

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



**EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON ELECTRONES EN DIFERENTES
DOSIS EN SUPERCONDUCTORES DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$**

TESIS

Que para obtener el título de

Físico

presenta:

Laura Lizeth López de la Torre

Ensenada, Baja California

Agosto de 1998

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON ELECTRONES EN DIFERENTES
DOSIS EN SUPERCONDUCTORES DE $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$**

TESIS PROFESIONAL

Que presenta:

Laura Lizeth López de la Torre

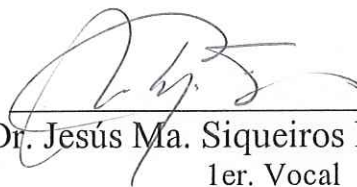
Aprobado por:



Dr. Donald Homero Galván Martínez
Presidente



Dr. Roberto Romo Martínez
Secretario



Dr. Jesús Ma. Siqueiros Beltrones
1er. Vocal

DEDICATORIA

A mis padres por todo su amor y dedicación,

a mis hermanas Claudia y Mayra por ser como son,

a Irene por todo lo que puede lograr...

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Donald Homero Galván Martínez el haber dirigido esta tesis y toda la paciencia que tuvo conmigo.

Muy especialmente agradezco al M. en C. Ricardo Rangel Segura su fundamental ayuda en la realización de este trabajo.

A los técnicos del CECIMAC: Sr. Gumensindo Vilchis, M. en C. Eloisa Aparicio, M. en C. Gerardo Soto, Sr. Jesús Nieto y el Ing. Israel Gradilla que siempre estuvieron dispuestos a darme una mano cuando los necesitaba.

A Dr. Marcio de Andrade por su colaboración en las mediciones realizadas en la Universidad de California en La Jolla, San Diego.

Al personal del CECIMAC por ser siempre atentos conmigo.

A mi familia por estar siempre conmigo.

A mis amigos Irene y Dan-el por incondicional apoyo y ánimo en los tiempo difíciles.

A mis compañeros de clase por haberme dejado ser parte de sus vidas durante 9 semestres.

A mis maestros por su dedicación y al personal de la dirección de la Facultad de Ciencias.

Y a todas las personas que han estado cerca de mi y me han brindado su apoyo.

RESUMEN de la tesis de Laura Lizeth López de la Torre presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México. Junio de 1998.

Efecto de la irradiación con electrones en diferentes dosis en superconductores de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$

Resumen aprobado por:



Dr. Donald Homero Galván Martínez
Director de la Tesis

Este estudio consiste en la elaboración de muestras superconductoras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ impurificadas con plata en la forma de Ag_2O_2 en las proporciones de 0, 3 y 6.5 % en peso, preparadas por medio de precipitación química e irradiadas con electrones en presencia de aire mediante un acelerador Van de Graaff en dosis de 50, 100 y 150 Mrad. Posteriormente, se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X, análisis de energía dispersa (EDS), espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), microscopía óptica y mediciones de la resistividad eléctrica mediante el método estándar de cuatro puntas, todo esto con el fin de determinar el efecto de la irradiación según la dosis en la muestra superconductora. Se observó que la resistencia de las muestras medida a temperatura ambiente muestra un ligero aumento con la dosis de irradiación. Imágenes de microscopía óptica mostraron cambios microestructurales significativos en las muestras irradiadas con respecto a las no irradiadas, lo cual fue confirmado por imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que permitió observar el crecimiento de regiones amorfas y el fraccionamiento del material cristalino debido a la irradiación. El análisis por difracción de rayos X mostró cambios apreciables en muestras irradiadas en las cuales aparece la plata como Ag_2O , lo cual fue confirmado por medio de mediciones de XPS.

CONTENIDO

	Página
I. Introducción	1
I.1 Historia de la superconductividad	1
I.2 Planteamiento del problema	4
I.3 Organización de la tesis	5
I.4 Antecedentes	6
I.4.1 Los superconductores de alta T_c	6
I.4.2 Adición de impurezas al sistema YBCO	9
I.4.3 Efectos de la irradiación en el YBCO	10
II. Propiedades Características de los superconductores de alta T_c	12
II.1 Efecto Meissner-Ochsenfeld	12
II.2 Clasificación de los superconductores	13
II.3 Longitud de penetración λ	16
II.4 Longitud de coherencia	17
II.5 Par de Cooper	17
II.6 Anclaje de vórtices	17
III. Descripción de las técnicas experimentales	20
III.1 Preparación de las muestras	20
III.2 Método de medición de la resistencia eléctrica	21
III.2.1 El sistema criogénico	22
III.3 Análisis por difracción de rayos X	23
III.3.1 Difracción de rayos X	23
III.4 Microscopía óptica	25
III.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
III.5.1 Funcionamiento del microscopio de barrido	26

CONTENIDO (continuación)

	Página
IV. Resultados	29
IV.1 Resistividad vs temperatura	29
IV.2 Difracción de rayos X	32
IV.3 Microscopía óptica	34
IV.4 Microscopía de barrido	36
V. Discusión	38
VI. Conclusiones	43
Bibliografía	44

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	La evolución de la temperatura crítica desde el descubrimiento de la superconductividad.	4
2	Esquema de la celda de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.	6
3	Expulsión del campo magnético externo débil del interior de un material superconductor.	12
4	Diagrama esquemático de $B_c(T)$ para superconductores Tipo I.	14
5	Variación de la magnetización en función del campo magnético para A) superconductores Tipo I y B) superconductores Tipo II.	15
6	Penetración del flujo magnético en estado mixto en un superconductor del Tipo II.	16
7	Gráfica del decaimiento esquemático de un campo magnético en el interior de un superconductor.	17
8	a) Diagrama esquemático del estado mixto de un superconductor de Tipo II. b) La fuerza de Lorentz F en el flujo de líneas en la presencia de una corriente J .	18
9	Diagrama esquemático de una muestra con contactos eléctricos para la medición de resistencia en función de la temperatura.	21
10	Esquema de un aparato para medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura.	23
11	Dispersión de rayos X por un cristal cúbico.	24
12	Difractómetro de rayos X.	25
13	Principales componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	26
14	Algunas de la señales utilizadas en el SEM.	27
15	Gráfica de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura de la muestra de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.	29

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
16	Gráfica de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura de las muestras de YBCO/3% de Ag: (1) No irradiada, (2) irradiada a 50 Mrad (3) irradiada a 100 Mrad y (4) irradiada a 150 Mrad.	30
17	Gráfica de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura de las muestras de YBCO/6.5% de Ag: (1) No irradiada, (2) irradiada a 50 Mrad y (3) irradiada a 100 Mrad.	30
18	Difractogramas de rayos X de las muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$.	32
19	Difractogramas de rayos X de las muestras de YBCO/ 3% de Ag.	33
20	Difractogramas de rayos X de las muestras de YBCO/6.5% de Ag.	33
21	Microscopía óptica de muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad, c) irradiada 100 Mrad y d) irradiada a 150 Mrad.	34
22	Microscopía óptica de muestras de YBCO/6.5% de Ag pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad y c) irradiada 100 Mrad.	35
23	Microscopía de barrido de muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad y c) irradiada 150 Mrad.	36
24	Microscopía de barrido de muestras de YBCO/6.5% de Ag pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad y c) irradiada 150 Mrad.	37
25	T_c vs porcentaje de Ag en las muestras no irradiadas.	38
26	T_c vs dosis de irradiación de las muestras con 3 y 6.5% de Ag.	38
27	T_o vs dosis de irradiación de las muestras con 3 y 6.5% de Ag.	39
28	T_o vs porcentaje de Ag en las muestras no irradiadas.	39
29	ΔT vs dosis de irradiación de las muestras con 3 y 6.5% de Ag.	40

LISTA DE TABLAS

Tabla

Página

- | | | |
|----|---|----|
| I | Cantidad de los compuestos utilizados en la preparación de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ e $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ con Ag en gramos. | 20 |
| II | Resultados obtenidos de las curvas de resistividad contra temperatura de las muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/3\%$ Ag e $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/6.5\%$ Ag. T_c : temperatura crítica, T_0 : temperatura correspondiente a la resistencia cero, R: resistencia medida a temperatura ambiente, $\Delta T = T_c - T_0$. | 31 |

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Historia de la superconductividad

El descubrimiento de la superconductividad es uno de los más sorprendentes de la historia de la ciencia moderna. Está íntimamente ligado con el interés de los físicos del siglo XIX en licuar todos los gases conocidos en ese tiempo, los cuales permitirían estudiar los fenómenos que se presentaban en los materiales a temperaturas muy bajas.

En 1908 Heike Kamerlingh Onnes de la Universidad de Leiden, en Holanda, logró licuar helio con una temperatura de ebullición de 4.22 K, la cual era la temperatura más baja que se había logrado. Con ayuda del helio líquido, Kamerlingh Onnes se dispuso a estudiar las propiedades de los materiales a bajas temperaturas inclinándose por la medición de la resistividad eléctrica. En 1911, al realizar sus experimentos, Onnes observó la existencia de un nuevo estado del mercurio a una temperatura de 4.15 K, en el cual no había resistencia eléctrica. A este nuevo estado lo llamó estado superconductor, y a la temperatura en que el metal se vuelve superconductor se le llamó temperatura crítica (T_c) o de transición.

Tiempo después, el mismo Onnes descubrió que al aplicar una corriente eléctrica o campos magnéticos muy grandes a una muestra en estado superconductor, ésta regresaba a su estado normal de resistencia rompiendo con el estado superconductor. Este hecho presentó importantes limitaciones en la aplicación práctica de los materiales superconductores.

En los años siguientes se encontraron muchos otros elementos metálicos que presentaban el estado superconductor a bajas temperaturas, hasta que en 1930 se encontró que el Nb presentaba el estado superconductor a los 9.2 K, que era la temperatura crítica más alta encontrada hasta entonces.

A la par con la búsqueda de nuevos materiales superconductores con temperaturas críticas más altas, muchos científicos desarrollaban teorías con el fin de dar una explicación a lo que sucedía en el estado superconductor.

En 1933, Meissner y Ochsenfeld observaron experimentalmente que si a un material en estado superconductor se le aplicaba un campo magnético externo, éste era expulsado desde el interior del material, por lo que se dice que un material en estado superconductor es perfectamente diamagnético. A este fenómeno se le llamó efecto Meissner.

Un año después, en 1934, Fritz y Heinz London propusieron una teoría llamada modelo de dos fluidos la cual describe el efecto Meissner e introduce el concepto de longitud de penetración λ . Esta longitud de penetración es característica del flujo magnético estático en un material superconductor. En otras palabras, cuando se le induce un campo magnético externo a un superconductor y éste lo expelle desde su interior, un flujo estático permanece a través de una cierta profundidad λ desde la superficie del material, el cual decrece en forma exponencial conforme se aproxima al interior del superconductor.

Vitaly Ginzburg y Lev Landau propusieron en 1950 una teoría fenomenológica de superconductividad, conocida también como teoría macroscópica. Esta teoría describe el comportamiento del material superconductor a nivel electrónico.

En 1957, Alexei Abrikosov clasificó los materiales superconductores según su comportamiento bajo la influencia de un campo magnético externo como superconductores Tipo I y Tipo II. Dentro del Tipo I se encuentran aquellos materiales superconductores que expulsan completamente el campo magnético hasta que regresan a su estado normal. De Tipo II se consideran los materiales superconductores que tienen dos campos magnéticos críticos. Estos superconductores presentan el estado mixto donde el efecto Meissner ocurre sólo parcialmente. En este mismo año, los científicos John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer propusieron una teoría que describe el fenómeno de la superconductividad microscópicamente, a la cual se le conoce como teoría BCS. Esta teoría está basada en la interacción de un gas de electrones de conducción con las ondas elásticas de la red cristalina. Esta teoría propone que, para el caso especial de un superconductor a muy bajas temperaturas, los electrones sufren una atracción formando pares de electrones los cuales son llamados pares de Cooper. Los electrones que forman cada par poseen momentos y espines opuestos. Todos los pares de Cooper se mueven coherentemente; si llegara a ocurrir una perturbación, producida por ejemplo por una impureza, ésta no dispersaría un par individual. En otras palabras, cuando los pares de Cooper fluyen en el material en estado superconductor, éstos lo hacen sin ninguna disipación. En la actualidad la teoría BCS establece las bases para la comprensión de la superconductividad en los materiales superconductores convencionales. Así mismo también sirve como teoría de referencia en la búsqueda de la descripción correcta de la superconductividad en los materiales óxidos de alta T_c .

Brian Josephson postuló en 1962 los efectos de tunelaje cuántico. Estos ocurren cuando una supercorriente pasa a través de una capa delgada de material aislante ($\sim 10 \text{ \AA}$). Esta teoría fue confirmada un año después, desatando una carrera en la investigación de la superconductividad en laboratorios de todo el mundo.

Uno de los hallazgos más importantes en la historia de la superconductividad es el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica, o bien, los óxidos superconductores. En 1986, Alex Müller y Georg Bednorz reportaron en una publicación europea un superconductor con temperatura crítica de 30 K, la cual era la más alta registrada hasta entonces. A pesar de la importancia de este hecho, los científicos interesados en la superconductividad no prestaron atención a este descubrimiento por estar el material compuesto por óxido de cobre, el cual no era considerado apropiado para obtener una temperatura crítica alta. No fue sino hasta 1987 cuando Paul Chu, Maw-Kuen Wu y sus colaboradores encontraron el primer superconductor de alta temperatura crítica, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, el cual posee una T_c de $\sim 90 \text{ K}$, misma que se encuentra por encima de la temperatura del nitrógeno líquido. Como el nitrógeno líquido es el más barato de los gases licuados, este descubrimiento abrió nuevas puertas a la tecnología de materiales superconductores en diversas aplicaciones (Cyrot y Pavuna, 1992).

