H., Delamare, M. P., Bringmann, B., Leenders, A., & Freyhardt, H. C. (2000). Melt-textured YBaCuO with high trapped fields up to 1.3 T at 77 K. *Materials Research Society*, 15(6), 1231–1234.
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. In *Springer Science & Business Media*.
- Wei, K., Hamdan, M. S., Radiman, S., & Abd-Shukor, R. (2018). AC susceptibility and superconducting properties of graphene added $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(9), 2699–2703.
- Yao, C., & Ma, Y. (2021). Superconducting materials: Challenges and opportunities for large-scale applications. *Iscience*, 24(6), 102541.
- Zarabinia, N., Daadmehr, V., Tehrani, F. S., & Abbasi, M. (2015). Influence of Ag/Cu Substitution on structural effect of new high temperature superconductor $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$. *Procedia Materials Science*, 11, 242–247.
- Zhu, J. X. (2016). *Bogoliubov-de Gennes Equations for Superconductors in the Continuum Model* (In Bogoliubov-de Gennes Method and Its Applications, Ed.). Springer, Cham.