En la actualidad se han encontrado materiales superconductores con temperaturas críticas de $\sim 135 \text{ K}$. Esto ha alentado a los investigadores en continuar con la incansable búsqueda de un material superconductor con temperaturas críticas altas y mejores propiedades de conducción. La figura 1 resume a los superconductores más sobresalientes por su temperatura crítica a lo largo del tiempo.

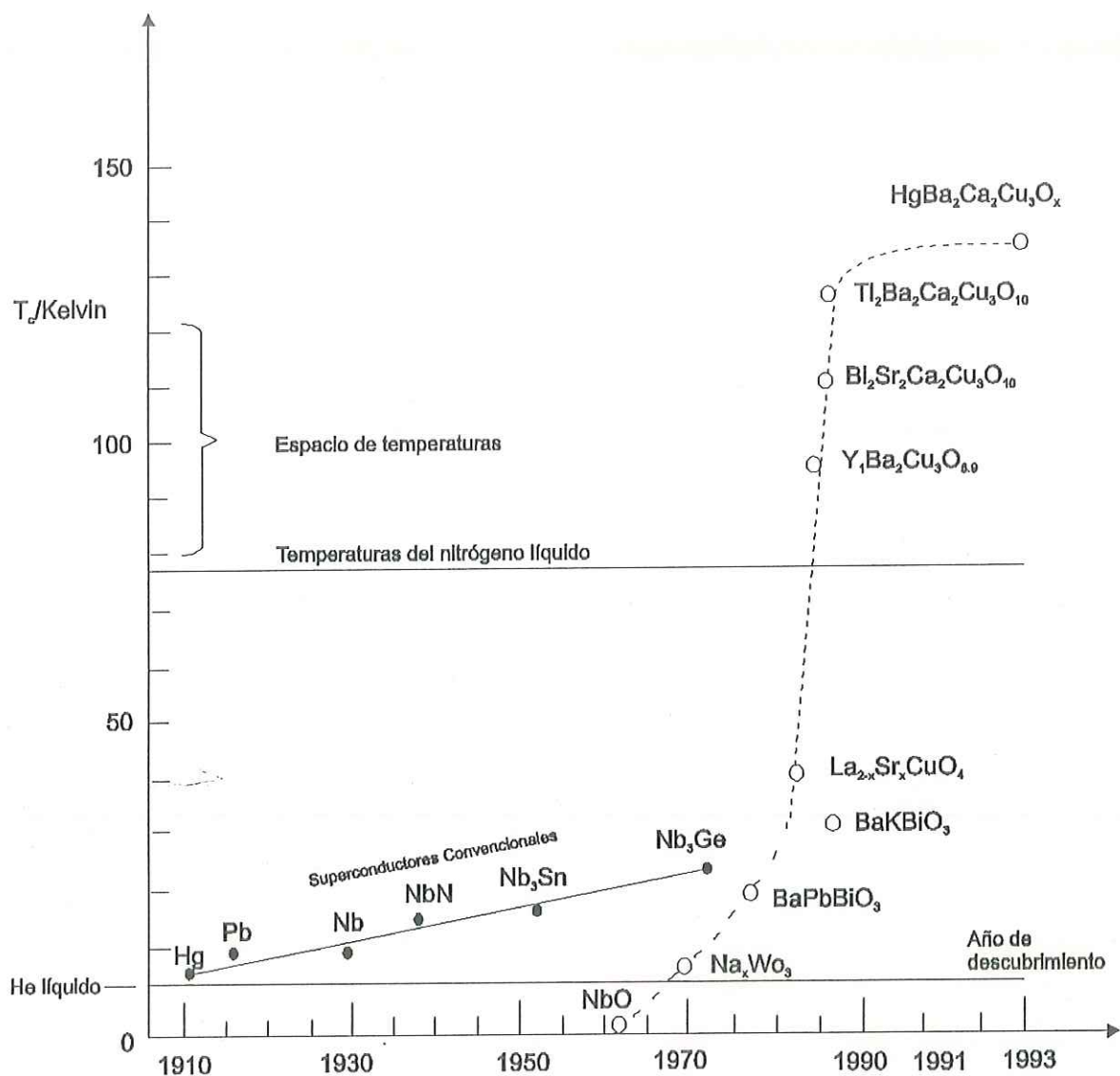


Figura 1. La evolución de la temperatura crítica desde el descubrimiento de la superconductividad.

I.2 Planteamiento del problema

El objetivo principal de la realización de este trabajo es el estudio de los efectos que produce la irradiación con electrones en el sistema $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ impurificado con plata en las proporciones de 0, 3 y 6.5%. Como se mencionó en las secciones anteriores, se ha reportado que la adición de plata al sistema de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mejora la densidad de corriente del material, y en lo que respecta a la irradiación se ha encontrado que ésta produce cambios en la estructura del material. Este estudio pretende determinar los cambios

microestructurales y de transporte en el sistema de YBCO según la proporción de plata que contenga y la dosis de irradiación que haya recibido. Para ello se realizaron mediciones de resistividad en función de la temperatura, difracción de rayos X y microscopías óptica y de barrido para determinar los cambios o transformaciones que el material haya podido sufrir.

I.3 Organización de la tesis

En el capítulo I se presentó una introducción histórica de lo que fue la superconductividad desde su descubrimiento hasta el hallazgo de los óxidos superconductores óxidos de alta temperatura crítica. A continuación, se describen los antecedentes del problema a tratar haciendo énfasis en los superconductores de alta temperatura crítica y los efectos de la adición de impurezas al material y de algunas de las irradiaciones que se han utilizado para estudiar sus efectos en los superconductores de YBCO. Este capítulo se termina con el planteamiento del problema a tratar.

En el capítulo II se exponen los conceptos más importantes empleados en el estudio de los superconductores, haciendo una breve descripción de su naturaleza y funcionamiento. Así mismo, se describen las características más generales de los materiales superconductores enfocándose finalmente en el sistema 1-2-3.

En el capítulo III, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras así como el método de preparación de acuerdo a la técnica en particular empleada.

Los resultados se presentan en el capítulo IV. Estos inician con las curvas de resistividad, obtenidas en la medición de la resistencia eléctrica de las muestras en función de la temperatura. Se sigue con las gráficas obtenidas en la difracción de rayos X y las imágenes obtenidas mediante las microscopías óptica y de barrido.

El análisis de resultados se desarrolla en el capítulo V y las conclusiones y comentarios finales se presentan en el capítulo VI.

I.4 Antecedentes

I.4.1 Los superconductores de alta T_c

El fenómeno de la superconductividad ha causado un fuerte impacto en la comunidad científica desde su descubrimiento en 1911, desatando la competencia por el desarrollo de nuevos materiales y nuevas técnicas. Todo esto con la finalidad de mejorar las propiedades de los materiales superconductores y sus posibles aplicaciones y usos en la tecnología.

En 1986, Georg Bednorz y Alex Müller descubrieron un superconductor que contenía bario, lantano, cobre y oxígeno (LaBaCuO) con una temperatura crítica de 30 K, la cual era la temperatura crítica más alta registrada hasta entonces. A pesar de esto, los científicos no consideraron este hallazgo importante ya que no creían que el óxido de cobre fuera una buena posibilidad para la obtención de superconductores de alta T_c . Un año después, en la Universidad de Houston, los científicos Paul Chu y Maw-Kuen Wu, descubrieron un material basado en itrio, bario, cobre y oxígeno ($Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$) que se volvía superconductor a una temperatura de aproximadamente 90 K, arriba de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. Así se dió inicio la nueva era de los superconductores de alta temperatura crítica (T_c). Después del descubrimiento del $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, se encontraron el $Tl_2SrCaCuO$ con una T_c de 125 K y el $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ de 130 K. Con estos nuevos materiales superconductores con temperaturas críticas superiores, se quedó atrás el límite de los 30 K que se predijeron en la teoría (Cyrot y Pavuna, 1992).

Los superconductores de alta T_c presentan algunos problemas en la determinación de sus parámetros críticos. La determinación de la corriente crítica I_c de la curva de magnetización no es fácil, debido a la falta de conocimiento en la relación entre la magnetización y la densidad de corriente. En particular, no se sabe exactamente cómo se dividen las corrientes dentro de un superconductor. En la actualidad el criterio para definir la corriente crítica se conoce como la corriente en la cual aparece una lectura de voltaje.

El estado superconductor se caracteriza por tener dos longitudes: la longitud de penetración de London y la longitud de coherencia, la cuales se definirán en el capítulo siguiente. Considerando que los superconductores de alta T_c son muy anisotrópicos, estos parámetros dependen de los ejes cristalográficos a, b y c. Las longitudes características antes mencionadas son diferentes a las de los superconductores convencionales. En particular, las longitudes de coherencia respecto al eje c son extremadamente débiles.

Los superconductores óxidos de alta T_c son del Tipo II, por lo que tienen dos campos magnéticos críticos H_{c1} y H_{c2} . Como las longitudes de coherencia son débiles, los campos críticos deben ser grandes, esto es cierto ya que son de aproximadamente 100 T.

En cuanto a la estructura microscópica de estos materiales, son considerados como óxidos intermetálicos. Son principalmente anisotrópicos; el valor de sus propiedades no son los mismos en todas las direcciones. Existen dos direcciones principales, la primera formada por capas de CuO_2 sobre los ejes a-b y la segunda perpendicular a la primera sobre el eje c. Una estructura elemental de estos materiales puede contener n capas de CuO_2 , cada una separada por átomos de calcio o itrio. Estas n capas, están rodeadas por dos bloques que incluyen metales, tierras raras y oxígeno, los cuales constituyen dos almacenamientos de carga positiva. Actualmente se reconoce que la superconductividad ocurre a través de los planos de CuO_2 . La función de los bloques es como un material aislante, concentran la corriente siguiendo una dirección particular sobre los planos a-b. La densidad de corriente crítica J_c es mucho mayor en la dirección a-b que en la dirección c. La naturaleza de los átomos que se encuentran en los bloques define las diferentes familias de superconductores de alta T_c . Las principales familias que se conocen son las basadas en itrio, bismuto, talio y mercurio.

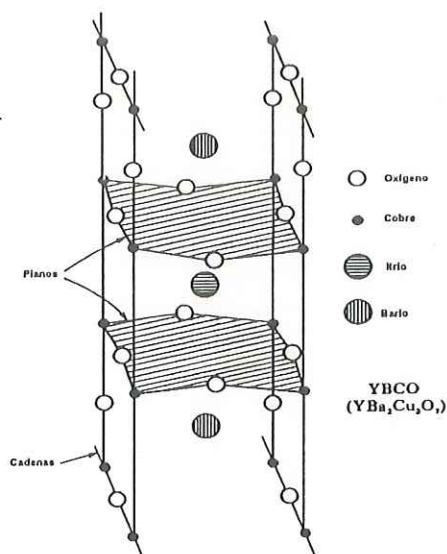


Figura 2. Esquema de la celda de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

En lo que respecta la estructura macroscópica de los superconductores de alta T_c , en estado policristalino, los granos de material que constituyen al superconductor tienen una

orientación aleatoria y consecuentemente no se presentan planos paralelos a-b. Por otro lado, estos granos están unidos unos con otros, donde las uniones crean barreras al paso de la corriente. El grosor de esta barrera es del orden de la longitud de coherencia.

Por ser anisotrópico el material, las longitudes de coherencia son diferentes según la dirección cristalográfica que se tome. La razón a-b/c no es insignificante. Las uniones de los granos crean obstáculos significativos al flujo de la corriente, particularmente en la dirección c; por esta razón a estas uniones se les conoce como uniones débiles. Para minimizar este problema se orientan los planos a-b paralelamente, eliminando los defectos.

Los superconductores de alta T_c se dividen en tres clases principalmente. La primera clase en donde se encuentran los materiales encontrados por Bednorz y Müller; estos materiales contienen lantano, bario, cobre y oxígeno y exhiben una temperatura crítica entre los 30 y 40 K. La segunda clase es la llamada de los compuestos 1-2-3, que son los descubiertos por Chu y sus colaboradores. Estos tienen una T_c de aproximadamente 90 K. Estos compuestos contienen itrio, un elemento de las tierras raras en vez del lantano, y en la proporción de $-Y_1Ba_2Cu_3O_7$ o 1-2-3 para acortar. La clase de materiales en donde la proporción de varios elementos cambia ligeramente con respecto al compuesto 1-2-3 se conoce como YBCO. La estructura de estos compuestos, esto es, la posición relativa de los átomos en un arreglo periódico en un cristal, se conoce como perovskita. Es importante el notar que hay dos peculiaridades fundamentales para la superconductividad en este tipo de estructura: primero, los átomos de cobre y oxígeno están unidos en capas alternantes que contienen cadenas y planos; segundo, estos materiales, como ya se mencionó, son muy anisotrópicos en muchas de sus propiedades; por ejemplo, la conductividad eléctrica tiene diferentes valores si se mide paralelamente a los planos de cobre-oxígeno o perpendicularmente a ellos. Esencialmente estos compuestos pueden ser considerados como compuestos en capas donde la acción se lleva a cabo entre los planos de cobre-oxígeno. La tercer clase de materiales, descubierta en 1988 por grupos de la Universidad de Arkansas y del Instituto Nacional de Investigación en Metales de Japón, es la que tiene la temperatura crítica más alta, cerca de 125 K. Estos materiales no contienen tierras raras; algunos de estos materiales son los compuestos por bismuto, estroncio, calcio y oxígeno, mientras que otros contienen talio en vez de estroncio. La estructura de los materiales de esta clase es muy similar a la del 1-2-3 pero sin un cierto orden; estos compuestos carecen de cadenas de

cobre-oxígeno pero no de planos. Por lo que se deduce que estos planos de cobre-oxígeno son los responsables de la superconductividad de alta T_c (Vidali, 1993).

Se han realizado diversos experimentos con el 1-2-3 con el fin de mejorar sus propiedades. Dentro de estos experimentos se encuentra la adición de distintos metales de los cuales la plata ha sido uno de los más sobresalientes. También se encuentra la realización de películas delgadas superconductoras y la irradiación del material superconductor con diferentes tipos de irradiación.

I.4.2 Adición de impurezas al sistema 1-2-3

La adición de impurezas ha sido empleada como un medio efectivo para controlar el comportamiento electrónico de sólidos. En el estudio de superconductores óxidos de alta T_c , debido al gran tamaño de la celda unitaria y a la presencia de muchos elementos dentro, es posible cambiar las propiedades superconductoras y estructurales del material por sustituciones parciales o totales de los átomos que los constituyen. Esto ha contribuido al entendimiento de los roles que juegan cada elemento en el 1-2-3. Se sabe que los átomos de Ag son compatibles con los átomos de oxígeno. Un efecto interesante sucede cuando la plata se sustituye parcialmente en el 1-2-3. Para contenidos de Ag menores al 10%, la densidad de corriente J_c del material con Ag sustituida se mejoró cerca de un orden de magnitud en referencia al 1-2-3 sin Ag. La variación de la resistividad en estado normal en el 1-2-3 con Ag muestra una característica única en comparación con otras impurezas. En contraste con el incremento usual de la resistividad al adicionar impurezas, la resistividad a temperatura ambiente del 1-2-3 con Ag decrece cuando se incrementa el contenido de Ag. Este decremento en la resistividad indica que la conductividad de este material granular está probablemente dominada por los mecanismos de conducción a través de las fronteras de grano. Donde este mecanismo no se deteriora por la presencia de átomos de Ag y fases impuras.

Otra posible razón para el mejoramiento de la conductividad en el 1-2-3 con Ag se relaciona con el contenido y difusión de los átomos de oxígeno. Cuando se impurifica el 1-2-3 con otras impurezas como Nb, Cr, Ni o Cl, se encontró que el contenido de oxígeno cambia apreciablemente. Sin embargo, como este material usualmente tiene porosidades, la distribución del oxígeno es inhomogénea así como también la difusión, por lo que podría

resultar que algunos de los granos del material tuvieran propiedades superconductoras muy diferentes. Por otro lado, la sustitución de Ag en el 1-2-3 disminuye la porosidad del material y da una distribución más uniforme de los átomos de oxígeno. Cuando esto sucede, las propiedades superconductoras se espera que sean más estables. En cuanto a la T_c , prácticamente permanece sin cambio en 90 K (Kao *et al.*, 1990).

Lo anterior se confirma con lo reportado por Galván *et al.* los cuales afirman que al utilizarse oro y plata como impurezas al parecer no reaccionan en el proceso de sinterizado con el 1-2-3. Además, la adición de Ag como impureza facilita la difusión de oxígeno dentro del bulto y disminuye la resistencia medida en estado normal. Por otra parte, al ser este un material policristalino, contiene porosidades que al adicionar plata se cubren, dando como resultado el mejoramiento de la conectividad entre granos y a su vez un mejor paso de la corriente (Galván *et al.*, 1994).

I.4.3 Efectos de la irradiación en el 1-2-3

Uno de los principales objetivos en el campo de la superconductividad, es el mejoramiento de las propiedades de transporte de los superconductores de alta T_c . Para esto, se cree que la creación de defectos en el material con una distribución adecuada incrementa la corriente eléctrica. Se ha encontrado que la irradiación produce defectos en una forma controlada. Dicha irradiación puede ser efectuada con electrones, protones rayos gamma, neutrones, iones o algunas otras partículas. En particular, la irradiación con rayos gamma es una de las más eficientes para crear defectos con una distribución homogénea debido a que penetra el material por completo. En muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ con un contenido de Ag de 0 y 6.5% e irradiadas con rayos gamma en las dosis de 50, 100 y 150 Mrad, se encontró que la irradiación, aún en dosis altas, tiene poco efecto en los valores de la T_c . Este efecto es más notable en las muestras que no contienen Ag que en las que la contienen. La temperatura a resistencia cero, T_0 , mostró cambios con las dosis de irradiación más altas. La resistividad de las muestras a temperatura ambiente se incrementó conforme el aumento de la dosis de irradiación. En lo que respecta a la microestructura del material, se observó, en comparación con las muestras no irradiadas, que los granos que forman el material superconductor irradiado habían sufrido fragmentaciones y sus bordes se encontraban redondeados (Rangel *et al.*, 1998).

Kao *et al.* afirman que los efectos primordiales por la irradiación de rayos gamma podrían ser el rompimiento de los enlaces de Cu-O. En materiales irradiados con dosis de hasta 1.3 Mrad, no se encontró efecto alguno en las propiedades superconductoras. Sin embargo, en materiales irradiados arriba de 100 Mrad se encontró un ligero decremento en la temperatura crítica T_c y un aumento en la resistividad. Por otra parte, la irradiación con neutrones no produce cambios apreciables en la T_c y se incrementa la resistividad del material (Kao *et al.*, 1988).

El estudio realizado por Adem *et al.* trata en particular los superconductores de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ irradiados con electrones. Según reportes anteriores, este tipo de irradiación disminuye la temperatura crítica T_c del material e incrementa el desorden interno. Estudios con microscopía óptica mostraron que después de la irradiación, las fronteras de los granos del material se deformaron volviéndose difusas e irregulares. Además, los granos presentaron un redondeo en sus bordes (Adem *et al.*, 1988).

II. PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA T_c

En este capítulo se definen algunas de las propiedades características más importantes de los superconductores de alta temperatura crítica. En primer lugar se mencionan las propiedades más generales de los superconductores para luego llegar al caso particular del sistema YBCO.

II.1 Efecto Meissner-Ochsenfeld

Además de la pérdida total de resistencia eléctrica en los materiales superconductores, ocurre también un comportamiento magnético inusual: la tendencia a expulsar el campo magnético desde su interior a una temperatura menor que T_c , esto nos indica que el material es perfectamente diamagnético. Este comportamiento diamagnético es conocido como efecto Meissner en honor a su descubridor y se describe como sigue.

Cuando un superconductor se encuentra en el estado normal, esto es a una temperatura mayor que T_c , las líneas del campo magnético pasan a través del material (Fig.3, a). Ahora, si se enfría el superconductor a una temperatura por debajo de T_c , el material entra en estado superconductor y el flujo magnético inducido externamente es expulsado hacia afuera desde el interior (fig.3, b).

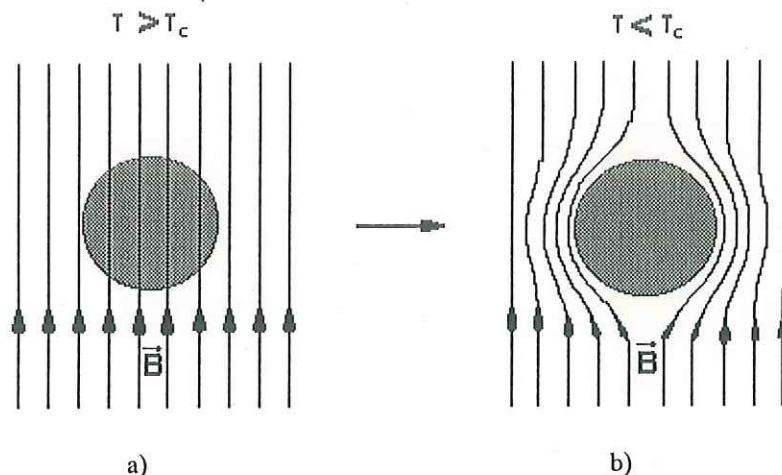


Figura 3. Expulsión de un campo magnético externo débil del interior de un material superconductor.

Este efecto permite a los superconductores repeler a los imanes y actuar como escudos magnéticos con gran eficiencia. Las propiedades de resistencia cero y diamagnetismo perfecto son dos parámetros críticos utilizados como criterios para establecer la superconductividad en un material.

El estado superconductor se puede romper no solo por llegar a una temperatura superior a T_c , sino también por aplicar un campo magnético muy grande o bien una corriente eléctrica muy alta.

II.2 Clasificación de los superconductores

Históricamente los primeros superconductores fueron simples elementos metálicos como mercurio, plomo, etc., pero las investigaciones posteriores mostraron que los materiales que poseen esta propiedad pueden provenir de diferente naturaleza: metales simples o complejos, orgánicos o no, cerámicos, óxidos. Sin embargo, el criterio que se utiliza para clasificarlos se basa sólo en una propiedad específica.

Las diferencias entre los materiales superconductores se encuentran en dos de los parámetros más esenciales de la superconductividad: la corriente crítica I_c y el campo crítico H_c . Estos dos parámetros establecen un límite en el cual el material pierde el estado superconductor.

Desde el comienzo de su estudio, los investigadores observaron que la superconductividad se destruía al aplicar un campo magnético externo muy grande, por lo cual se había encontrado una segunda limitante para el estado superconductor además de la T_c . Cuando se grafica el campo magnético interno B en función del campo magnético externo H , la curva muestra dos tipos de comportamiento (Ver fig.5). Estos dos tipos diferentes de comportamiento son los que determinan el tipo de superconductor.

Superconductores Tipo I

Este tipo de superconductores poseen solamente un campo magnético crítico B_c , y su diamagnetismo es perfecto, o bien casi perfecto. Esto se debe a que en realidad la inducción magnética penetra una cierta distancia conocida como longitud de penetración (como se verá en la siguiente sección), en la cual aparecen supercorrientes en una región de algunas decenas de nanómetros en los superconductores clásicos. El efecto Meissner se considera

una consecuencia de este diamagnetismo “perfecto”; un material superconductor de este tipo repele cualquier campo magnético externo, lo cual hace posible la levitación característica de este efecto.

La figura 4 muestra esquemáticamente la variación del campo crítico B_c con la temperatura. De aquí se puede observar que esta variación es aproximadamente parabólica:

$$B_c = B_0 \{1 - (T/T_c)^2\}, \quad 1)$$

donde B_0 es el valor extrapolado de B_c a $T = 0$.

La curva de magnetización de un superconductor ideal esta dada en la figura 5, A). En el sistema de unidades MKS se puede escribir

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad 2)$$

donde $\mathbf{M}$ es la magnetización y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$.

El efecto Meissner, $\mathbf{B} = 0$, corresponde a $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$. Arriba de la temperatura crítica B_c el material se vuelve normal, así que $\mathbf{M} = 0$. El signo negativo muestra que el material se vuelve perfectamente diamagnético y expulsa el flujo desde su interior por medio de las supercorrientes superficiales.

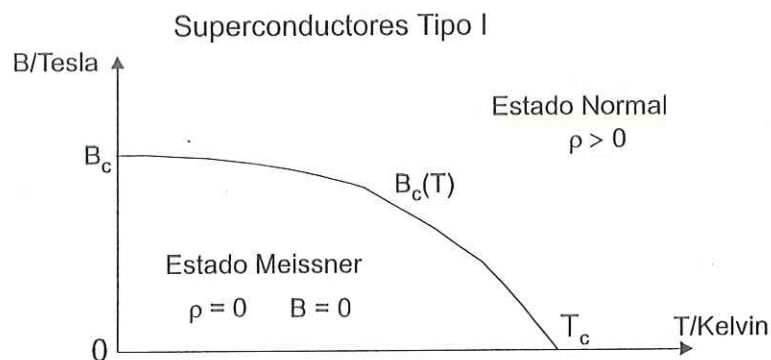


Figura 4. Diagrama esquemático de $B_c(T)$ para superconductores Tipo I.

En este tipo de materiales la corriente no es homogénea. La corriente sólo circula sobre la superficie en la antes mencionada longitud de penetración. El comportamiento de estos superconductores es relativamente simple debido a la existencia de un sólo campo magnético crítico: existen sólo dos estados, el superconductor donde se presenta el efecto Meissner y el normal donde el material recobra su resistencia.

Otra característica de este tipo de superconductores es que no pueden estar bajo la influencia de una fuerza de Lorentz. Esto es a consecuencia de que el campo magnético no penetra el material, $\mathbf{B} = 0$ (Efecto Meissner).

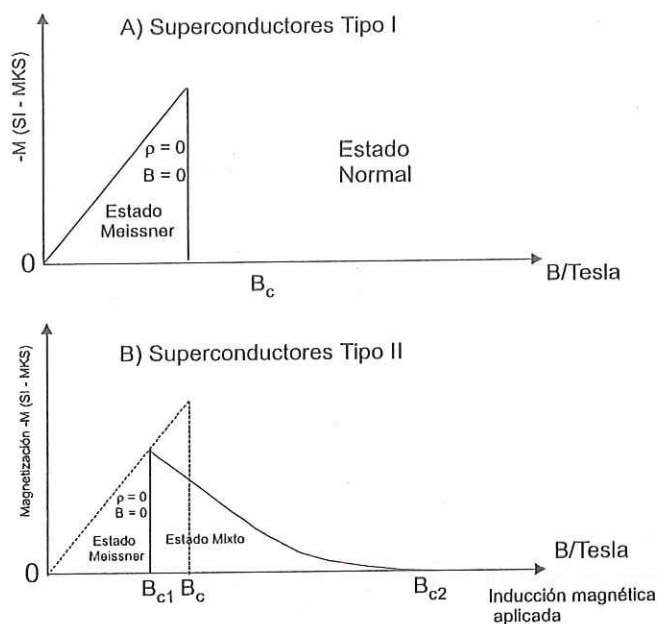


Figura 5. Variación de la magnetización en función del campo magnético para A) superconductores Tipo I y B) superconductores Tipo II.

Superconductores Tipo II

Estos superconductores tienen dos campos magnéticos críticos: B_{c1} y B_{c2} , el segundo posee un valor más elevado que el primero. La consecuencia de que existan dos campos magnéticos críticos es que, a diferencia de los superconductores tipo I, tenemos tres zonas a considerar: por abajo de B_{c1} el comportamiento es similar a los superconductores tipo I. Para campos con valores entre B_{c1} y B_{c2} , el diamagnetismo no es perfecto. Aquí se dice que el superconductor se encuentra en un estado mixto, ya que aunque permanece el estado superconductor, el campo magnético externo penetra parcialmente el material. El efecto Meissner se presenta sólo parcialmente. Por encima de B_{c2} , el material regresa al estado de resistencia normal (ver fig.5, B).

Para todos los campos aplicados $B_{c1} < B < B_{c2}$, el flujo magnético parcialmente penetra el material superconductor en la forma de filamentos microscópicos muy delgados llamados

vórtices (fig. 6). Gracias a esta penetración parcial, el material puede soportar fuertes campos magnéticos externos sin regresar al estado superconductor.

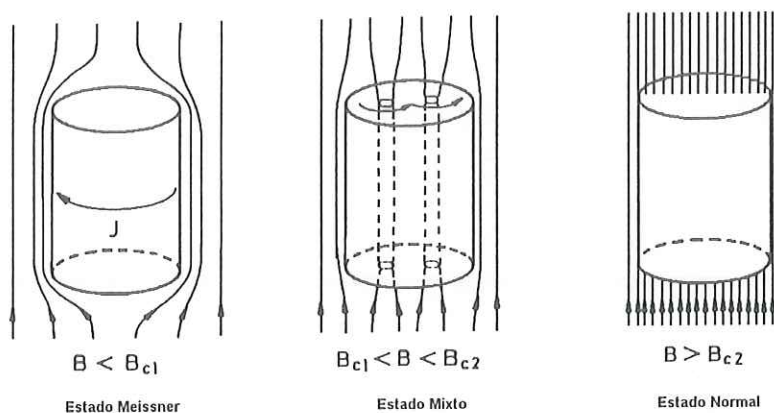


Figura 6. Penetración del flujo magnético en el estado mixto en un superconductor de Tipo II.

II.3 Longitud de penetración λ

La longitud de penetración es una propiedad que caracteriza a un material superconductor. Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando se presenta el efecto Meissner en un superconductor la inducción magnética en el interior es cero ($B=0$), sin embargo no sucede lo mismo en la superficie del material. Para que la inducción magnética sea igual a cero se requiere que las corrientes en la superficie incrementen la magnetización $\mathbf{M}$, tal que la suma de ésta con el campo magnético externo sea igual a cero, o sea, $\mathbf{M} + \mathbf{H} = 0$. Como la resistividad es cero, estas corrientes superficiales no disipan energía, por lo que se les conoce como supercorrientes. El grosor de la muestra, medida desde la superficie, por el cual fluyen estas supercorrientes se llama longitud de penetración del campo magnético, λ . Esta longitud es uno de los parámetros que caracterizan a los superconductores.

Otra definición conocida como longitud de penetración, es también la extensión de la supercorriente alrededor de los vórtices que penetran en la muestra en el estado mixto (entre B_{c1} y B_{c2}) de los superconductores del tipo II.

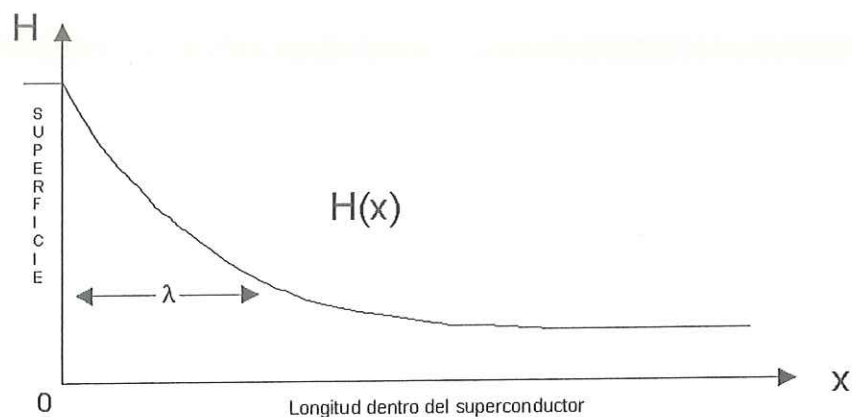


Figura 7. Gráfica del decaimiento esquemático de un campo magnético en el interior de un superconductor.

II.4 Longitud de coherencia

Se le llama longitud de coherencia ξ a la distancia entre dos electrones en el par de Cooper dentro del estado superconductor altamente correlacionado y coherente. O bien, ξ es la medida de la distancia donde el parámetro de brecha de energía Δ , puede variar por ejemplo en un campo magnético variante en el espacio o cerca de la frontera del estado normal de un superconductor metálico.

II.5 Par de Cooper

Cuando se enfría un material por debajo de su temperatura crítica T_c , el gas de electrones individuales repulsivos que caracteriza al estado normal, se transforma así mismo en un tipo de fluido diferente: un fluido cuántico de pares de electrones altamente correlacionado. Por debajo de T_c un electrón de conducción de un momento y espín dados se acopla débilmente con otro electrón de exactamente un momento y espín opuestos. Estos pares de electrones acoplados se llaman Pares de Cooper.

II.6 Anclaje de vórtices

Como se mencionó en el capítulo I, los superconductores de alta T_c se consideran esencialmente de Tipo II, en donde un campo magnético externo puede penetrar la muestra a través de grupos de líneas de campo magnético separadas por regiones superconductoras. Sin embargo existe un problema: las densidades de corriente J_c (corriente eléctrica dividida por el área de la sección transversal) en los materiales de alta T_c son mucho menores que los

materiales superconductores convencionales. Se cree que esta inhabilidad de transportar grandes corrientes se debe al falta de anclaje de los vórtices o fluxoides, los cuales son los sitios donde se concentra el campo magnético en el superconductor. Si estos sitios tienen la libertad de moverse en el cristal cuando son empujados por el paso de la corriente eléctrica, como en el caso donde no hay anclaje, la energía se disiparía y podría resultar que el comportamiento de la superconductividad se degradara, regresando eventualmente al estado normal. Existen razones para creer que estos fluxoides se comportan como un arreglo de líneas paralelas (o vórtices) y muy parecidos a un conjunto de *spaghetti* enrollado (ver fig.8,b), el cual se conoce como fluido de vórtices. A bajas temperaturas, se especula que se forma un “cristal” de líneas de vórtices. El entendimiento de cómo este conjunto de líneas de *spaghetti* se forma y se mueve es un tema de investigación aún muy activo (Vidali, 1993).

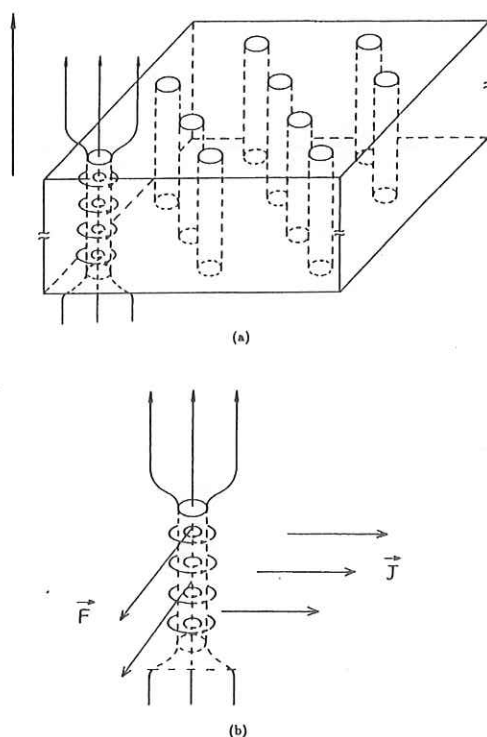


Figura 8. a) Diagrama esquemático del estado mixto de un superconductor de Tipo II. b) La fuerza de Lorentz $\vec{F}$ en un flujo de líneas en la presencia de una corriente $\vec{J}$.

Estos vórtices pueden anclarse evitando su movimiento en el material, con la ayuda de impurezas o defectos en el cristal. Algunos ejemplos de estas impurezas es la adición de

elementos poco activos, como el oro y la plata (Galván *et al.*, 1994), al material superconductor. También se considera como impureza efectiva agregar $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ al sistema 1-2-3; esta fase se conoce como la fase 2-1-1 y no es superconductora. En cuanto a los defectos creados en el material superconductor, se ha encontrado que la irradiación del material con determinadas partículas mejora el anclaje de los vórtices y a la vez se incrementa la densidad de corriente J_c en el material.

III. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

III.1 Preparación de las muestras

Para la realización de este estudio se prepararon muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ impurificadas con plata en las proporciones de 0, 3 y 6.5% en peso, a partir de los compuestos Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO y Ag_2O_2 (99.99% de pureza) en las cantidades obtenidas estequiométricamente y según la concentración de Ag_2O_2 , las cuales se presentan en la siguiente tabla:

Tabla I. Cantidad de los compuestos utilizados en gramos.

Concentración de plata	Y_2O_3	$BaCO_3$	CuO	Ag_2O_2
0%	1.3617	4.7601	2.8782	-----
3%	1.3617	4.7601	2.8782	0.270
6.5%	1.3617	4.7601	2.8782	0.585

Estos compuestos fueron mezclados por medio de precipitación química con HNO_3 al 50% y calentando a sequedad a $40^\circ C$ aproximadamente por 3 horas. Los polvos resultantes fueron colocados en crisoles y calcinados a $900^\circ C$ en aire en un horno de temperatura controlada con una rapidez de calentamiento de $3^\circ C/min$ por 24 horas, enfriando dentro del horno. Posteriormente se pulverizó el material y se formaron pastillas de 1.5 cm de diámetro y 2 mm de espesor bajo una presión de 7 ton/cm^2 , las cuales se sinterizaron a $910^\circ C$ con la misma rapidez de calentamiento por un periodo de tiempo de 24 horas permitiendo nuevamente enfriarse dentro del horno.

Se elaboraron en total una cantidad de 12 muestras en forma de pastillas del material superconductor, las cuales se dividieron en 4 grupos con 3 muestras cada uno: de 0, 3 y 6.5% de concentración de Ag_2O_2 . Se verificó con todas las muestras el efecto Meissner para asegurar que realmente fueran superconductoras, obteniendo resultados satisfactorios. A continuación, 3 de los 4 grupos de muestras fueron irradiados mediante un acelerador Van de Graaff de 2 MeV con electrones en dosis de 50, 100 y 150 Mrad.

III.2 Método de medición de la resistencia eléctrica

Dada la importancia de la temperatura crítica T_c y la temperatura cero T_0 , la cual es la temperatura en donde la resistencia del material es cero, es fundamental para este estudio determinar la variación de la resistencia eléctrica de las muestras con la temperatura. Para realizar esta medición se utilizó el método de las cuatro puntas, y para esto se requiere que la muestra, que se encuentra en forma de pastilla, se corte en forma tetragonal de aproximadamente $5 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}^3$. A la muestra se le colocan cuatro contactos eléctricos que consisten en alambres de platino de 0.0762 mm de diámetro, como se indica en la figura 9; por los contactos de los extremos pasará la corriente eléctrica y por los dos contactos del centro se mide la caída de voltaje debida a la resistencia de la muestra.

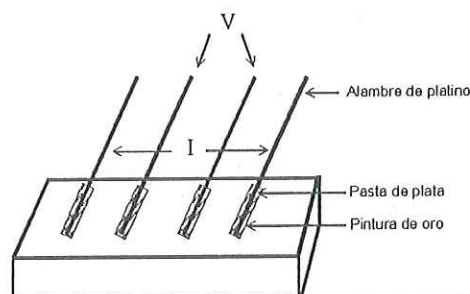


Figura 9. Diagrama esquemático de una muestra con contactos eléctricos para la medición de resistencia en función de la temperatura.

Para asegurar una buena conducción eléctrica entre la muestra y los contactos, se aplica previamente una pintura de oro sobre la muestra en los sitios en donde se colocarán los alambres horneando después a 200°C por un tiempo de 2 minutos para que la pintura de oro seque. Los alambres de platino se adhieren a la muestra con la ayuda de pasta de plata, y para esto también es necesario hornear la muestra a 200°C por 4 minutos. El calibre de los alambres de platino que se conectan a la muestra se escoge de manera que la conducción de calor sea mínima para no afectar la temperatura de la muestra.

Las mediciones se realizaron en un aparato para medir resistencia eléctrica del tipo Linear Research (LR-400), el cual trabaja con una fuente de corriente alterna a una frecuencia de 16 Hz utilizando una corriente menor que 10 mA.

Los datos obtenidos al medir resistencia en función de la temperatura dependen de la geometría de cada muestra ya que al atravesar la corriente el material, la resistencia de éste

depende del largo y espesor que tenga. De forma más conveniente, esta información se representa como resistividad (ρ) en función de la temperatura. Para esto utilizamos la siguiente expresión matemática:

$$\rho = \frac{VA}{IL} \quad 3)$$

donde A es el área de la sección transversal de la muestra y L la distancia entre los contactos del centro de la muestra que son los que determinan el voltaje.

III.2.1 El sistema Criogénico

La variación de la resistencia en función de la temperatura, es una de las mediciones primordiales para determinar la superconductividad en los materiales al encontrarse la resistencia cero. La temperatura en la cual esto sucede se conoce como temperatura cero T_0 , y se encuentra por debajo del valor de la temperatura crítica T_c . Esta propiedad de resistencia cero, requiere un cuidado particular en su medición y análisis para que los datos obtenidos sean confiables. En la figura 10 se muestra un aparato de baja temperatura utilizado para este tipo de medición el cual consiste en dos recipientes, uno dentro del otro, conocido como Dewar, donde el más externo contiene nitrógeno líquido y el interno helio líquido. Esto es para obtener un baño criogénico a bajas temperaturas. Dentro del recipiente con helio se coloca la muestra que se va a medir.

Al realizar estas mediciones es necesario tener un buen contacto térmico ya que el material por ser cerámico no es un buen conductor térmico. En algunos experimentos, la muestra se localiza en un escudo térmico de cobre, separado térmicamente del baño criogénico y provisto de un diodo termómetro y de una bobina calefactora. Esto es para mantener la temperatura por encima de la del baño criogénico que comúnmente se encuentra entre las temperaturas del helio y nitrógeno líquidos.

Una técnica alternativa es el uso de un refrigerador con el fin de mantener y controlar la temperatura en el volumen de la muestra. Los cables conductores del termómetro así como las conexiones eléctricas para la resistividad, necesitan estar térmicamente aislados como para soportar un decremento de calor a una temperatura similar a la de la muestra. Se debe considerar el calor producido por el efecto Joule durante la medición. Las conexiones eléctricas para la medición de la resistividad, usualmente se realizan con cables de corriente

y voltaje separados, donde la resistencia se obtiene al determinar los cambios de voltaje al pasar una corriente constante a través de la muestra (Vanderah, 1986).

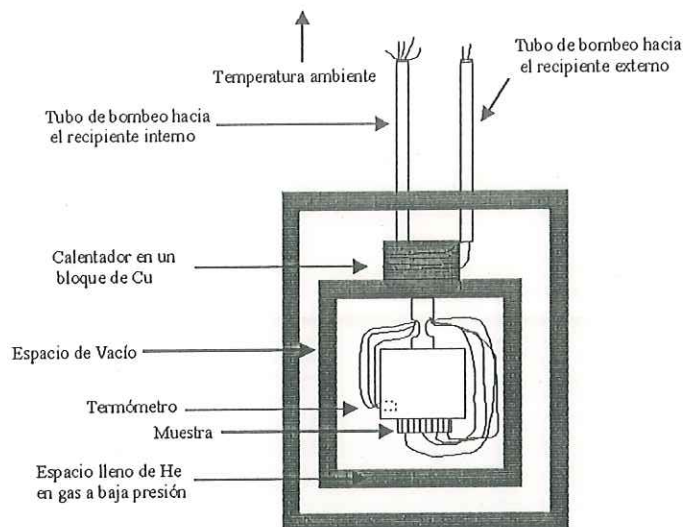


Figura 10. Esquema de un aparato para medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

III.3 Análisis por difracción de Rayos X

Esta técnica permite determinar los cambios microestructurales en el material debidos a la adición de Ag y a la dosis de irradiación recibida. Para obtener una orientación aleatoria de los planos cristalográficos que constituyen el material superconductor, este se pulverizó con ayuda de un mortero de ágata y se colocó uniformemente sobre un porta-muestras apropiado al aparato. Estas mediciones se realizaron utilizando un difractómetro de rayos X del tipo Philips XRD/X'PERT empleando una radiación de Cu- k_{α} a un voltaje de 40 kV y una corriente de 45 mA.

III.3.1 Difracción de rayos X

La mayoría de los materiales sólidos son cristalinos. Un cristal está formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. Un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas direcciones dentro de él, pero debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras interferirán destructivamente.

Se puede considerar que los átomos de un cristal pertenecen a grupos que definen familias de planos paralelos, teniendo cada grupo una separación característica entre los planos que lo componen. Estos planos se conocen como planos de Bragg. Las condiciones que debe cumplir la radiación que dispersan los átomos de un cristal para que haya interferencia constructiva se pueden obtener a partir de la figura 11. Una haz de rayos X de longitud de onda λ incide formando un ángulo θ con la superficie de un cristal que contiene una familia de planos de Bragg separados entre sí por una distancia d . El haz llega al átomo A en el primer plano y al átomo B en el siguiente. Cada uno de ellos dispersa parte del haz en todas las direcciones del espacio. La interferencia constructiva tendrá lugar solamente entre aquellos rayos dispersos que sean paralelos y cuyos recorridos difieran exactamente en λ , 2λ , 3λ , etc. La diferencia de recorrido debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero.

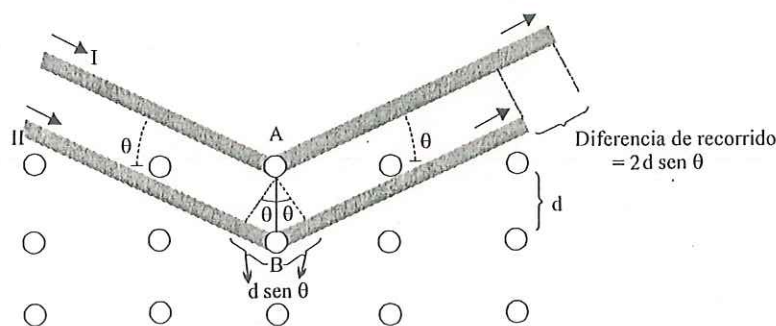


Figura 11. Dispersión de rayos X por un cristal cúbico.

Los únicos rayos dispersados por A y B en los que se cumple esto son los marcados por I y II en la figura 11. La primera condición es que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original. La segunda condición es que

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad 4)$$

ya que el rayo II debe recorrer la distancia $2d \sin \theta$ más que el rayo I. El número n es el orden del haz dispersado.

El diseño esquemático de un difractómetro de rayos X, basado en el análisis de Bragg, aparece en la figura 12. Un haz colimado de rayos X incide sobre un cristal bajo un ángulo θ y se coloca un detector, de modo que registre los rayos cuyo ángulo de dispersión sea también θ . Cualquier rayo X que llegue al detector obedecerá a la primera condición de

Bragg. Si varía θ , el detector registrará los picos de intensidad correspondientes a las órdenes predichas por la ecuación 4 (Beiser, 1988).

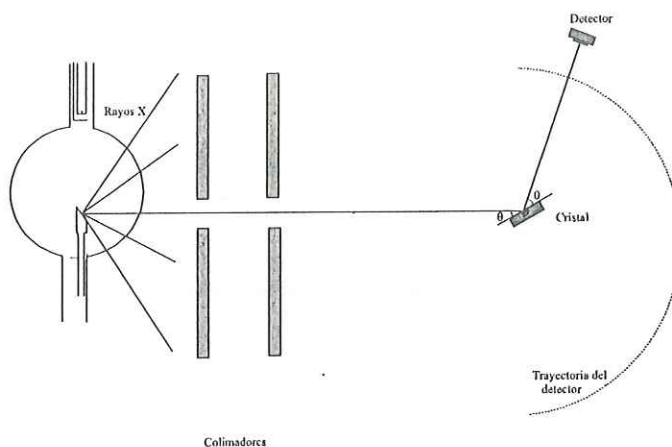


Figura 12. Difractómetro de rayos X.

III.4 Microscopía óptica

Las fotografías obtenidas por medio de la microscopía óptica muestran la estructura del material y la orientación de los granos que lo constituyen, así como las áreas donde se sitúa la plata en las muestras que la contienen. También es posible observar la fragmentación de los granos de las muestras según la dosis de irradiación a la que fueron expuestas.

Para este análisis, un fragmento de cada muestra se puso en resina con el fin de facilitar su manejo. Para poder obtener una imagen clara de los granos y fronteras de grano se pulieron las muestras con lijas de tamaño de grano de 600, 1000 y 1500. A continuación se pulieron las muestras a semiespejo con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm sobre un paño muy fino obteniendo una imagen de la estructura del material bien definida. Al momento de hacer las tomas para la micrografía óptica y de barrido se atacaron las muestras con nital (ácido nítrico y etanol) al 5% por un tiempo de 5 segundos. Esto se hace con la finalidad de revelar los detalles de la superficie de las muestras. Las fotografías para microscopía óptica se tomaron con una cámara especial para imágenes de microscopio.

III.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La utilización de la microscopía de barrido fue principalmente para observar a detalle el tamaño de los granos y la forma de las fronteras de grano de las muestras. Se esperaba

apreciar diferencias entre las muestras de acuerdo al porcentaje de plata que contengan y a la dosis de radiación que éstas hayan recibido. También se realizó un análisis de energía dispersa para determinar la composición química en ciertas regiones del material. El estudio se realizó mediante un detector EDS colocado en un microscopio JEOL JSM-5300 provisto de un sistema Kevex.

III.5.1 Funcionamiento del microscopio de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza principalmente para estudiar las superficies de los materiales, o bien la estructura cercana a la superficie en los materiales en bulto. La figura 13, muestra un diagrama esquemático de los principales componentes y el modo de operación de un SEM simple. Contiene un cañón de electrones, usualmente con un filamento de tungsteno de emisión termoiónica, que produce electrones y los acelera con una energía entre 2 y 40 KeV. Además, dos o tres lentes condensadoras disminuyen el rayo de electrones hasta que, golpeando la muestra, alcanza un diámetro de 2-10 nm.

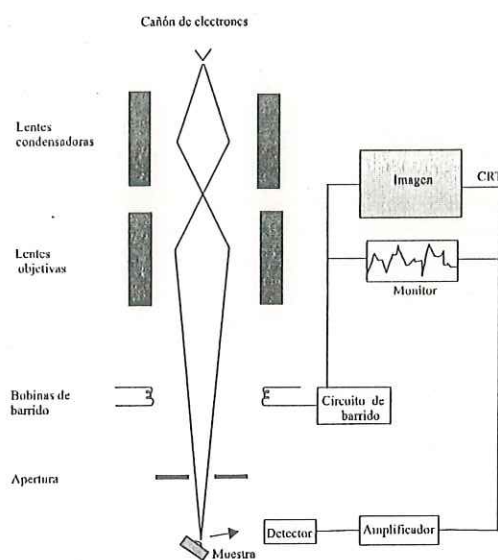


Figura 13. Principales componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Este fino rayo de electrones se barre a través de la muestra por las bobinas de barrido, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía, o de otra radiación, obtenidos de cada punto de la superficie. Al mismo tiempo, la mancha de un tubo

de rayos catódicos (CRT) se recorre a través de la pantalla, mientras la brillantez de la mancha se modula por un amplificador de corriente desde el detector. El rayo de electrones y la mancha del CRT se barren ambos en una forma similar al de un receptor de televisión, esto es, un grupo en forma rectangular de líneas rectas conocido como *raster* o rastreador. El mecanismo por el cual la imagen se aumenta es extremadamente sencillo y no implica lentes del todo. El barrido del rastreador con el rayo de electrones sobre la muestra es mucho más pequeño que el rastreo desplegado en el CRT. El aumento lineal es entonces la longitud L de un lado del CRT dividida por la longitud de un lado l del rastreador sobre la muestra. Por ejemplo, si el rayo de electrones barre una área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ sobre la muestra, y la imagen que se despliega en la pantalla del CRT es de $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$, la imagen aumentada será de $10\ 000 \times$.

Una de las principales características del SEM es que, en principio, cualquier radiación de la muestra o cualquier cambio que se pueda detectar en la muestra puede utilizarse para producir una señal que module al CRT y así dar contraste a la imagen. Cada señal es el resultado de alguna interacción particular entre los electrones incidentes y la muestra, conteniendo probablemente información diferente acerca del material. La figura 14 muestra algunas de las señales utilizadas en el SEM.

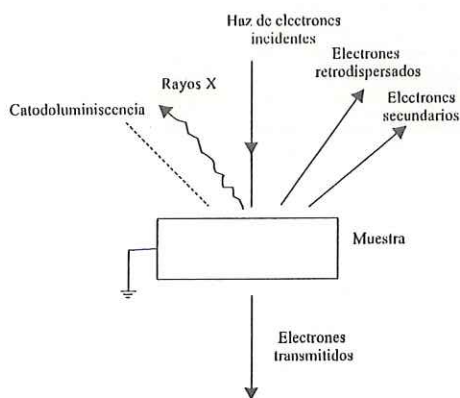


Figura 14. Algunas de las señales utilizadas en el SEM.

Todos los microscopios electrónicos de barrido normalmente tienen la facilidad de detectar electrones secundarios y electrones retrodispersados. Otras radiaciones como los rayos X se usan principalmente para análisis químicos más que para imágenes. En la microscopía electrónica de barrido las señales de interés son los electrones secundarios y

los retrodispersados, ya que la cantidad de éstos varía según la topografía de la superficie de la muestra al ser golpeada por el rayo de electrones. La emisión de electrones secundarios se encuentra confinada a un volumen próximo al área de impacto permitiendo con ello que las imágenes sean obtenidas con una resolución relativamente alta. La apariencia tridimensional de las imágenes es debida a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico que hace que los electrones secundarios muestren relieves por efecto de contraste de las sombras producidas a partir de la muestra (Goodhew y Humphreys, 1988).

IV. RESULTADOS

IV.1 Resistividad vs temperatura

Las mediciones de resistencia en función de la temperatura se realizaron mediante el método de las cuatro puntas. Los resultados obtenidos muestran curvas características del material superconductor de 1-2-3. Ya que los resultados de las mediciones realizadas dependen de la geometría de las muestras, éstos se presentan como resistividad (ρ) vs temperatura. En la figura 15 se muestra la curva de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra de 1-2-3 no irradiada. La figura 16 muestra las curvas de esta misma medición de las muestras de 1-2-3 con un contenido de Ag del 3% en peso, no irradiada e irradiadas con electrones en dosis de 50, 100 y 150 Mrad. La figura 17 muestra las curvas para las muestras de 1-2-3 con 6.5% de Ag no irradiada e irradiadas a 50 y 100 Mrad.

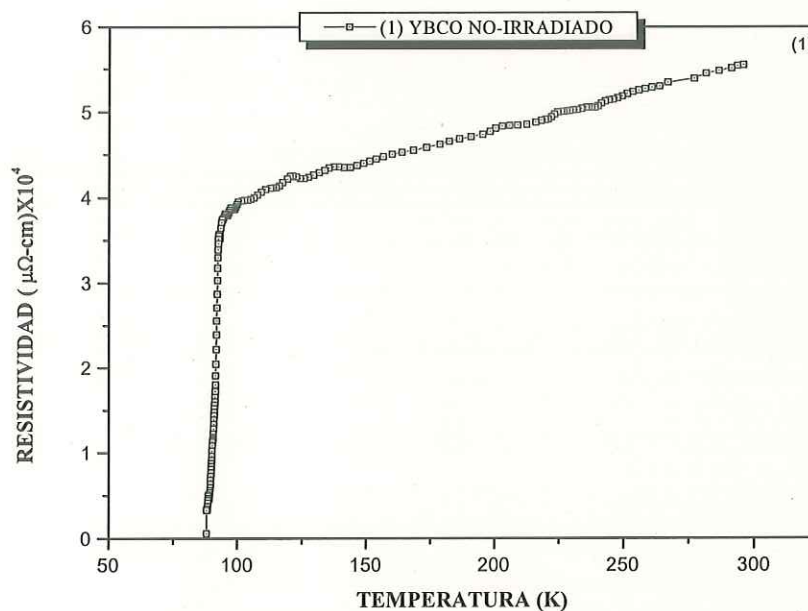


Figura 15. Gráfica de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura de la muestra de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

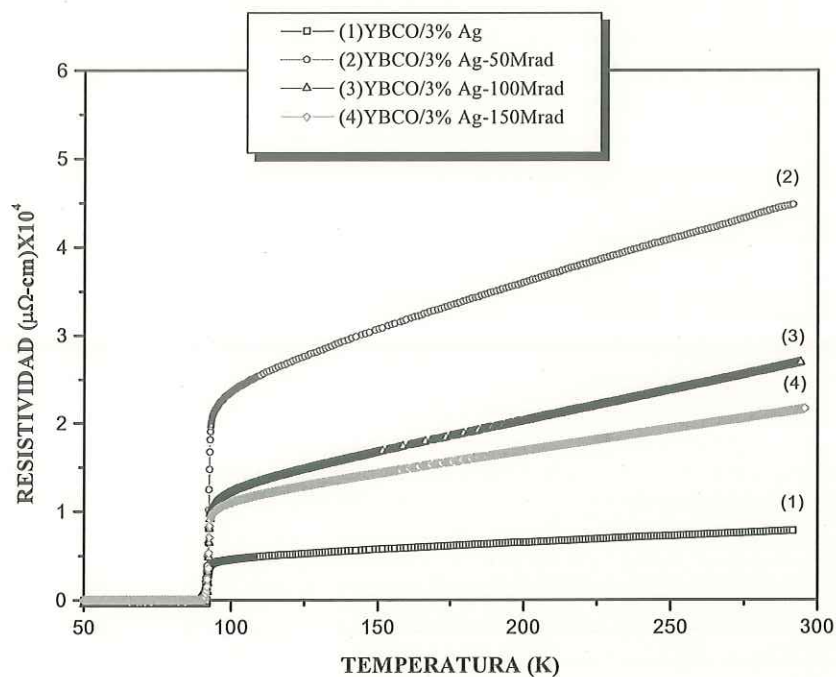


Figura 16. Gráfica de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura de las muestras de YBCO/3% de Ag: (1) No irradiada, (2) irradiada a 50 Mrad, (3) irradiada a 100 Mrad y (4) irradiada a 150 Mrad.

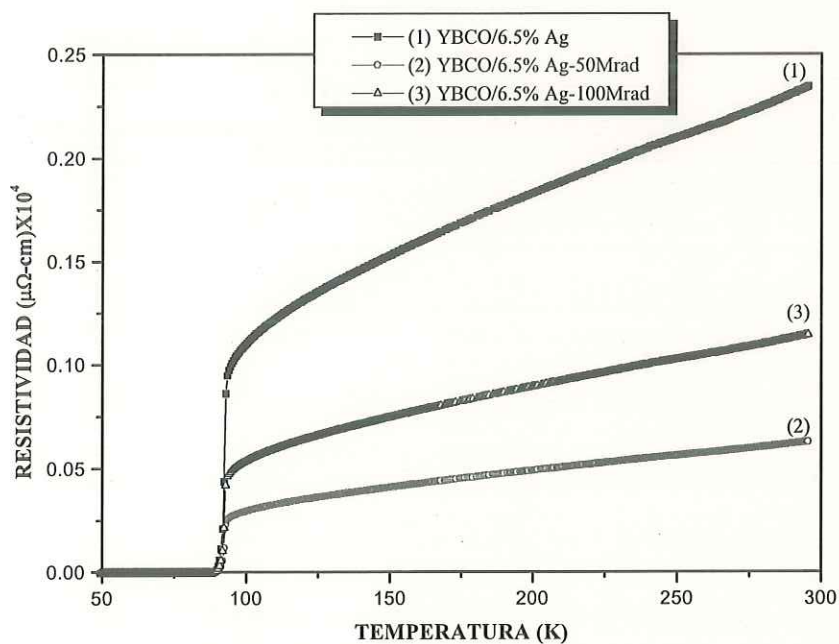


Figura 17. Gráfica de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura de las muestras de YBCO/6.5% de Ag: (1) No irradiada, (2) irradiada a 50 Mrad y (3) irradiada a 100 Mrad.

De la Tabla II se puede observar que la temperatura crítica encontrada para la muestra de YBCO no irradiada es de 91.6 K, la cual es muy aproximada con la reportada en 94 K (Chu *et al.*, 1987). En esta misma tabla, se observa que los valores para las temperatura críticas de las muestras que contienen 3 y 6.5% de Ag no irradiadas e irradiadas se encuentran también muy cerca de este valor. Por otro lado la temperatura cero de las muestras, la temperatura a la cual la resistencia es cero, tiene un ligero aumento conforme aumenta la cantidad de Ag y la dosis de irradiación.

Tabla II. Resultados obtenidos de las curvas de resistividad vs temperatura de las muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, YBCO /3% e YBCO/6.5% de Ag. T_c : temperatura crítica, T_0 : temperatura correspondiente a la resistencia cero, R: resistencia medida a temperatura ambiente, ΔT_c : $T_c - T_0$.

Muestra	T_c (K)	T_0 (K)	R(Ohm)	ΔT_c
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$	91.60	88.20	0.0067	3.40
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/3\% Ag_2O_2$	92.23	88.70	0.0180	3.53
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/3\% Ag_2O_2$ 50 Mrad	92.54	90.52	0.1460	2.02
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/3\% Ag_2O_2$ 100 Mrad	92.46	91.83	0.0060	0.63
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/3\% Ag_2O_2$ 150 Mrad	92.47	90.47	0.1090	2.00
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/6.5\% Ag_2O_2$	92.50	89.23	0.0092	3.27
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/6.5\% Ag_2O_2$ 50 Mrad	92.60	91.83	0.0082	0.77
$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/6.5\% Ag_2O_2$ 100 Mrad	92.30	91.85	0.0078	0.45

IV.2 Difracción de Rayos X

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Philips XRD/X'PERT empleando una radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ a un voltaje de 40 kV y una corriente de 45 mA. Las mediciones se efectuaron por el método de polvos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en las figuras 18, 19 y 20.

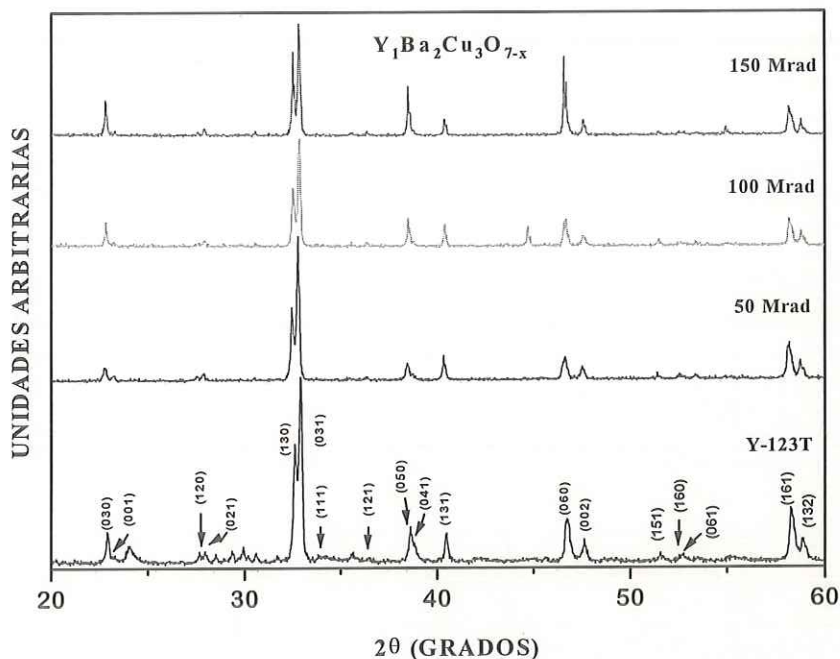


Figura 18. Difractogramas de rayos X de las muestras de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

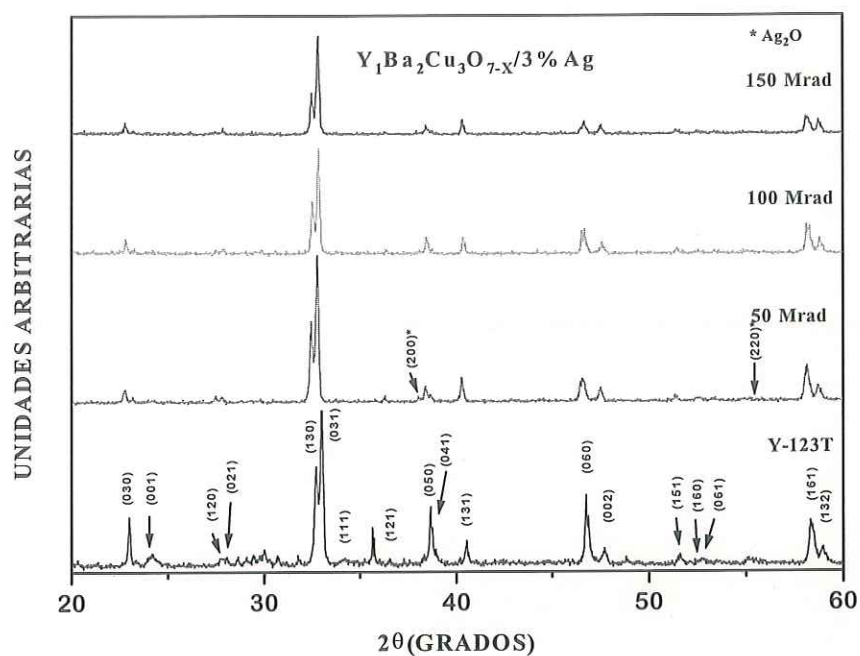


Figura 19. Difractogramas de rayos X de las muestras de YBCO/3% de Ag.

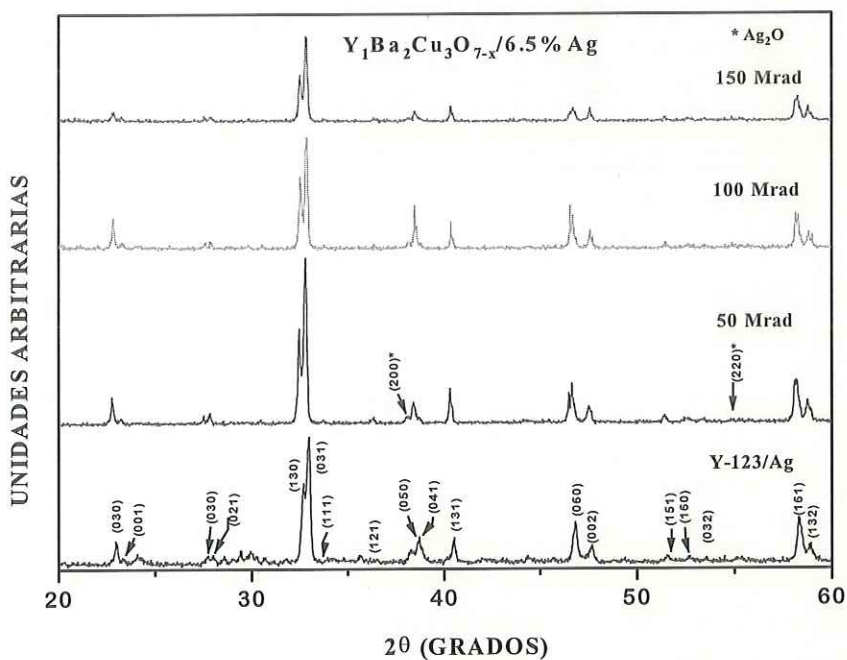


Figura 20. Difractogramas de rayos X de las muestras de YBCO/6.5% de Ag.

IV.3 Microscopía óptica

Las fotografías obtenidas de la microscopía óptica de las muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ no irradiada e irradiadas a 50, 100 y 150 Mrad se presentan en la figura 21. Las muestras para su mejor observación fueron pulidas a semiespejo con pasta de diamante de $1\ \mu m$ y atacadas con nital (ácido nítrico y etanol) al 5% por un tiempo de 5 segundos.



Figura 21. Microscopía óptica de muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ pulidas con pasta de diamante de $1\ \mu m$: a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad, c) irradiada a 100 Mrad y d) irradiada a 150 Mrad.

En la fig, 21, a) la flecha negra señala a un grano de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ y la flecha blanca indica cúmulos de óxidos.

La figura 22 muestra las fotografías obtenidas con el microscopio óptico de las muestras de YBCO con 6.5% de Ag no irradiada e irradiadas a 50 y 100 Mrad. Estas muestras al igual que las que no contienen Ag, fueron pulidas a semiespejo con pasta de diamante de 1 μm y atacadas con nital (ácido nítrico y etanol) al 5% por un tiempo de 5 segundos.

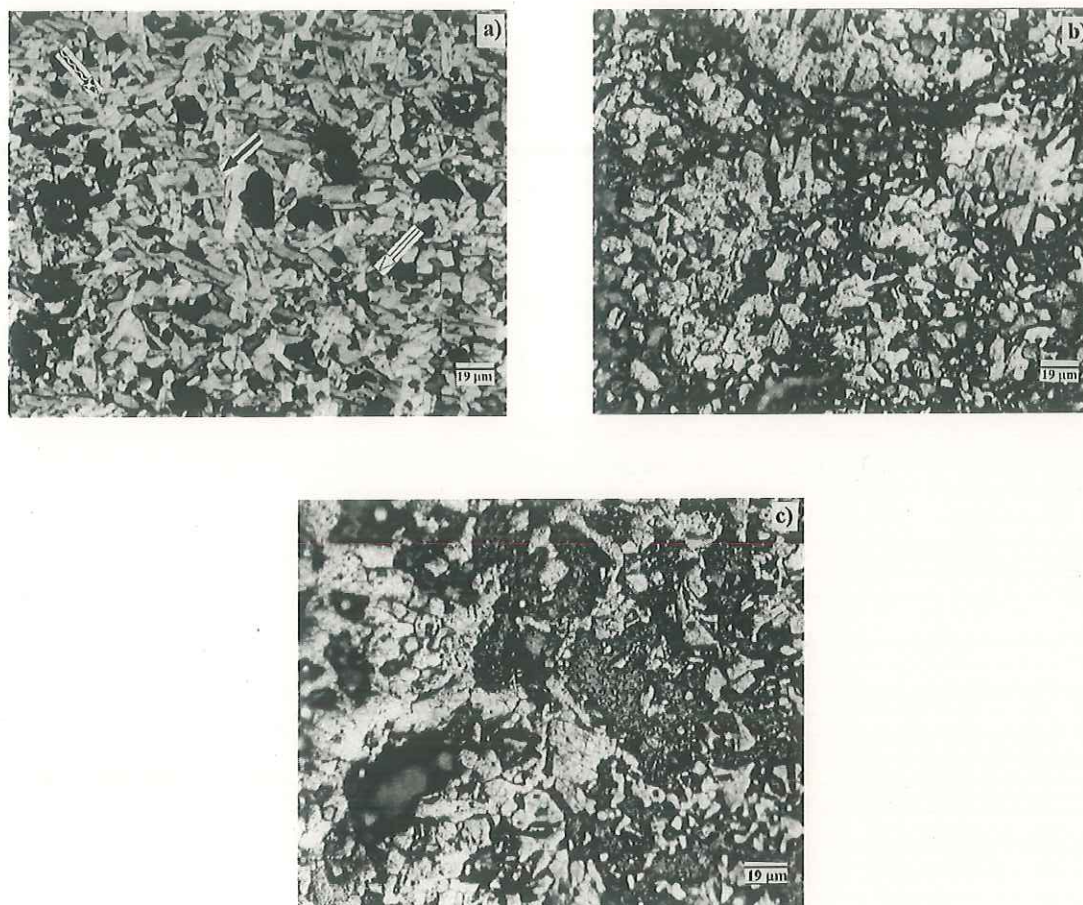


Figura 22. Microscopía óptica de muestras de YBCO con 6.5% de Ag pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad y c) irradiada a 100 Mrad.

En la fig. 22, a) la flecha blanca señala granos de óxidos, la flecha negra señala granos de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y la flecha moteada indica cúmulos de plata segregada en el material.

IV.4 Microscopía de barrido (SEM)

Las tomas de microscopía de barrido de las muestras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ no irradiada e irradiadas a 50 y 150 Mrad se muestran en la figura 23.

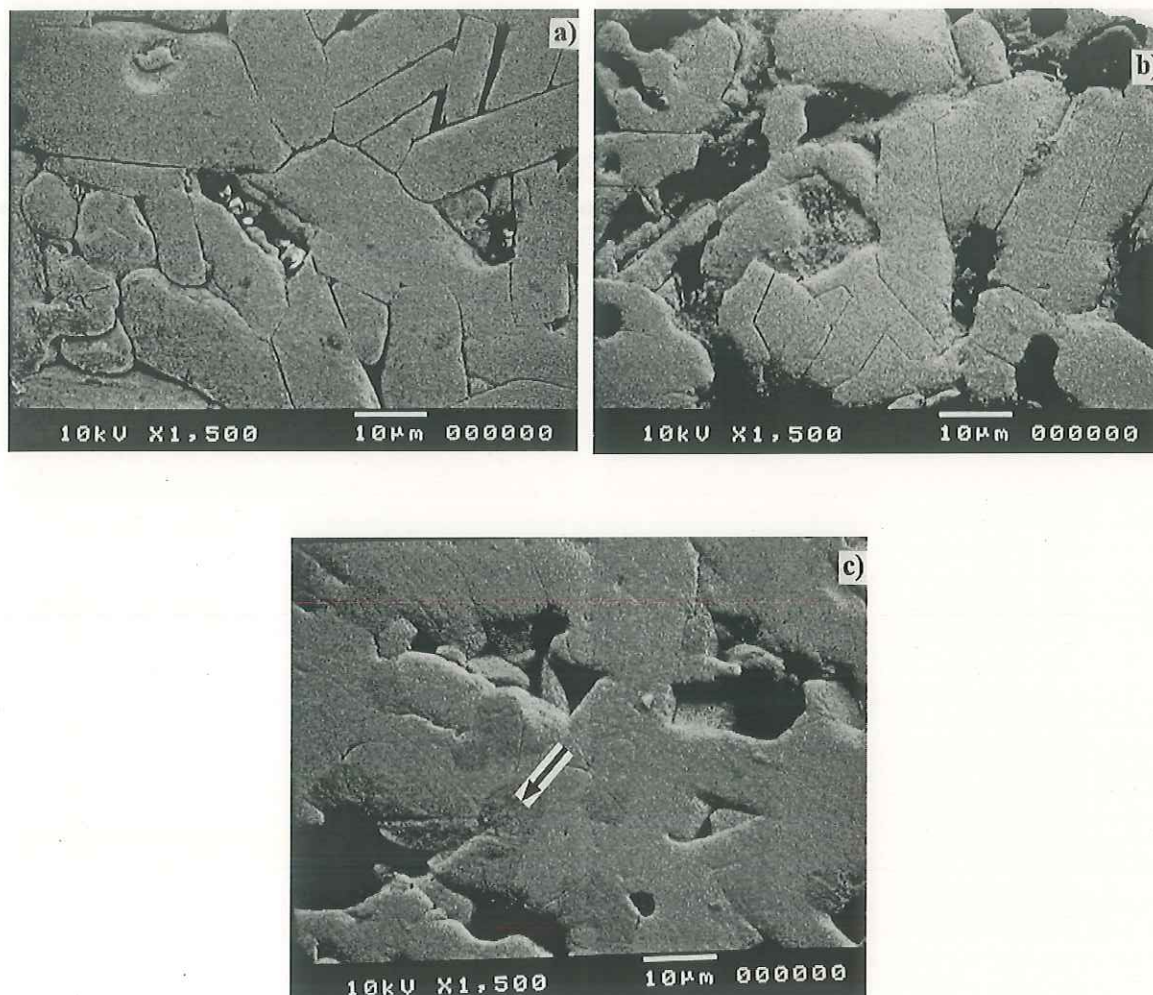


Figura 23. Microscopía de barrido de muestras de YBCO pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad y c) irradiada a 150 Mrad.

En la figura 23, c) la flecha señala granos de $BaCuO_2$ y CuO , los cuales se identificaron por medio de análisis químico con EDS.

La figura 24 presenta las tomas de las muestras de YBCO con 6.5% de Ag no irradiada e irradiadas a 50 y 150 Mrad.

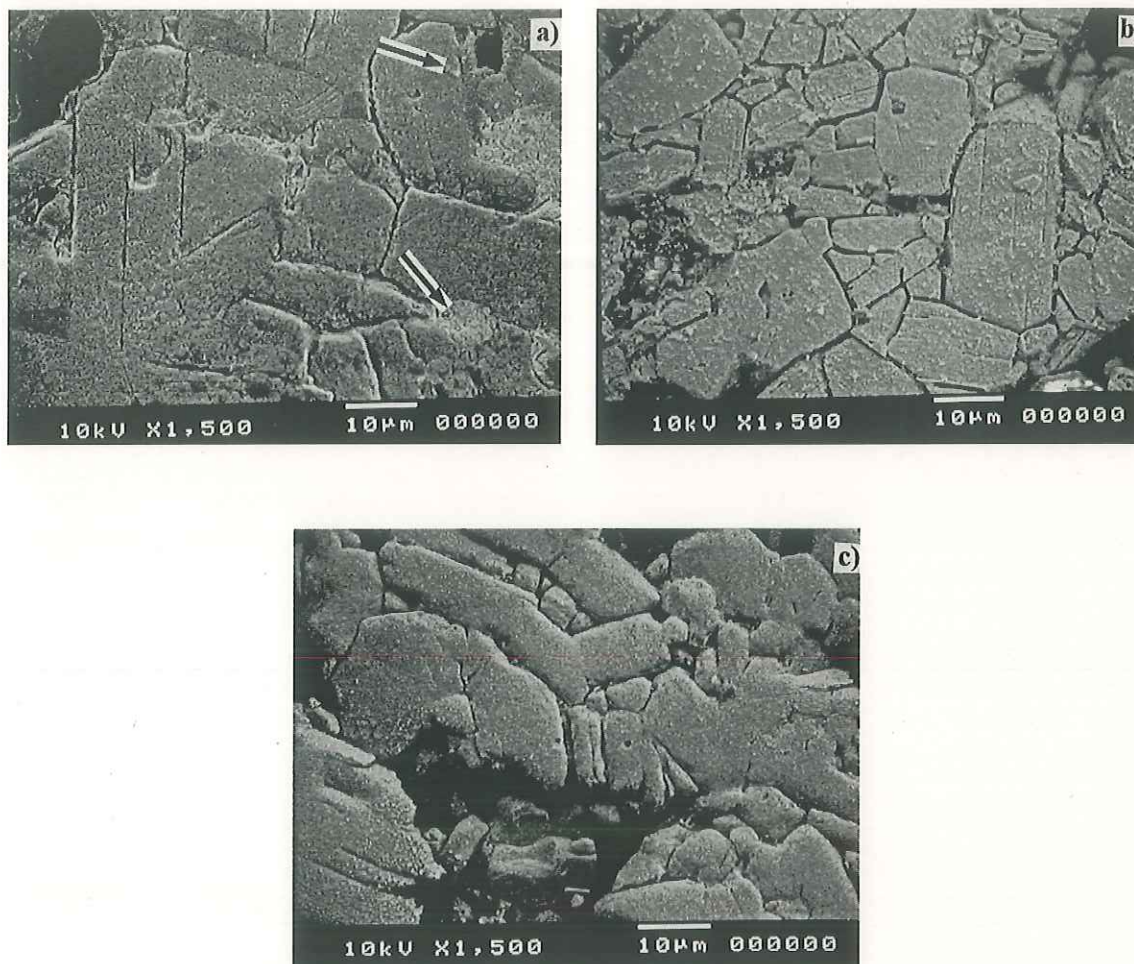


Figura 24. Microscopía de barrido de muestras de YBCO con 6.5% de Ag pulidas con pasta de diamante de 1 μm : a) No irradiada, b) irradiada a 50 Mrad y c) irradiada a 150 Mrad.

En la fig. 24, a) las flechas indican cúmulos de Ag segregada en los huecos y fronteras de grano del material de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Se escogieron estas muestras, tanto las que contienen Ag como las que no, para la microscopía de barrido por ser las dosis de irradiación y el contenido de Ag donde se encontraron cambios más notables en la estructura del material. Las muestras fueron las mismas utilizadas en la microscopía óptica por lo que todas tienen un pulido a semiespejo con pasta de diamante de 1 μm .

V. DISCUSIÓN

De la tabla II, se observa que la temperatura crítica T_c es mayor en las muestras que contienen Ag en relación a la muestra que no la contiene. A su vez, la T_c se incrementa de forma casi proporcional al contenido de Ag en las muestras (ver fig. 25). En lo que respecta a la irradiación recibida, en las muestras que contienen 3% de Ag, la variación de la T_c se encontró entre los 92.23 y 92.54 K. Para las muestras con 6.5% de Ag la variación se halló entre 92.3 y 92.6 K. Estas variaciones para ambas concentraciones de Ag se pueden considerar muy pequeñas, lo cual muestra un comportamiento casi constante de la T_c con el incremento de la dosis de irradiación (fig. 26).

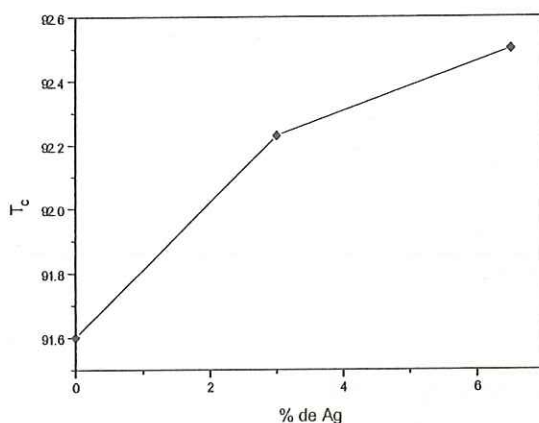


Figura 25. T_c vs porcentaje de Ag en las muestras no irradiadas.

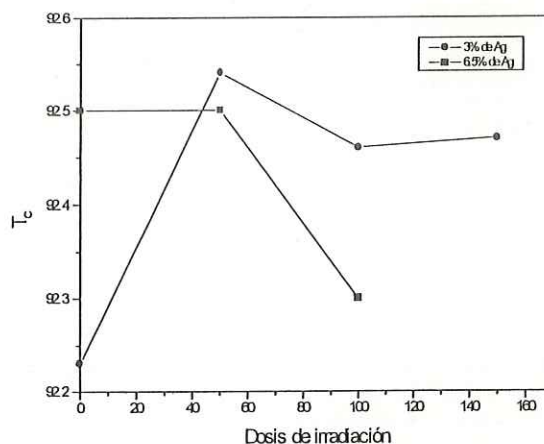


Figura 26. T_c vs dosis de irradiación de las muestras con 3 y 6.5% de Ag.

La temperatura correspondiente a la resistencia cero, T_0 , mostró un incremento de 1.65 K en comparación con la muestra de 1-2-3 sin Ag y no irradiada, con la muestra con 6.5% de Ag e irradiada a 100 Mrad. Para las muestras con 3% de Ag, los valores de T_0 variaron de 88.7 a 91.83 K. En las muestras con 6.5% de Ag la variación se encontró entre los 89.23 y 91.85 K. En la figura 27, se observa que la T_0 se incrementa ligeramente conforme la dosis de irradiación aumenta en las muestras con 3 y 6.5% de Ag. Analizando por separado la T_0 de la muestra de 1-2-3 sin Ag, y las que contienen 3 y 6.5 % de Ag, todas sin irradiar, se puede notar que la T_0 se incrementa linealmente con el aumento en el contenido de Ag en el material (ver fig.28).

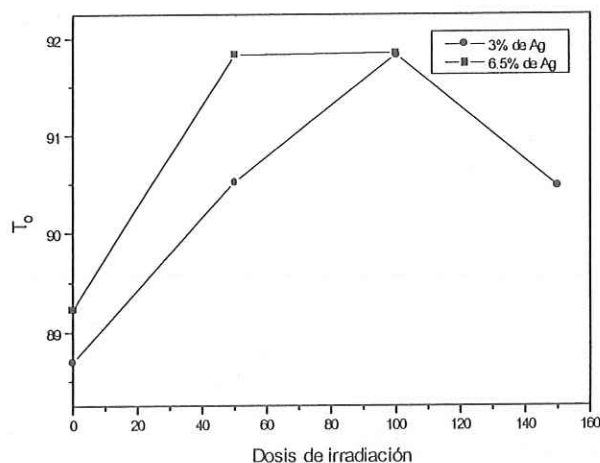


Figura 27. T_0 vs dosis de irradiación de las muestras con 3 y 6.5% de Ag.

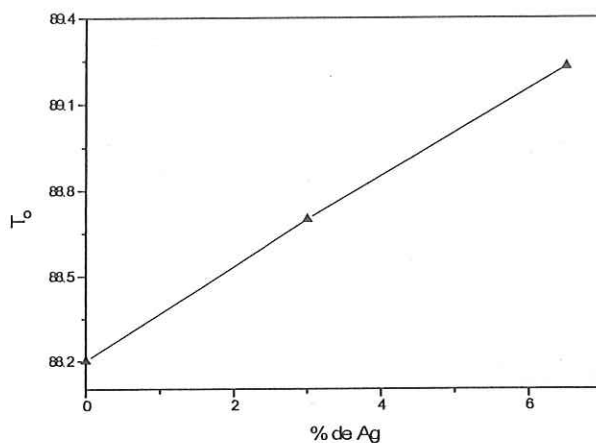


Figura 28. T_0 vs porcentaje de Ag en las muestras no irradiadas.

La resistencia de las muestras a temperatura ambiente (Tabla II), tuvo efectos poco significativos al adicionar Ag en las diferentes concentraciones y al irradiar con diferentes dosis. La figura 29, presenta el comportamiento de la diferencia $\Delta T_c = T_c - T_o$ de las muestras de 1-2-3 con 3 y 6.5% de Ag e irradiadas a 0, 50, 100 y 150 Mrad. Se observan comportamientos similares para ambas concentraciones según la dosis de irradiación.

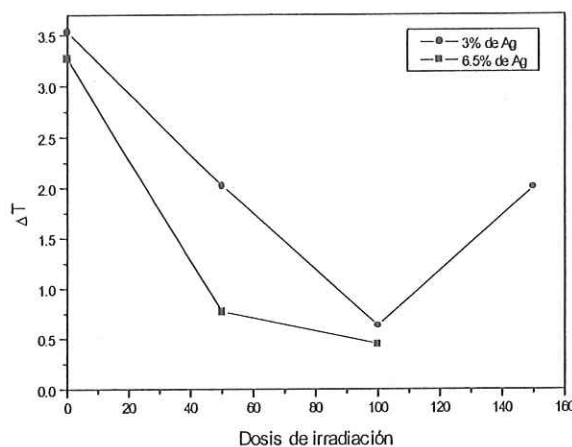


Figura 29. ΔT vs dosis de irradiación de las muestras con 3 y 6.5% de Ag.

Los análisis realizados mediante difracción de rayos X para las muestras de 1-2-3 sin Ag se presentan en la figura 18. En el difractograma de la muestra sin irradiar se señalan los picos principales de la fase de 1-2-3. Observando los difractogramas de las muestras sin Ag se puede notar que la irradiación produce cambios en la forma y tamaño de los picos de la fase 1-2-3. Algunos otros picos, de óxidos muy probablemente, desaparecieron. Esto se debe a que la irradiación cambia la estructura cristalina del material creando defectos en él. Los difractogramas de las muestras con 3 y 6.5% de Ag se presentan en las figuras 19 y 20. En estas figuras se observa que al aumentar la dosis de irradiación, los picos de la fase de 1-2-3 disminuyen su tamaño considerablemente. La plata en las muestras de ambas concentraciones, 3 y 6.5%, se encontró en la forma de Ag_2O . Esto se confirmó con análisis realizados por medio de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS).

Los daños causados por la irradiación en la microestructura del material, fueron determinados con la ayuda de la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 21 presenta las fotografías obtenidas con un microscopio óptico de las muestras de 1-2-3 no irradiada e irradiadas a 50, 100 y 150 Mrad respectivamente. En la

figura 21, a) se observa que la muestra de 1-2-3 sin irradiar contiene granos de gran tamaño y bordes bien definidos de material superconductor. Se pueden observar también granos de color oscuro correspondientes a óxidos o bien a otras fases no superconductoras que se producen en el proceso de sinterizado. En la fig. 21, b) se muestra al material de 1-2-3 irradiado a 50 Mrad. Se puede distinguir una fragmentación de los granos, ya que son de menor tamaño que los de la muestra no irradiada. Además, se puede apreciar que los bordes de los granos están redondeados. La cantidad de imperfecciones en el material, como es el caso de los huecos, se incrementó. En las figuras 21, c) y d), se presentan las fotografías de las muestras de 1-2-3 irradiadas a 100 y 150 Mrad respectivamente. Se puede apreciar cómo la fragmentación de los granos de material aumenta conforme se incrementa la dosis de irradiación, obteniéndose a la vez granos con bordes más redondeados. En la figura 22 se presentan las fotografías de microscopía óptica de las muestras de 1-2-3 con 6.5% de Ag, no irradiada e irradiadas a 50 y 100 Mrad. En la muestra de 1-2-3 con 6.5% de Ag (fig.22, a), se observa a los granos más alargados y una menor cantidad de porosidades en referencia a la muestra que no contiene Ag. Esto es a causa de que la Ag promueve el crecimiento de los granos y rellena los huecos que existen en el material. En la muestras irradiadas (fig.22, b y c), se puede apreciar que los granos tienen un menor tamaño y presentan sus bordes redondeados de forma similar a las muestras irradiadas sin Ag.

Los cambios microestructurales se corroboraron con las micrografías de barrido (SEM). La micrografías de las muestras de 1-2-3 sin Ag no irradiada e irradiadas a 50 y 150 Mrad, se presentan en la figura 23. Observando las diferencias entre el tamaño de grano de la muestra no irradiada con las muestras irradiadas, se puede notar que a mayor dosis de irradiación, mayor es la fragmentación de los granos, como se pudo apreciar en la microscopía óptica. También se encuentra un aumento en las regiones amorfas y porosidades en el material, ésto debido a la irradiación. La figura 24 contiene las micrografías de las muestras de 1-2-3 con 6.5% de Ag no irradiada e irradiadas a 50 y 150 Mrad. De la fig.24, a) se observa que el tamaño de los granos de 1-2-3, es mayor que los de la muestra sin Ag. También se aprecian cúmulos de Ag relleno los huecos de material y entre las fronteras de granos. En las muestras irradiadas (fig. 24, b y c), al igual que la microscopía óptica, se observa la fragmentación de los granos, los bordes redondeados y el incremento de regiones amorfas según se incrementa la dosis de irradiación. Comparando

las muestras de 1-2-3 sin Ag con las que sí la contienen, notamos que las muestras con Ag tienen una mejor estructura cristalina aún después de la irradiación, cosa que no sucede con las muestras sin Ag.

VI. CONCLUSIONES

El hecho de agregar plata como Ag_2O_2 al sistema de YBCO e incorporarla por medio de disolución química, nos proporcionó un superconductor de tamaño de grano relativamente grande ($40 \times 15 \mu\text{m}^2$). Lo que nos permite afirmar que la plata promueve una mayor conectividad entre ellos.

A partir de los resultados resumidos en la tabla II, es posible observar un aumento de 0.7 K en la temperatura crítica T_c para la muestra de YBCO/6.5% Ag con respecto a la YBCO. En cuanto a las muestras irradiadas, se observa una T_c de 92.5 K para la muestra no irradiada mientras que para YBCO/6.5% Ag irradiado a 100 Mrad es de 92.3 K, lo cual representa una variación de 0.2 K.

La temperatura correspondiente a la resistencia cero (T_0) aumentó 3.65 K al comparar la muestra de YBCO con la muestra YBCO/6.5% Ag irradiada a 100 Mrad.

De la tabla II se puede observar que ΔT_c es del orden de 10^{-1} , lo cual es una variación muy pequeña y de acuerdo a la teoría BCS se atribuye a un cambio en la concentración de portadores en el nivel de Fermi del orden de $\Delta N_F \sim 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$, bajo la consideración de que en la irradiación empleada, la constante de acoplamiento electrón-fonón λ es constante, lo cual se puede atribuir a la movilidad del oxígeno en el plano O(4)-O(5).

Los resultados de difracción de rayos X y XPS mostraron que la plata se encuentra asociada al oxígeno como Ag_2O . A diferencia de otros estudios no se encontró plata en estado metálico.

Los estudios realizados mediante espectroscopía óptica y de barrido (SEM) mostraron cambios microestructurales significativos debido a que la irradiación promueve el crecimiento de regiones amorfas y el rompimiento de los cristales de YBCO, los cuales finalmente poseen formas de aristas redondeadas.

BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Adem, E., L. Martínez, J. Rickards, E. Orozco, J. Fuentes-Maya, J.L. Albarrán, A. Mendoza, E. Carrillo, L. Cota, J. Reyes-Gasga, J.L. Boldú, R. Pérez, J. G. Pérez-Ramírez y José Yacamán. 1988. "The effect of electron irradiation in high- T_c oxide superconductors". *J. Mater. Res.* 3 (5) 807-810.
- ❖ Beiser, A. 1988. "Concepts of modern physics". McGraw Hill. Segunda edición. 57-60 pp.
- ❖ Chu, C.W. , P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, y Y.Q. Wang. 1987. *Phys. Rev. Lett.* 58: 405-407.
- ❖ Cyrot, Michael y Davor Pavuna. 1992. "Introduction to superconductivity and high- T_c materials". World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapur. 4-8 pp.
- ❖ Galván D.H., M. Avalos-Borja, M.H. Farías, L. Cota-Araiza, J. Cruz-Reyes, E.A. Early, G. Nieva, M. De Andrade, M.B. Maple. 1994. "Effect of silver in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ samples". *J. Mater. Sci.* 29: 2713-2718.
- ❖ Goodhew, P.J. y Humphreys, F.J. 1988. "Electron Microscopy and analysis". Taylor & Francis. Segunda edición, Londres. 232 pp.
- ❖ Kao, Y.H., Y.D. Yao, L.Y. Jang, F. Xu, A. Krol, L.W. Song y C.J. Sher. 1990. "Effects of silver doping in the high- T_c superconductor system Y-Ba-Cu-O". *J. Appl. Phys.* 67 (1) 363-361.
- ❖ Kato, T. M. Watanabe, Y. Kazumata, H. Naramoto, T. Iwata, Y. Ikeda, H. Maecawa y T. Nakamura. 1988. "Radiation effect of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ irradiated by γ -rays and 14 MeV neutrons". *Japanese Journal of Applied Physics.* 27 (11) L2097-L2099.

- ❖ Rangel, R., D.H. Galván, E. Adem, P. Bartolo-Pérez y M.B. Maple. 1998. "Microestructural study of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$ samples irradiated with ^{60}Co gamma rays at high doses". Supercond. Sci. Technol. **11**, 550.
- ❖ Tomashpol'skii, Tu.Ya., N.V.Sadovskaya, C. Díaz-Guerra, J. Piqueras y C. Opagiste. 1997. "Structural and composition changes in superconducting ceramics locally irradiated by electrons". Phys. Solid State **39** (3) 392-396.
- ❖ Vanderah, T.A.. 1991. "Chemistry of superconductor materials". Noyes Publications. Primera edición, New Jersey. 627-632 pp.
- ❖ Vidali, G. 1993. "Superconductivity: the next revolution?". Cambridge University Press. Primera edición, Cambridge. 132-140 pp.